



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

**Vytautas Kavaliūnas**

**PRIEMAIŠŲ ĮTAKA TITANO DIOKSIDO PLONŲ SLUOKSNIŲ  
FOTOKATALITINĖMS SAVYBĖMS**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Prof. dr. Giedrius Laukaitis

**KAUNAS, 2017**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**MATEMATIKOS IR GAMŪS MOKSLŲ FAKULTETAS**

**PRIEMAIŠŲ ĮTAKA TITANO DIOKSIDO PLONŲ SLUOKSNIŲ  
FOTOKATALITINĖMS SAVYBĖMS**

Baigiamasis magistro projektas  
Medžiagų mokslas (kodas 621J50005)

**Vadovas**

(parašas) Prof. dr. Giedrius Laukaitis  
(data)

**Recenzentas**

(parašas) Prof. habil. dr. Arvidas Galdikas  
(data)

**Projektą atliko**

(parašas) Vytautas Kavaliūnas  
(data)

**KAUNAS, 2017**



## KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

(Fakultetas)

Vytautas Kavaliūnas

(Studento vardas, pavardė)

Medžiagų mokslas (kodas: 621J50005)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Baigiamojo projekto pavadinimas“

### AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 17 m. Gegužės mėn. 29 d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Vytauto Kavaliūno**, baigiamasis projektas tema „Priemaišų įtaka titano dioksido plonų sluoksnių fotokatalitinėms savybėms“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

## TURINYS

Santrumpos ir žymėjimas .....	5
Paveikslėlių sąrašas .....	7
Lentelių sąrašas.....	8
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga.....	12
1.1. Fotokatalizės proceso kinetika ir termodinamika .....	13
1.2. Titano dioksidas .....	22
1.3. Magnio įtaka TiO <sub>2</sub> fotokatalitinėms savybėms.....	24
1.4. Vario įtaka TiO <sub>2</sub> fotokatalitinėms savybėms .....	26
1.5. Nikelio įtaka TiO <sub>2</sub> fotokatalitinėms savybėms .....	30
2. Tyrimo metodai.....	33
2.1. Magnetroninis dulkinimas „PVD 75“ .....	34
2.2. Elektronų dispersijos spektroskopija „Bruker X Flash Quad 5040“ .....	35
2.3. Organinės anglies tirpale tyrimai „Shimadzu TOC-L“.....	36
2.4. Rentgeno spindulių difrakcija „Bruker D8 Advance“ .....	37
2.5. Skenuojanti elektroninė mikroskopija .....	38
2.6. Fotokatalitinių savybių tyrimo stendas .....	39
3. Darbo rezultatai ir jų aptarimas.....	41
Išvados .....	50
Padėka.....	51
Literatūra.....	52
Priedai .....	55

## SANTRUMPOS IR ŽYMĖJIMAS

- A – eksponentinis faktorius nusakantis reakcijos pobūdį
- Ag – sidabras
- Ar – argonas
- Au – auksas
- C – tirpalo koncentracija bet kuriuo laiko momentu (mg/l)
- $C(t)$  – reagentų, kurie adsorbuojasi puslaidininkio paviršiuje, koncentracija laike t
- $C_0$  – pradinė skaidomo tirpalo koncentracija
- $C_2H_2O_4$  – Oksalo rūgštis
- CB – laidumo juosta
- CdSe – kadmio selenidas
- $CO_2$  – anglies dioksidas
- Cr – chromas
- Cu – varis
- CuO – vario oksidas
- DC – tiesioginės srovės įtampos šaltinis
- $E=ch/\lambda=hv$  – fotono energija ( $h$  – planko konstanta ( $4,14 \cdot 10^{-15}$  eVs) ,  $v$  – šviesos bangos dažnis,  $c$  – šviesos greitis,  $\lambda$  – šviesos bangos ilgis)
- $E_{CB}^0$  – laidumo juostos elektronų Fermi lygmuo
- $E_a$  – aktyvacijos energija
- $E_{cb}$  – laidumo juostos energetinis lygmuo
- EDS – elektronų dispersijos spektroskopija
- $E_F$  – Fermi lygmens energija
- $E_f$  – galutinė energija
- $E_g$  – draustinės juostos plotis
- $E_i$  – inicijavimo energija
- EtOH:H<sub>2</sub>O – etanolio vandeninis tirpalas
- eV – elektronvoltai
- $E_{vb}$  – valentinės juostos energetinis lygmuo
- $E_{O_2/H_2O}$  – deguonies potencialas
- $e_{MeO_x}^-$  – laisvas neigiamas krūvininkas (elektronas)
- $E_{H_2/H_2O}$  – vandenilio potencialas
- $h_{MeO_x}^+$  – laisvasis teigiamas krūvininkas (skylė)
- Fe – geležis
- $F_n$  – neigiamų krūvininkų kvazi-Fermi lygmuo
- $F_p$  – teigiamų krūvininkų kvazi-Fermi lygmuo
- GaP – galio fosfatas
- $G_{tamsoje}$  ir  $G_{šviesoje}$  – Gibso energija tamsoje ir šviesoje.
- H – atstumas tarp laikiklio ir lempos
- H<sub>2</sub>O – vanduo

$H_2O_2$  – vandenilio peroksidas  
HB – indo aukštis  
HS – laikiklio aukštis  
HT – tirpalo aukštis  
 $k$  – banginis vektorius  
 $K$  – pusiausvyrosi adsorbcijos konstanta  
 $k$  – reakcijos greičio konstanta  
 $K_{ET}^0$  – varomosios jėgos greičio konstanta  
 $K_{an}$  – adsorbcijos/desorbcijos pusiausvyros konstanta  
 $k_{app}$  – menama greičio konstanta (mg/l·min)  
 $k_B$  – Bolcmano konstanta  
 $K_{e,in}$  – elektronų judėjimo, iš organinio junginio į puslaidininkį, greitis  
 $k_{IT}^e$  – elektronų tarp sluoksninio perėjimo greičio konstanta  
 $K_{et}$  – elektronų pernašos greitis  
 $k_{IT}$  – tarp sluoksninio perėjimo greičio konstanta  
 $k_{obs}$  – greičio konstanta  
 $k_r$  - reakcijos greičio konstanta esant maksimaliai adsorbcijai  
 $K_\alpha$  –  $\alpha$  dalelių spinduliavimas  
 $K_\beta$  –  $\beta$  dalelių spinduliavimas  
 $MeO_x$  – metalo oksidas  
Mg – magnis  
 $n, p$  – krūvininkų koncentracijos  
 $n_0$  ir  $p_0$  – šilumos inicijuotų elektronų ir skylių koncentracija  
 $N_{cb}$  ir  $N_{vb}$  – efektyvusis laidumo ir valentinės juostos tankis  
Ni – nikelis  
OH – hidroksidas  
Pd – paladis  
pDC – impulsinės srovės įtampos šaltinis  
Pt – platina  
PVD – fizikinis garų nusodinimas  
 $Q$  – aktyvacijos energija  
 $r$  – reakcijos greitis priklausantis nuo laiko (mg/l·min)  
 $R$  – suminis  $TiO_2$  dalelių ir elektronų akseptorių skersmuo  
 $R$  – universalioji dujų konstanta  
RF – radijo dažnio įtampos šaltinis  
SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija  
 $T$  – absoliutinė temperatūra  
 $t$  - laikas  
 $TiO_2$  – titano dioksidas  
TOC – bendro anglies kiekio tirpale nustatymas  
UV – ultravioletinė spinduliuotė  
 $v_0$  – prieš eksponentinis faktorius

VB – valentinė juosta  
 VIS – regimosios šviesos spinduliuotė  
 $WO_3$  – volframo trioksidas  
 wt% - procentiniai masės vienetai  
 XRD – rentgeno spindulių difrakcijos spektroskopija  
 Zn – cinkas  
 ZnS – cinko sulfidas  
 $ZrO_2$  – cirkonio dioksidas  
 $\alpha$  – krūvininkų perėjimo koeficientas  
 $\Delta E$  – entropijos vidinės energijos pokytis  
 $\Delta G$  – Gibso energijos pokytis  
 $\Delta k$  – banginio vektoriaus poslinkis  
 $\Delta S$  – entropijos pokytis  
 $\theta$  – kampas

## PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Sužadintų elektronų kelias iš valentinės juostos į laidumo juostą, esant tiesioginei draustinei juostai (kairėje) ir netiesioginiai draustinei juostai (dešinėje).....	12
1.1.1 pav. Fotokatalizės mechanizmo schema. Elektronų ir skylių generavimas fotonais, bei jų rekombinacija. Elektronai ir skylės gali būti panaudoti vandens molekulėms skaidyti. ....	13
1.1.2 pav. Skirtingų medžiagų draustinės juostos plotis ir vandenilio bei deguonies potencialai (11).....	14
1.1.3 pav. Laisvoji Gibso energija puslaidininkuose: tamsoje ( $G_{\text{tamsoje}}$ ) ir šviesoje ( $G_{\text{šviesoje}}$ ) (A). Pastovus elektronų sužadinimas fotonais, bei krūvininkų rekombinacija (B) (11) .....	17
1.1.4 pav. Metanolio fotokatalitinės oksidacijos termodinaminės varomosios jėgos diagrama (11). ....	19
1.1.5 pav. Fermi lygmeniui įtaką darantys veiksniai, bei šių veiksnių tarpusavio sąryšis. ....	21
1.2.1 pav. $TiO_2$ rutilo, anatazo ir brukito kristalinės gardelės (21) .....	22
1.2.2 pav. $TiO_2$ draustinės juostos plotis. Vandenilio ir deguonies potencialų skirtumas nuo $TiO_2$ valentinės ir laidumo juostų (24). ....	23
1.3.1 pav. Metiloranžo vandeninio tirpalo skilimas bėgant laikui priklausomai nuo Mg priemaišų koncentracijos $TiO_2$ dangoje (26). ....	24
1.3.2 pav. Metiloranžo vandeninio tirpalo skilimas bėgant laikui, priklausomai nuo tirpalo koncentracijos. Naudojamas fotokatalizatorius – 1% Mg/ $TiO_2$ (26). ....	26
1.4.1 pav. Elektronų sužadinimo, krūvininkų rekombinacijos bei deguonies redukcijos proceso eiga, kai yra grynas $TiO_2$ (kairėje) ir $TiO_2$ turintis Cu priemaišų (27). ....	27
1.4.2 pav. Likutinis anglies kiekis 4-CP tirpale, naudojant $TiO_2$ kaip fotokatalizatorių turintį Cu-, Pt- ir Fe-priemaišų. Tirpalo skilimas deguonies aplinkoje (a) ir argono dujų aplinkoje (b) (27).....	27
1.4.3 pav. Išsiskyrusio vandenilio kiekio iš metanolio vandeninio tirpalo priklausomybė nuo Cu priemaišų koncentracijos $TiO_2$ dangoje. Bandiniai buvo laikomi 3h po UV spinduliuotės (28). ....	28
1.4.4 pav. Vandenilio gavybos iš metanolio tirpalo fotokatalizės proceso metu priklausomybė nuo kalcinavimo temperatūros (28). ....	28
1.4.5 pav. Organinio tirpalo skaidymo efektyvumo, priklausomybė nuo procese naudojamos spinduliuotės. Iš kairės į dešinę: natūrali saulės spinduliuotė, VIS spinduliuotė, UV spinduliuotė (34). ....	29

1.5.1 pav. Vandenilio išsiskyrimo, iš 80% koncentracijos etanolio vandeninio tirpalo, greičio priklausomybė nuo Au ir Ni priemaišų, bei Ni priemaišų kiekio TiO <sub>2</sub> dangoje po UV spinduliuote (37). .....	30
1.5.2 pav. Vandenilio išsiskyrimo greitis priklausomai nuo Ni priemaišų koncentracijos TiO <sub>2</sub> dangoje, kai etanolio koncentracija yra 10% (EtOH:H <sub>2</sub> O) ir 80% (EtOH:H <sub>2</sub> O) (37). .....	31
2.1.1 pav. Kurt J. Lesker PVD 75 sistema (kairėje) ir vakuuminė kamera su katodais (dešinėje).....	35
2.3.1 pav. TOC įrenginio schema (42).....	36
2.4.1 pav. Rentgeno spindulių difraktometro principinė schema. ....	38
2.5.1 pav. Skenuojančio elektroninio mikroskopo principinė schema. ....	38
2.6.1 pav. Fotokatalitinių savybių tyrimo stendo principinė schema. ....	40
3.1 pav. Mg/TiO <sub>2</sub> XRD spektras kintant Mg priemaišų koncentracijai TiO <sub>2</sub> dangoje. CM1 – 1%; CM2 – 4,1%; CM4 – 14,1%; CM5 – 17,5%; CM16 – 0,9%. ....	41
3.2 pav. Cu/TiO <sub>2</sub> XRD spektras kintant Cu priemaišų koncentracijai TiO <sub>2</sub> dangoje. CM6 – 21%; CM7 – 13,5%; CM8 – 8,4%; CM9 – 4,5%; CM10 – 3,4%; CM2:4 – 0,6%; CM2:8 – 0,3%.....	42
3.3 pav. Cu/TiO <sub>2</sub> XRD spektras kintant Cu priemaišų koncentracijai TiO <sub>2</sub> dangoje. CM11 – 3,6%; CM12 – 1,4%; CM13 – 11,6%; CM14 – 17,9%; CM15 – 20,2%; CM17 – 0,5%. ....	43
3.4 pav. Likutinis organinės anglies kiekio pokytis laike, priklausomai nuo Mg priemaišų kiekio TiO <sub>2</sub> dangoje. CM1 – 1%; CM2 – 4,1%; CM4 – 14,1%; CM5 – 17,5%; CM16 – 0,9%. ....	43
3.5 pav. Kinetinės Mg/TiO <sub>2</sub> kreivės, priklausomai nuo Mg priemaišų koncentracijos TiO <sub>2</sub> dangoje. CM1 – 1%; CM2 – 4,1%; CM4 – 14,1%; CM5 – 17,5%; CM16 – 0,9%. ....	44
3.6 pav. Likutinis organinės anglies kiekio pokytis laike, priklausomai nuo Cu priemaišų kiekio TiO <sub>2</sub> dangoje. CM6 – 21%; CM7 – 13,5%; CM8 – 8,4%; CM9 – 4,5%; CM10 – 3,4%; CM2:4 – 0,6%; CM2:8 – 0,3%. ....	45
3.7 pav. Kinetinės Cu/TiO <sub>2</sub> kreivės, priklausomai nuo Cu priemaišų koncentracijos TiO <sub>2</sub> dangoje. CM6 – 21%; CM7 – 13,5%; CM8 – 8,4%; CM9 – 4,5%; CM10 – 3,4%; CM2:4 – 0,6%; CM2:8 – 0,3%. ....	45
3.8 pav. Likutinis organinės anglies kiekio pokytis laike, priklausomai nuo Ni priemaišų kiekio TiO <sub>2</sub> dangoje. CM11 – 3,6%; CM12 – 1,4%; CM13 – 11,6%; CM14 – 17,9%; CM15 – 20,2%; CM17 – 0,5%.....	46
3.9 pav. Kinetinės Ni/TiO <sub>2</sub> kreivės, priklausomai nuo Ni priemaišų koncentracijos TiO <sub>2</sub> dangoje. CM11 – 3,6%; CM12 – 1,4%; CM13 – 11,6%; CM14 – 17,9%; CM15 – 20,2%; CM17 – 0,5%.....	46
3.10 pav. Kietasis tirpalas (kairėje). Priemaišų (žalia) išsibarstymas TiO <sub>2</sub> (raudona) struktūroje. Deguonies adsorbcija TiO <sub>2</sub> paviršiuje (dešinėje). ....	47
3.11 pav. Cu/TiO <sub>2</sub> elementinės sudėtis ir elementų pasiskirstymas dangoje prieš fotokatalitinių savybių tyrimą....	48
3.12 pav. Cu/TiO <sub>2</sub> elementinės sudėtis ir elementų pasiskirstymas dangoje po fotokatalitinių savybių tyrimo..	48
3.13 pav. CM2:4 paviršiaus nuotrauka atliktos su SEM. Prieš fotokatalitinių savybių tyrimą (kairėje) ir po tyrimo (dešinėje).....	49

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

Lentelė 1. Tiriamųjų bandinių žymėjimas, koncentracijos ir $k_{app}$ koeficientas. ....	33
Lentelė 2. Fotokatalizės tyrimų ir tyrimų stendo parametrai. ....	40



Kavaliūnas, Vytautas. Priemaišų įtaka titano dioksido plonų sluoksnių fotokatalitinėms savybėms. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. Giedrius Laukaitis; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Technologijų mokslai, medžiagų inžinerija (08 T)

Reikšminiai žodžiai:  $\text{TiO}_2$ , fotokatalizė,  $\text{TiO}_2$  plonos dangos, Mg-, Cu-, Ni- priemaišų turintis  $\text{TiO}_2$ , fotokatalizės proceso efektyvumas.

Kaunas, 2017, 56 p.

## **SANTRAUKA**

Titano dioksidas ( $\text{TiO}_2$ ) yra tyrinėjamas daugelį metų įvairiose panaudojimo srityse.  $\text{TiO}_2$  yra baltos spalvos, kietos fizikinės būsenos, neorganinė medžiaga, pasižyminti unikaliomis dielektrinėmis bei optinėmis savybėmis. Šios medžiagos savybės galima kontroliuoti keičiant kristalinę struktūrą, dalelių dydį, paviršiaus plotą, porišumą, nusodinimo technologiją bei įterpiant priemaišų, dėl to  $\text{TiO}_2$  panaudojimas apima daugelį sričių, kelios iš jų: ličio jonų baterijos, savaiminio valymo dangos, vandens filtracijai ar fotokatalizės procesuose. Nors daugelis kitų puslaidininkinių medžiagų pasižymi panašiomis savybėmis kaip  $\text{TiO}_2$ , tačiau tai yra ekonomiškesnė ir ekologiškesnė medžiaga.  $\text{TiO}_2$  pasižymi greita krūvininkų generacija apšvietus jį UV spinduliuote ar regimosios šviesos diapazone.  $\text{TiO}_2$  draustinės juostos plotis yra ~3,2 eV, jo laidumo juostos minimumas yra panašus vandenilio potencialui, o valentinės juostos maksimumas yra 1,6 eV žemiau nei deguonies potencialas. Dėl šios priežasties  $\text{TiO}_2$  pasižymi geromis fotokatalitinėmis savybėmis tik UV srityje, o tai sudaro tik ~5% šviesos pasiekiančios žemės paviršių.  $\text{TiO}_2$  savybės gali būti lengvai keičiamos į jį įterpiant kitų metalų jonų ar polimerų. Svarbiausias parametras fotokatalizės procese yra medžiagos laidumas, o svarbiausias parametras fotokatalizatoriui yra lėta krūvininkų rekombinacija.  $\text{TiO}_2$  savybės gali būti koreguojamos įterpiant priemaišų. Metalų jonai ar polimerai atlieka antrinį vaidmenį fotokatalizės procese kaip krūvininkų generatoriai bei, parinkus atitinkamas priemaišas, galima padidinti  $\text{TiO}_2$  šviesos absorbciją regimosios šviesos diapazone.

Pagrindinis šio darbo tikslas yra rasti optimalias Mg-, Cu-, Ni- koncentracijas  $\text{TiO}_2$  dangoje, naudojant magnetroninį dulkinimą, bei ištirti šių dangų fotokatalitines savybes skaidant oksalo rūgšties vandeninį tirpalą. Magnetroninis dulkinimas yra vienas iš priimtinausių būdų formuoti dangoms, tačiau ganėtinai sudėtinga reguliuoti priemaišų kiekį  $\text{TiO}_2$  dangose. XRD, TOC, SEM, EDS tyrimai buvo naudojami surandant optimalias sąlygas ir tiriant fotokatalitines savybes.

Atlikus tyrimai nustatytos optimalios priemaišų koncentracijos bei fotokatalizės greičio konstantos kiekvienam bandiniui atskirai. Didėjant ar mažėjant priemaišų koncentracijai, mažėja fotokatalitinis efektyvumas. Atlikti XRD, SEM ir EDS tyrimai rodo, kad mažėjant priemaišų koncentracijai  $\text{TiO}_2$  dangoje, mažėja sistemos stabilumas, tačiau padidėja paviršiaus aktyvumas.

Kavaliūnas, Vytautas. Photocatalytic properties of doped titanium dioxide thin films. Master's thesis in Materials Science / supervisor prof. Giedrius Laukaitis. The Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Technology sciences, materials engineer.

Key words: TiO<sub>2</sub>, photocatalysis, doped TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> thin films, Mg-, Cu-, Ni- doped TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency.

Kaunas, 2017, 56 p.

### **SUMMARY**

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has been studied for many years in a vast range of applications. TiO<sub>2</sub> is white solid inorganic substance with unique dielectric and optical properties and is considered as not hazardous material and could be modified depending on requirements for specific applications. Nevertheless, TiO<sub>2</sub> manufacturing is cheaper than materials with similar properties. TiO<sub>2</sub> has great potential in energy and environmental researches, such as lithium ion batteries, self-cleaning coatings, water purification or as a photocatalyst. TiO<sub>2</sub> shows tremendous exciton producing under visible and UV radiation. TiO<sub>2</sub> bandgap is ~3,2 eV, its conduction band minimum (CBM) is almost as same as hydrogen potential, while valence band maximum (VBM) is slightly lower ~ 1,6 eV than oxygen potential. Seeing that VBM is low, light absorbance of TiO<sub>2</sub> is restricted to 5% of all visible light radiation. That means that only UV radiation can cause the photocatalysis process effectively. This could be modified with other conductive materials such as metals or polymers. The main thing in photocatalysis process is conductivity of material and low recombination of excitons is the main parameter for material. TiO<sub>2</sub> shows relatively fast recombination of excitons and low light absorbance but this could be controlled with other materials. Metal ions or polymers plays the second role in photocatalysis as generators of excitons or as photosensitizers, raising light absorbance under visible light.

The aim of this research is finding optimal concentration of Cu-, Ni-, Mg- in TiO<sub>2</sub> thin films using physical vapor deposition for separation of oxalic acid molecules under UV light. Magnetron sputtering is one of the most acceptable method for TiO<sub>2</sub> thin films deposition, but the method is quite complicated to make m-doped TiO<sub>2</sub> thin films. The DC, pulsed DC and RF magnetron sputtering technology, XRD, TOC and SEM analysis methods were used to analyze and calibrate photocatalysis efficiency.

The results of photocatalysis shows optimal concentration of dopants apparent rate constant for different samples. Higher or lower concentration of dopants reduce photocatalytic efficiency. XRD, SEM and EDS analysis shows that reducing concentration of dopant in TiO<sub>2</sub> reduces the stability of system, but raises the activity of surface area.

## IVADAS

Titano dioksidas ( $\text{TiO}_2$ ) yra tyrinėjamas daugelį metų įvairiose panaudojimo srityse.  $\text{TiO}_2$  yra baltos spalvos, kietos fizikinės būsenos, neorganinė medžiaga, pasižyminti unikaliomis dielektrinėmis bei optinėmis savybėmis. Šios medžiagos savybes galima kontroliuoti keičiant kristalinę struktūrą, dalelių dydį, paviršiaus plotą, porišumą, nusodinimo technologiją bei įterpiant priemaišų, dėl to  $\text{TiO}_2$  panaudojimas apima daugelį sričių, kelios iš jų: ličio jonų baterijos, savaiminio valymo dangos, vandens filtracijai ar fotokatalizės procesuose. Nors daugelis kitų puslaidininkių medžiagų pasižymi panašiomis savybėmis, tačiau  $\text{TiO}_2$  yra ekonomiškesnė ir ekologiškesnė medžiaga (1).

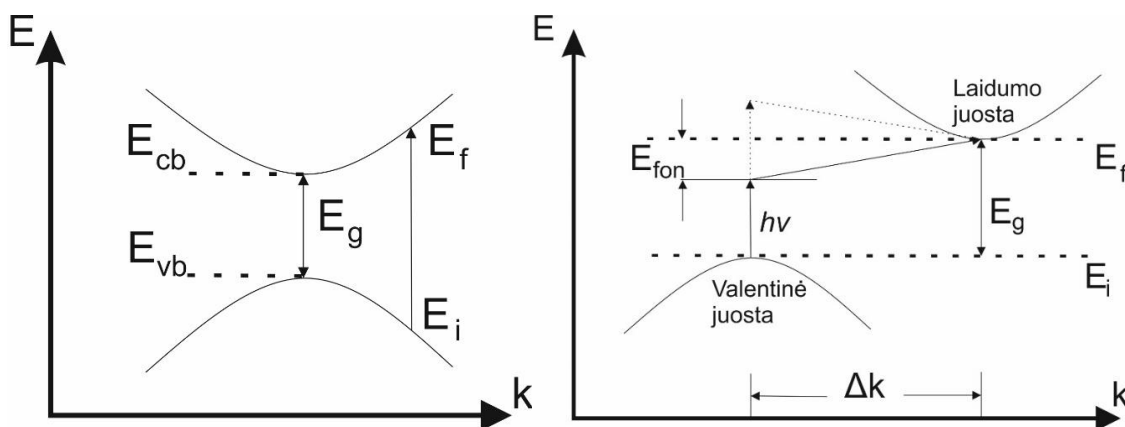
Fotokatalizės procesas yra pasirinktas kaip vienas efektyviausių būdų vandens valymui nuo toksinų, organinių tirpalų skaidymui, bakterijų šalinimui bei vandenilio gavybai iš vandens. Tai šviesos inicijuota cheminė reakcija, kurios metu fotonai, reaguodami su medžiagos atomų elektronais, suteikia jiems energijos peršokti iš valentinės juostos į laidumo juostą. Fotokatalizei, kurios metu iš vandens būtų išskiriamas vandenilis, reikalinga puslaidininkinė medžiaga.  $\text{TiO}_2$  dėl savo išskirtinių fizikinių bei cheminių savybių yra plačiai naudojamas fotokatalizės procesuose ir tyrimuose. Dažniausiai naudojamas nanokristalinis miltelių pavidalo  $\text{TiO}_2$ . Žinoma, kad norint pasiekti geriausias fotokatalitines savybes reikia didesnio paviršiaus ploto, todėl ir buvo renkama naudoti miltelius, tačiau susiduriama su problemomis, tokiomis kaip: antrinis katalizatoriaus panaudojimas, vandens išvalymas nuo  $\text{TiO}_2$  miltelių, fotokatalizės proceso kontrolė. Dėl šių priežasčių buvo pasirinkta  $\text{TiO}_2$  dengti ant kitų medžiagų, kurios būtų pasyvios  $\text{TiO}_2$  atžvilgiu. Taip pat tyrimuose aptinkama ir  $\text{TiO}_2$  membranų, plonų vamzdelių dengtų katalizatoriumi (1,2).

Šio darbo tikslas yra ištirti Mg-, Cu- ir Ni- priemaišų įtaką  $\text{TiO}_2$  fotokatalitinėms savybėms. Norint pasiekti šį tikslą reikia:

1. Atlikti literatūros analizę apie fotokatalizės procesą ir fotokatalizatorius.
2. Atlikti literatūros analizę apie priemaišų įtaką  $\text{TiO}_2$  kaip fotokatalitinėms savybėms.
3. Suformuoti Cu-, Ni-, Mg- priemaišų turinčias  $\text{TiO}_2$  dangas ant nerūdijančio plieno padėklų.
4. Ištirti gautų dangų fotokatalitines savybes, jas panardinus į organinę rūgštį ir apšvitinus UV spinduliuote.
5. Atlikti dangų paviršinę bei elementinę analizę prieš ir po fotokatalizės proceso.
6. Atlikti gautų rezultatų analizę bei suformuoti išvadas.

## 1. LITERATŪROS APŽVALGA

Fotokatalitiniai puslaidininkiai ištirtinėti ir naudojami įvairiose srityse: vandens skilimo reakcijose, norint išgauti vandenilio dujas, CO<sub>2</sub> redukcijos procesuose, vandens valymo technologijose ar kitų chemikalų sintezėje. Nepaisant to, kad yra daugybė puslaidininkių, tik keletas jų gali būti panaudoti praktiškai (2). Pagal draustinės juostos pobūdį, puslaidininkiai gali būti skirstomai į tiesioginius ir netiesioginius (žr. 1.1 pav.) Puslaidininkiuose, kurie turi tiesioginę draustinę juostą, sužadintas elektronas gali peršokti iš didžiausios energijos būsenos valentinės juostos į mažiausios energijos būsenos laidumo juostą. Puslaidininkiuose, kurie turi netiesioginę draustinę juostą, elektronui peršokti iš didžiausios energetinės būsenos valentinės juostos į mažiausios energetinės būsenos laidumo juostą nėra galimybės. Šiuo atveju yra reikalinga papildoma energija, kuri gaunama iš fononų, kad pakeisti sužadinto krūvininko kvaziimpulsą ( $\Delta k$  – kvaziimpulso pokytis). Pastarieji puslaidininkiai nėra praktiški ir plačiai taikomi fotokatalizės procesuose dėl reikalingos didelės elektronų sužadinimo energijos (3).

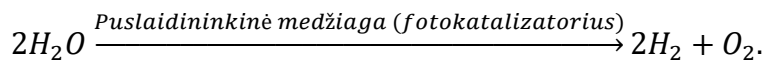


**2.1 pav.** Sužadintų elektronų kelias iš valentinės juostos į laidumo juostą, esant tiesioginei draustinei juostai (kairėje) ir netiesioginiai draustinei juostai (dešinėje). ( $E_{cb,vb}$  – laidumo ir valentinės juostos energetiniai lygmenys;  $E_g$  – draustinės juostos plotis;  $E_{f,i}$  – galutinė ir inicijavimo energijos;  $E_{fon}$  – fononų energija;  $k$  – banginis vektorius ( $\Delta k$  – jo pokytis);  $h\nu$  – fotono energija) (3)

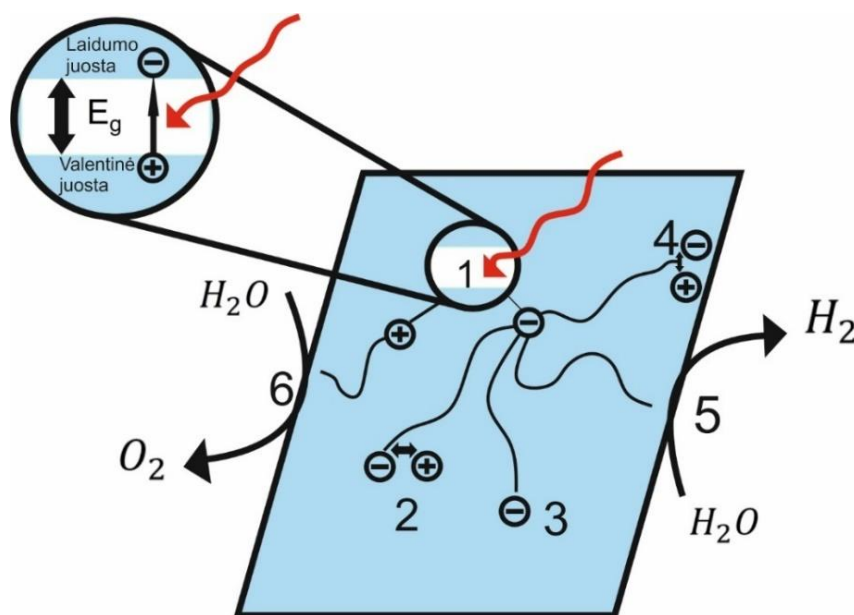
Puslaidininkiai, tokie kaip: ZrO<sub>2</sub>, ZnS, GaP, CdSe, WO<sub>3</sub> turi tiesioginę draustinę juostą, bei geras fotokatalitines savybes, tačiau ganėtinai didelis draustinės juostos plotis (>3,2 eV) ar vandenilio bei deguonies potencialų neatitikimas (žr. 1.1 skyriuje, 1.1.2 pav.) mažina jų fotokatalitinį efektyvumą bei panaudojimo galimybes (3). Galima teigti, kad draustinės juostos plotis, bei vandenilio ir deguonies potencialai diktuoja pirmines sąlygas puslaidininkiu, norint jį panaudoti kaip fotokatalizatorių vandenilio gavybai iš vandens. Norėdami plačiau išnagrinėti fotokatalizę, bei apibrėžti konkrečius veiksniai nuo kurių priklauso viso proceso eiga, reikia išnagrinėti jos pobūdį nuo pradžių.

## 1.1. Fotokatalizės proceso kinetika ir termodinamika

Fotokatalizė, tai cheminė reakcija inicijuojama naudojant šviesą (fotonų energiją). Katalizė, tai procesas kuomet cheminės reakcijos yra paspartinamos katalizatoriaus medžiaga, kuri tiesiogiai jose nedalyvauja. Katalizatorius, sumažindamas aktyvacijos energiją, paspartina cheminės reakcijos procesą.



Fotokatalizė ir katalizė skiriasi tik tuo, kad pirmuoju atveju cheminių reakcijų sužadinimui reikalingi fotonai (saulės energija), kitu atveju iniciatoriai yra pačios medžiagos, o katalizatorius tik paspartina procesą. Fotokatalizė gamtoje aptinkama kaip natūralus procesas, kuomet augaluose esantis chlorofilas „sugaudamas“ fotonus, augaluose esantį vandenį ir iš aplinkos gautą anglies dvideginį paverčia deguonimi ir gliukoze. Šiuo atveju augalai atlieka oro filtro vaidmenį. Dirbtinės fotokatalizės metu, kurioje vietoj augalo naudojamas  $TiO_2$ , procesas panašus, tik šiuo atveju išskiriami produktai yra deguonis ir vandenilis (4).



**1.1.1 pav.** Fotokatalizės mechanizmo schema. Elektronų ir skylių generavimas fotonais, bei jų rekombinacija. Elektronai ir skylės gali būti panaudoti vandens molekulėms skaidyti. (1 – fotoefektas; 2,4 – rekombinacija; 3 – laisvasis krūvininkas; 4 – redukcijos reakcija; 5 – oksidacijos reakcija)

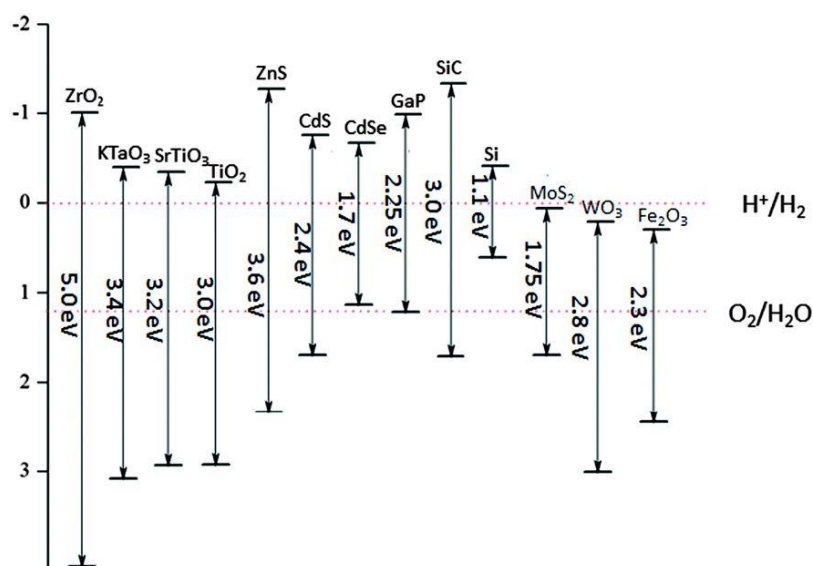
Schemoje (žr. 1.1.1 pav.) pateiktas fotokatalizės mechanizmas. Fotokatalizės metu fotono energija sužadintas elektronas, peršoka iš valentinės juostos į laidumo juostą, po savęs palikdamas skylę. Šiuo atveju fotono energija turi būti didesnė už draustinės juostos plotį  $h\nu > E_g$ . Fotono energija yra atvirkščiai proporcinga šviesos bangos ilgiui  $E = ch/\lambda$ . Taigi didėjant bangos ilgiui, mažėja fotono energija ir atvirkščiai. Aptarkime procesus, vykstančius medžiagoje fotokatalizės metu:

1. Fotoefektas (1) – fotonai suteikia energijos valentinėje juostoje esantiems elektronams, taip juos sužadindami. Šie, įgavę pakankamai energijos, peršoka į laidumo juostą, po

savęs palikę skylės. Laidumo juostoje padidėja elektronų koncentracija, o valentinėje – skylių. Fotoreakcijos lygtis:  $MeO_x \xrightarrow{h\nu} e^-_{MeO_x} + h^+_{MeO_x}$

2. Rekombinacija (2,4) – tai procesas, kuomet išnyksta skylė ir elektronas. Elektronas, sutikęs savo kelyje skylę – išnyksta, įvyksta krūvininkų rekombinacija.
3. Redukcijos reakcija (5). Vandenilio jonai, prisijungdamas elektronus, tampa vandenilio atomu  $H_2$ . Reakcijos lygtis:  $2H^+ + 2e^- \xrightarrow{h\nu} H_2$ .
4. Oksidacijos reakcija (6). Neigiamas deguonies jonas, atiduodamas perteklinius elektronus medžiagai, tampa deguonies atomu  $O_2$ . Reakcijos lygtis:  $2H_2O \xrightarrow{h\nu} O_2 + 4H^+ + 4e^-$  (5).

Iš vykstančių procesų matome, kad vandenilio gavybai iš vandens yra reikalingi laisvieji elektronai, o deguonies gavybai – skylės. T. y. vienai vandenilio dujų molekulei gauti sunaudojami du elektronai, o vienai deguonies molekulei sunaudojamos dvi skylės. Vyksta nenutrūkstantis procesas, kuomet šviesos sužadinti elektronai, su energija, didesne nei vandenilio molekulės ryšio energija ( $E_{H_2O} = 1,23 \text{ eV}$ ), geba išardyti vandens molekulę (6). Vandenilis prisijungia elektronus, o deguonis juos atiduoda. Generuojami vandenilio ir deguonies atomai. Procesas nenutrūkstantis, kadangi teigiamų ir neigiamų krūvininkų koncentracija medžiagoje išlieka nepakitusi. Svarbiausias proceso reikalavimas yra pakankamas energijos kiekis vandens molekulių disociacijai, kuris negali būti mažesnis nei 1,23 eV. Padidinti reakcijos greitį galime paspartindami krūvininkų generacijos procesą. Elektronų generaciją galime paspartinti padidindami saulės energijos absorbciją arba sumažindami draustinės juostos plotį. Šviesos absorbciją bei draustinės juostos plotį galime laikyti fotokatalitinėmis savybėmis (7).



1.1.2 pav. Skirtingų medžiagų draustinės juostos plotis ir vandenilio bei deguonies potencialai (11)

Draustinės juostos plotis medžiagoje nusako ar medžiaga gali būti fotokatalizatorius, ar ne. Draustinės juostos plotis priklauso nuo dviejų efektų:

1. Pirminis efektas: elektroneigiamumas.
2. Antrinis efektas: cheminis ryšys tarp dalelių.

Cheminis ryšys tarp dalelių atsiranda dėl atomo orbitalių persidengimo kristale. Tokie persidengimai medžiagoje sugrupuojami į juostas. Juostos, kurios yra pripildytos elektronų, vadinamos valentinėmis juostomis, o tuščios juostos vadinamos laidumo juostomis. Energijos skirtumas tarp šių juostų vadinamas draustine juosta. Pagal tai medžiagos skirstomos į laidininkus, puslaidininkius ir dielektrikus. Laidininkuose, šios dvi juostos yra persidengę (nėra draustinės juostos). Tokios medžiagos yra geri elektros laidininkai. Puslaidininkių medžiagų draustinės juostos plotis kinta nuo 0–3,6 eV. Tokioms medžiagoms reikia papildomos energijos, kad jos galėtų tapti laidžios elektrai. Dielektrikai yra medžiagos, kurių draustinės juostos plotis yra didesnis nei 3,6 eV. Teoriškai tokios medžiagos yra nelaidžios elektros srovei, tačiau praktikoje žinome, kad suteikus pakankamai energijos, elektronas sugebėtų peršokti iš valentinės juostos į laidumo, ir šios medžiagos gali tapti elektros laidininkais (7,8,9,10).

Analizuojant fotokatalizės proceso kinetiką ir termodinamį pobūdį, nagrinėjant kitų mokslininkų atliktus tyrimus, pastebime, kad iki šiol dar nėra aiški šio proceso prigimtis ir kaip jis vyksta iš tikrųjų, bei nuo ko priklauso fotokatalitinis efektyvumas. Manoma, kad elektronai esantys priemaišiniuose energijos lygmenyse gali būti sužadinti pakeliant aplinkos temperatūrą, dėl šios priežasties gali būti sukeltas fotokatalizės procesas, kuris sąlygoja O<sub>2</sub> pernašą ir laisvųjų deguonies radikalų (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) susidarymą. Tačiau visa tai netenkina termodinamikos principų, pagal kuriuos šiluma negali inicijuoti ir valdyti fotokatalizės proceso (11). Buvo nustatyta, kad fotokatalitinis efektyvumas didėja, keliant temperatūrą, visa tai buvo interpretuojama kaip šviesos ir šilumos kooperatinis efektas fotokatalizės reakcijose. Tačiau šią interpretaciją gali paneigti Arenijaus lygtis, kuri nusako priklausomybę tarp reakcijos greičio ir temperatūros;

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}, \quad (1)$$

čia  $k$  – reakcijos greičio konstanta,  $T$  – absoliutinė temperatūra (K),  $A$  – eksponentinis faktorius nusakantis reakcijos pobūdį,  $E_a$  – aktyvacijos energija (elektrono sužadinimo energija),  $R$  – universali dujų konstanta (gali būti naudojama  $k_B$  – Bolcmano konstanta) (11). Tai parodo, kad šviesa nesudaro jokio bendro efekto su šiluma.

Fotokatalizės proceso kinetika yra sudėtinga, nes ji apima daugelį procesų, tokių kaip: krūvininkų generacija, judėjimas, rekombinacija medžiagos paviršiuje ir viduje, krūvininkų pernešimas sandūroje, organinių tirpalų oksidavimas.

Puslaidininkėse medžiagose, jas apšvietus šviesa, kurios energija didesnė nei draustinės juostos  $E_g$  plotis, vyksta fotožadinimo reakcijos, kai elektronas iš valentinės juostos peršoka į

laidumą juosta, po savęs valentinėje juostoje palikdamas skylę. Nagrinėjant TiO<sub>2</sub> atvejį, skylės, susidariusios valentinėje juostoje, turi ypatingai aukštą teigiamą elektropotencialą, kuris gali inicijuoti tolimesnius krūvininkų pernešimo procesus arba kitas adsorbento ar OH chemines reakcijas. Susiformavęs radikalas gali toliau inicijuoti oksidacijos reakcijas organiniuose tirpaluose (12). Elektronai esantys laidumo juostoje yra pagaunami deguonies, sudarydami O<sub>2</sub><sup>-</sup>, toliau gali sekti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH ar organinių tirpalų oksidacijos reakcijos (13,14).

Fotosužadinti elektronai laidumo juostoje ir skylės valentinėje juostoje yra delokalizuoti ir gali laisvai judėti visame TiO<sub>2</sub> tūryje, bei paviršiuje. Gardelių virpėjimo termalizacija stumia krūvininkus link kvazi-pusiausvyros būsenos taip suformuodama elektronų ir skylių kvazi-pusiausvyras sistemas. Cheminiai šių sistemų potencialai yra elektronų ir skylių kvazi-Fermi lygmenys:

$$F_n = E_{cb} + k_B T \ln \frac{n}{N_{cb}}, \quad (2)$$

$$F_p = E_{vb} + k_B T \ln \frac{p}{N_{vb}}, \quad (3)$$

čia  $F_{n,p}$  – teigiamų ir neigiamų krūvininkų kvazi-Fermi lygmenys,  $E_{cb,vb}$  – valentinės ir laidumo juostų energijų lygmenys,  $k_B$  – Bolcmano konstanta,  $T$  – temperatūra,  $n$  ir  $p$  – krūvininkų koncentracijos,  $N_{cb}$  ir  $N_{vb}$  – efektyvusis laidumo ir valentinės juostos tankis (9).

Šilumos inicijuoti elektronai ir skylės, puslaidininkinėje medžiagoje, pasiskirsto pagal Bolcmano skirstinį, kai jų koncentracija yra konstanta:

$$n_0 p_0 = N_{cb} N_{vb} e^{-E_g/k_B T}, \quad (4)$$

čia  $E_g$  – draustinės juostos plotis,  $n_0$  ir  $p_0$  – šilumos inicijuotų elektronų ir skylių koncentracija (atitinkamai).

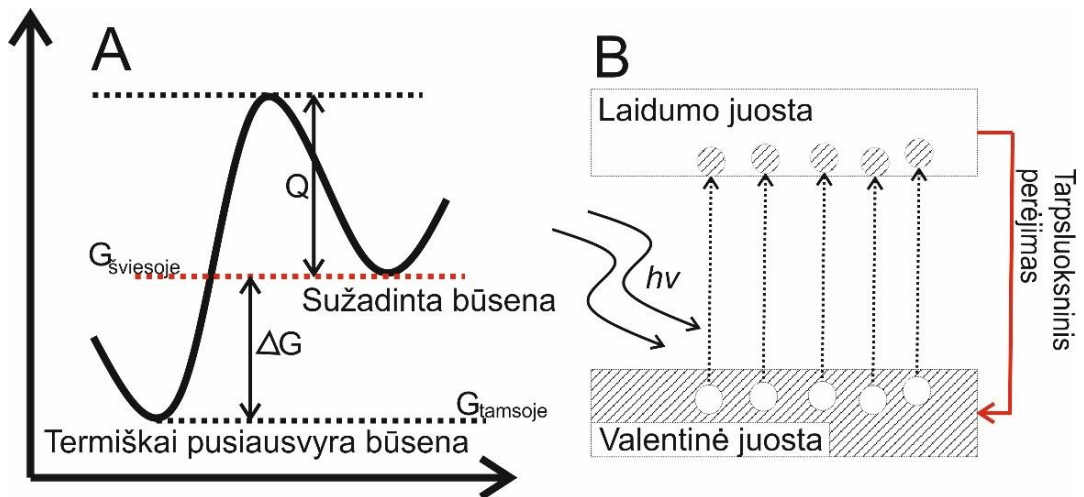
Kai šviesos sužadavimo energija yra didesnė nei  $E_g$ , elektronų ir skylių varomoji jėga, inicijuoti fotokatalitinėms reakcijoms, gali būti apskaičiuojama pagal Gibso energijų pokytį:

$$\Delta G = G_{tamsoje} - G_{šviesoje} = -|F_n - F_p| = -E_g - k_B T \ln \frac{np}{N_c N_v}, \quad (5)$$

čia  $\Delta G$  – Gibso energijos pokytis,  $G_{tamsoje, šviesoje}$  – Gibso energija tamsoje ir šviesoje.

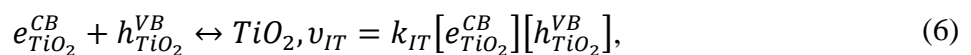
Įkėlus 4 lygtį į 5, matome, kad esant termiškai pusiausvyrai sistemai, Gibso energijų pokytis yra lygus nuliui, taigi šiluma negali inicijuoti fotokatalizės reakcijos puslaidininkiuose (11).





**1.1.3 pav.** Laisvoji Gibso energija puslaidininkiuose: tamsoje ( $G_{tamsoje}$ ) ir šviesoje ( $G_{šviesoje}$ );  $Q$  – aktyvacijos energija (A). Pastovus elektronų sužadinimas fotonais, bei elektronų tarp sluoksniu perėjimas (krūvininkų rekombinacija) (B) (11)

Remiantis 5 formule, matome, kad Gibso energija gali būti mažesnė už nulį, pasitelkiant šviesos sužadinimą. Šiuo atveju neigiamų krūvininkų (elektronų) sistemos cheminis potencialas yra didesnis nei teigiamų krūvininkų (skylių), dėl šios priežasties gali vykti fotokatalizės procesas puslaidininkinėje medžiagoje. Taigi, skirtumą tarp šviesos energijos ir šiluminės energijos, fotokatalizės procese, nusako laisvosios Gibso energijos pokytis ( $\Delta G$ ). Iš 1.1.3 pav. B dalies matome, kad medžiagos paviršiuje absorbuoti fotonai sužadina elektronus ir šie peršoka iš valentinės juostos į laidumo juostą po savęs palikdami skylės valentinėje juostoje. 1.1.3 pav. A dalyje stebime Gibso energijos pokytį, kai puslaidininkis yra neapšviestas ( $G_{tamsoje}$  sritis) ir kai puslaidininkį apšviečiame šviesa ( $G_{šviesoje}$  sritis). Remiantis prieš tai aptartais termodinamikos principais,  $G_{šviesoje}$  srityje Gibso energija yra didesnė nei  $G_{tamsoje}$ , dėl šios priežasties elektronai esantys laidumo juostoje gali spontaniškai pereiti į valentinę juostą (tarp sluoksniu perėjimas). Toks elektronų spontaninis judėjimas gali inicijuoti fotokatalizės procesą. Iš laidumo juostos į valentinę juostą perėjęs elektronas yra pakartotinai sužadinamas ir gali peršokti atgal į laidumo juostą, taip įgyjama proceso pusiausvyra, ir vyksta nepertraukiamas fotokatalizės procesas. Tarp sluoksniu elektronų perėjimas gali būti analizuojamas kaip sąveika tarp elektronų ir skylių sistemų:



čia  $k_{IT}$  – tarp sluoksniu perėjimo greičio konstanta. Ji gali būti užrašyta Arenijaus dėsnium:

$$k_{IT} = v_0 e^{-\frac{Q}{k_B T}}, \quad (7)$$

čia  $v_0$  – prieš eksponentinis faktorius,  $Q$  – tarp sluoksniu perėjimo aktyvacijos energija (pavaizduota paveikslėlyje A dalyje).

Gibso laisvosios energijos lygtis cheminėms reakcijoms yra tinkama uždaroms sistemoms, kurios dalinasi energija viena su kita, o ne su išore, todėl tai tinka analizuojant fotokatalitines

reakcijas. Paprastai, Gibso energijos pokytis tarp sluoksniams perėjimams yra mažesnis nei entropijos vidinės energijos pokytis ( $\Delta E$ , arba kitaip tariant  $E_g$ ). Entropija negali būti naudojama, analizuojant fotoelektrochemines reakcijas, kuriose dėl gardelės šiluminių virpėjimų išsiskiria šiluma. Laisvosios Gibso energijos pokytis vienam elektronui ar skylei, gali būti aprašytas taip:

$$\Delta G = E_g - T\Delta S, \quad (8)$$

čia  $T$  – temperatūra,  $\Delta S$  – entropijos pokytis.

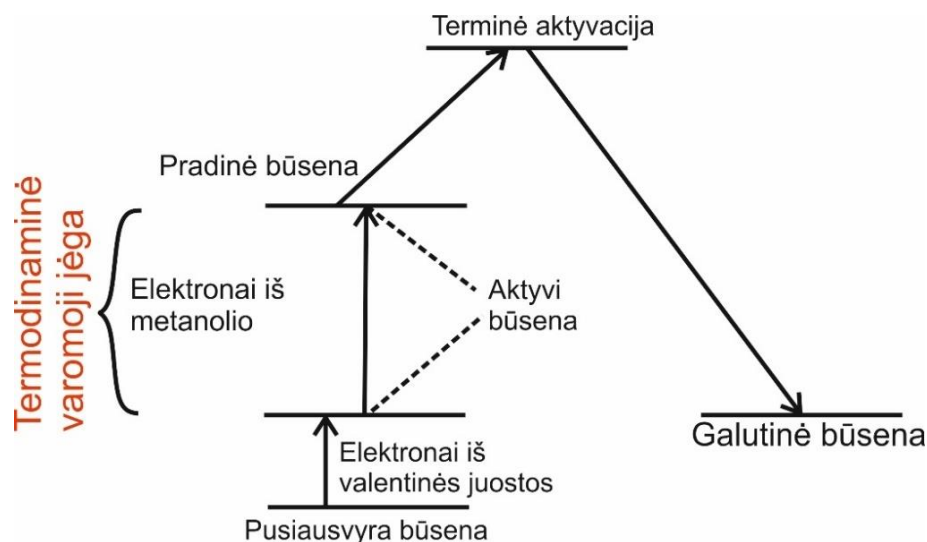
Remiantis literatūra (15), pavienio elektrono ar skylės entropijos pokytis, gali būti apskaičiuotas:

$$(\Delta S)_{mix} = k_B \ln\left(\frac{N_{CB}}{n}\right) + k_B \ln\left(\frac{N_{VB}}{p}\right), \quad (9)$$

Bendras entropijos energijos pokytis yra  $(T\Delta S)_{mix}$ , nes fotonais sužadinti krūvininkai yra labai maža valentinės ( $N_{VB}$ ) ir laidumo ( $N_{CB}$ ) juostų dalis ir ji susideda iš bendro valentinės juostos entropijos pokyčio ir bendro laidumo juostos entropijos pokyčio. Didėjanti entropija daro tiesioginę įtaką tarp sluoksninio elektronų perėjimo, fotokatalizės procese, greičiui (11).

Nors fotokatalizės procesas yra studijuojamas daugelį metų (16), tačiau dar nėra visiškai aišku, kokia yra varomoji šio proceso jėga. Manoma, kad varomoji termodinaminė jėga turėtų būti kvazi-fermi lygmenys  $|F_n - F_p|$  (4 lygtis) (15-17).

Oksiduojant metanolį ir naudojant  $\text{TiO}_2$  kaip fotokatalizatorių, buvo ištirta termodinaminė proceso varomoji jėga.  $\text{TiO}_2$ , dėl sužadintų elektronų generacijos proceso, pereina iš pusiausvyros būsenos į nepusiausvyrą, tai aiškinama per elektronų Fermi lygmens pasikeitimą. Esant pastoviai fotokatalizei, elektronai į laidumo juostą patenka ne tik iš valentinės juostos, bet ir iš metanolio. Abiem atvejais gali būti pakeista  $\text{TiO}_2$  fazė, iš pusiausvyros į nepusiausvyrą, paslenkant Fermi lygmenį link laidumo juostos. Puslaidininkis, esant tarp sluoksniams perėjimams ir rekombinacijos procesams, gali sugrįžti į pusiausvyrą būseną, tačiau elektronų tarp sluoksniams perėjimai palaiko fotokatalizės proceso veikimą, nors ir nėra šios proceso iniciatoriai. Esant stabiliai proceso būsenai, elektronai esantys valentinėje juostoje negali dalyvauti fotokatalizės reakcijose, dėl vyraujančių rekombinacijos procesų. Šių elektronų sąlygotas Fermi lygmens pasikeitimas negali sukelti metanolio oksidacijos reakcijų fotokatalizės proceso metu (16).



1.1.4 pav. Metanolio fotokatalitinės oksidacijos termodinaminės varomosios jėgos diagrama (11)

Vadinasi, elektronai pereinantys iš metanolio, keisdami puslaidininkio Fermi lygmenį, yra oksidacijos reakcijų, fotokatalizės procese, varomoji jėga (žr. 1.1.4 pav.). Remiantis tuo, buvo nustatyta, kad fotokatalizės efektyvumą lemia metanolio koncentracija bei šviesos intensyvumas (fotonų energija). Kaip tikslesnį pavyzdį galime pateikti, jog elektronų perėjimas iš metanolio į  $\text{TiO}_2$ , pastarojo Fermi lygmenį gali pakelti nuo 0,52 iki 0,65 eV, 0,13 eV skirtumas yra fotokatalizės proceso varomoji jėga (11).

Fotokatalizės kinetiką galima nagrinėti analizuojant „Langmuir-Hinshelwood“ modelį (L-H modelis). Šis kinetikos modelis yra dažnai naudojamas paaiškinti heterogeninių katalizės procesų kinetiką. L-H modelio bendroji išraiška, kuri paaiškina heterogeninių katalizės procesų kinetiką pateikta 10 formulėje (18).

$$r = -\frac{dC(t)}{dt} = \frac{k_r KC}{1+KC}, \quad (10)$$

čia  $r$  – reakcijos greitis priklausantis nuo laiko,  $K$  – atomų adsorbcijos, medžiagos paviršiuje, pusiausvyros konstanta,  $C$  – tirpalo koncentracija,  $k_r$  – konstanta priklausanti nuo eksperimentinių parametų.

Nagrinėjant konkretesnį atvejį, kuomet fotokatalizės metu yra skaidomas organinis junginys, proceso varomoji jėga yra pats organinis junginys ir deguonies molekulės. Deguonis, fotokatalizės procese, yra nekintamas faktorius, kadangi jo yra gausu aplinkoje. Remiantis masės ir tvermės dėsniais, fotokatalizės reakcijos yra kvazi-pirmosios eilės reakcijos, kur reakcijos greitis yra lygus:

$$r = -\frac{dC(t)}{dt} = k_{obs}C(t), \quad (11)$$

čia  $k_{obs}$  – greičio konstanta,  $C(t)$  – reagentų, kurie adsorbuojasi puslaidininkio paviršiuje, koncentracija laike  $t$ .

Organinių junginių adsorbcija puslaidininkio paviršiuje yra kinetinė fotokatalizės proceso varomoji jėga. Adsorbcijos – desorbcijos pusiausvyra seka Langmiuro izotermę. Jeigu adsorbuotų

ir desorbuotų molekulių pusiausvyra išlieka, apšviečiant sistemą UV spinduliais, tuomet 11 formulę galima pakeisti:

$$r = \frac{k_{obs}K_{an}C}{1+K_{an}C}, \quad (12)$$

čia  $K_{an}$  – adsorbcijos – desorbcijos pusiausvyros konstanta,  $C$  – aktyvi organinio junginio koncentracija laike  $t$ .

Kadangi organinio junginio koncentracija laike  $t$ , dažniausiai yra labai maža, tai išraišką galima pakeisti:

$$r = \frac{dc}{dt} = k_{obs}K_{an}C = k_{app}C, \quad (13)$$

čia  $k_{app}$  – menama greičio konstanta, kuri susideda iš  $k_{obs}$  ir  $K_{an}$ .

Suintegravus 11 formulę gauname galutinę formulę, pagal kurią galima apskaičiuoti menamą greičio konstantą skirtinguose fotokatalizės procesuose:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app}t, \quad (14)$$

čia  $C_0$  – pradinė skaidomo junginio koncentracija,  $C_t$  – junginio koncentracija laike  $t$ .

Tarpsluoksninio perėjimo metu, elektronai sąveikauja su deguonies molekulėmis (19):



čia  $k_{IT}^e$  – greičio konstanta,  $n$  – elektronų koncentracija laidumo juostoje, kuri priklauso nuo Fermi lygmens, remiantis *Fermi-Dirac* pasiskirstymu:

$$n = N_{CB} e^{E_F - E_{CB}/k_B T}. \quad (16)$$

Perkėlus 15 lygtį į 16, gauname:

$$v_{IT}^e = k_{IT}^e N_{CB} e^{E_F - E_{CB}/k_B T}. \quad (17)$$

Daugelyje atliekamų bandymų, fotokatalizės procesas vyksta standartinėmis sąlygomis: maža skaidomo junginio koncentracija, mažo intensyvumo ir galios apšvietimas, dėl to galima teigti, kad fotokatalizės proceso eiga priklauso nuo elektronų perėjimo iš organinio junginio į puslaidininkį ir šis perėjimas yra proporcinga junginio koncentracijai. Norint palaikyti stabilų fotokatalizės procesą, elektronų perėjimo greitis iš junginio į puslaidininkį turi būti toks pat kaip elektronų tarpsluoksninio judėjimo greitis, taigi:

$$K_{e,in}C = k_{IT}^e N_{CB} e^{E_F - E_{CB}/k_B T} [O_2], \quad (18)$$

čia  $K_{e,in}$  – elektronų judėjimo, iš organinio junginio į puslaidininkį, greitis (11,19).

Tokią greičio išraišką galima naudoti esant stabiliam fotokatalizės procesui. Laikui bėgant, organinio junginio koncentracija mažėja, vadinasi keičiasi ir Fermi lygmens padėtis, todėl norint įvertinti laiką, formulę (15) galima perrašyti taip:

$$K_{e,in}C(t) = k_{IT}N_{CB}e^{E_F-E_{CB}/k_B T}[O_2]. \quad (19)$$

Remiantis 17 formule, 19 galime pakeisti:

$$\frac{C(0)}{C(t)} = e^{E_F-E_{CB}/k_B T}. \quad (20)$$

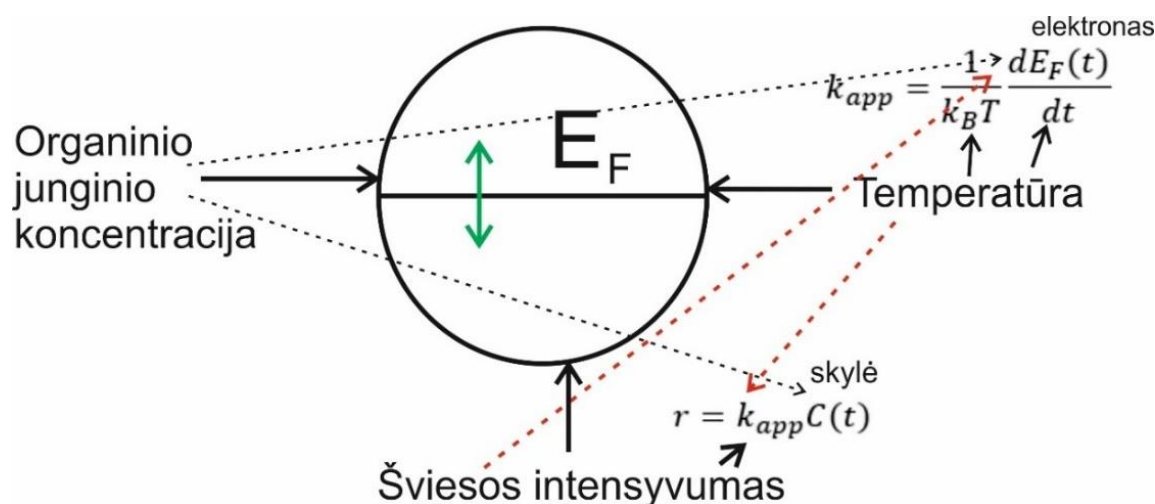
Prilyginus šią formulę su 17, žinome, kad:

$$E_F(t) = E_F(0) - k_{app}k_B Tt. \quad (21)$$

Visa tai galime perrašyti standartine forma, kurioje išsireiškiame  $k_{app}$ .

$$k_{app} = \frac{1}{k_B T} \frac{dE_F}{dt}. \quad (22)$$

Ši formulė turi svarbią fizikinę prasmę, kuri parodo, kad fotokatalitinės reakcijos greičio konstanta  $k_{app}$  yra  $E_F$  pokytis laike  $t$ .  $E_F$  tai termodinaminis fizikinis parametras, kuris nurodo fotokatalizatoriaus perėjimo laipsnį iš pusiausvyros terminės būsenos į nepusiausvirąją, jį apšvietus UV spinduliuote. Kadangi  $k_{app}$  yra kinetinė fizikinė konstanta, tai 22 formulė parodo sąryšį tarp fotokatalizės proceso termodinamikos ir kinetikos (11, 18, 19).



**1.1.5 pav.** Fermi lygmeniui įtaką darantys veiksniai, bei šių veiksnių tarpusavio sąryšis. ( $k_{app}$  – menama greičio konstanta;  $k_B$  – Bolcmano konstanta;  $T$  – temperatūra;  $E_F$  – Fermi lygmens energija;  $C(t)$  – tirpalo koncentracija laike  $t$ ;  $r$  – reakcijos greitis priklausantis nuo laiko)

Trys pagrindiniai faktoriai kurie lemia fotokatalizės efektyvumą yra: organinio junginio koncentracija, šviesos intensyvumas ir temperatūra (žr. 1.1.5 pav.). Remiantis formule (11), matome, kad fotokatalizės proceso greitis tiesiogiai priklauso nuo organinio junginio koncentracijos. Organinio junginio koncentracijos kitimas inicijuoja elektronų Fermi lygmens pasikeitimą arba kitaip tariant inicijuoja termodinaminę varomąją proceso jėgą. Keičiant šviesos intensyvumą galima kontroliuoti fotokatalizės greitį  $k_{app}$ , kuris taip pat priklauso nuo elektronų Fermi lygmens. Remiantis formule (7)  $k_{app}$  priklauso nuo temperatūros, be to, remiantis formule (5) temperatūra daro įtaką ir elektronų Fermi lygmens pasikeitimui. Apibendrinant termodinaminę ir kinetinę fotokatalizės proceso pusę, galime pastebėti, kad yra glaudus ryšys tarp termodinaminės ir kinetinės varomosios fotokatalizės proceso jėgos, bei fotokatalizės greitis priklauso nuo proceso termodinamikos.

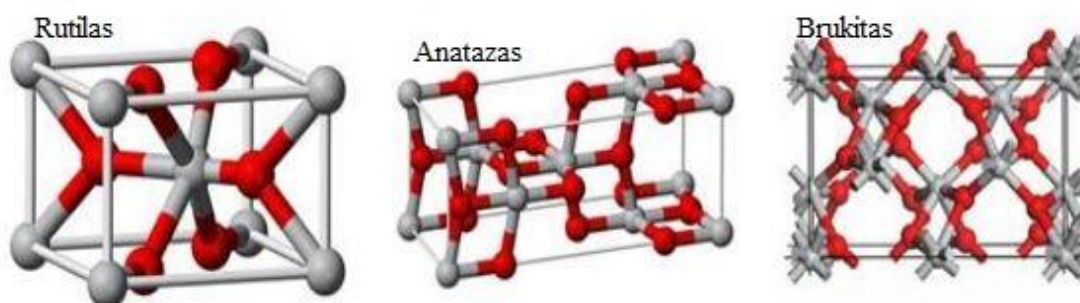
Atlikus fotokatalizės proceso analizę, nustatyta, kad šiam procesui didžiausią įtaką daro trys veiksniai: skaidomo tirpalo koncentracija, temperatūra bei šviesos intensyvumas, o proceso greitis nuo fotokatalizatoriaus beveik nepriklauso. Labiausiai paplitę katalizatoriai yra  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Tačiau dažniausiai tyrimuose naudojamas  $\text{TiO}_2$ .

## 1.2. Titano dioksidas

Titano dioksidas (chem. f.  $\text{TiO}_2$ ) – baltos spalvos, kietos fizikinės būsenos puslaidininkinė medžiaga, kurios molinė masė 79,866 g/mol, tankis pagal kristalografinę fazę yra 4,23 g/cm<sup>3</sup> (rutilas) arba 3,78 g/cm<sup>3</sup> (anatazas), lydymosi temperatūra – 1843 °C, virimo temperatūra – 2972 °C, draustinės juostos plotis  $E_g=3,02\text{-}3,2$  eV (20).

Fotokatalizatoriai, tai medžiagos kurioms suteikus tam tikrą kiekį energijos, jas paveikus elektromagnetine spinduliuote, inicijuojamos cheminės reakcijos, tačiau pati medžiaga jose nedalyvauja, ji veikia kaip katalizatorius. Pagrindinės reikalavimai katalizatoriams: optinis stabilumas, cheminis bei biologinis inertiškumas, ekonomiškumas, netoksiškumas, sužadinamas tik tada kai yra apšviečiamas elektromagnetine spinduliuote.  $\text{TiO}_2$  yra nebrangus, netoksiškas ir pasižymi gana dideliu efektyvumu. Titano dioksidas gali būti sužadinamas ultravioletine spinduliuote, tai sudaro tik apie 5 % visos elektromagnetinės spinduliuotės.

$\text{TiO}_2$  aptinkamas trijų kristalografinių fazių: rutilas, anatazas ir brukitas. Rutilas yra termodinamiškai stabiliausia fazė, kai anatazas ir brukitas yra metastabilios fazės, kurios esant aukštomis temperatūroms, pereina į rutilo fazę. Rutilas ir anatazas turi tetragoninę kristalo struktūrą, brukitas – ortorombinę. Tyrimams dažniausiai naudojama rutilas ir anatazas (21).



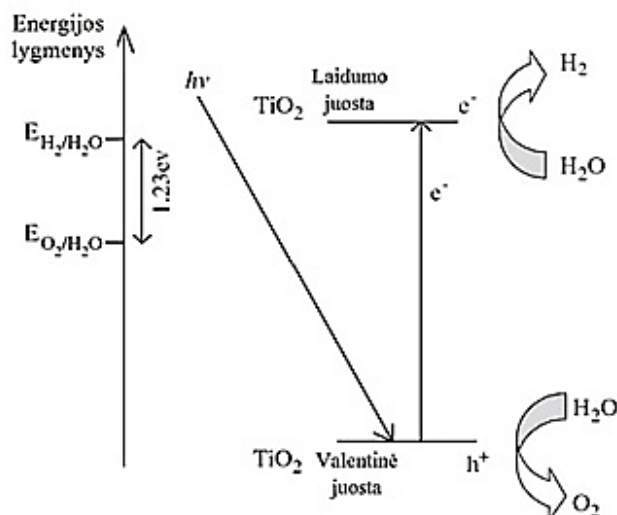
1.2.1 pav.  $\text{TiO}_2$  rutilo, anatazo ir brukito kristalinės gardelės (21)

Rutilo kristalo struktūros nežymų iškraipymą lemia struktūros ištempimas už kubinės formos ribų. Anatazo kristalo struktūros iškraipymas yra didesnis, dėl to šios struktūros ortorombinė simetrija yra mažesnė. 1.2.1 pav. pavaizduotos rutilo, anatazo ir brukito kristalinės gardelės.

Fotochemijoje dažniausiai naudojamas rutilo kristalografinės struktūros  $\text{TiO}_2$ . Anatazo struktūrą išgauti ir išlaikyti yra ganėtinai sunku. Nors anatazo fotokatalitinės savybės yra geresnės nei rutilo, tačiau pasiekus aukštesnes temperatūras, sunku išlaikyti anatazui būdinga

kristalografinę struktūrą ir ji galiausiai pereina į rutilo fazę. Anatazo ir rutilo draustinių juostų plotis skiriasi per maždaug 0,18 eV. Anatazo – 3,2 eV, rutilo – 3,02 eV (22).

TiO<sub>2</sub> draustinės juostos plotis yra 3,02–3,2 eV. Laidumo juostos minimumas yra arti vandenilio redukcijos potencialo, o valentinės juostos maksimumas yra didesnis nei vandens oksidacijos potencialas. Tai atitinka sąlygą, kuomet vandenilio gavybai puslaidininkio laidumo juosta turi būti neigiamesnė nei vandenilio redukcijos potencialas ( $E_{H_2/H_2O}$ ), o valentinė juosta teigiamesnė nei vandens oksidacijos potencialas ( $E_{O_2/H_2O}$ ) (24).



**1.2.2 pav.** TiO<sub>2</sub> draustinės juostos plotis. Vandenilio ir deguonies potencialų skirtumas nuo TiO<sub>2</sub> valentinės ir laidumo juostų ( $E_{H_2/H_2O}$  – vandenilio potencialas;  $E_{O_2/H_2O}$  – deguonies potencialas;  $h^+$  - teigiamas krūvininkas (skylė);  $e^-$  - neigiamas krūvininkas (elektronas)) (24)

Iš 1.2.2 pav. matome, jog TiO<sub>2</sub> puslaidininkis tinkamas naudoti fotokatalizės procese, vandenilio iš vandens gavybai. Tačiau gryno TiO<sub>2</sub> fotokatalitinės savybės nėra tinkamos efektyviai vandenilio gavybai dėl kai kurių priežasčių: greita krūvininkų rekombinacija išsiskiriant šilumai (egzoterminis procesas) ir fotokatalizės procese gali būti naudojama tik UV spinduliuotė (<387 nm), nes TiO<sub>2</sub> draustinės juostos plotis yra apie 3,2 eV. Didesnių bangos ilgių spinduliuotės energija būtų per maža ir elektronams perduotos energijos neužtektų, kad šie peršoktų į laidumo juostą. Žinoma, kad UV spinduliuotė sudaro mažiau nei 5% visos saulės radiacijos, pasiekiančios žemės paviršių, kai tuo tarpu regimoji šviesa – apie 50%. Dėl šios priežasties proceso efektyvumas yra mažas. Norint pagerinti fotokatalitinės TiO<sub>2</sub> savybes regimojoje šviesoje, reikia įjautrinti jo paviršių dažais ar įterpiančiomis kitų priemaišų (23).

Fotokatalitinės savybės galima būtų pagerinti keliais būdais: keičiant fotokatalizatoriaus matmenis (didesnis paviršiaus plotas – efektyvesnė vandenilio gavyba), keičiant TiO<sub>2</sub> struktūrą / fazę, draustinės juostos plotį. Paviršiaus ploto didinimas iš dalies nėra efektyvus metodas, lyginant su draustinės juostos pločio modifikavimu ar TiO<sub>2</sub> struktūros / fazės keitimu. Draustinės juostos plotį galime koreguoti įterpiančiomis priemaišų, taip puslaidininkyje atsirastų papildomi energetiniai

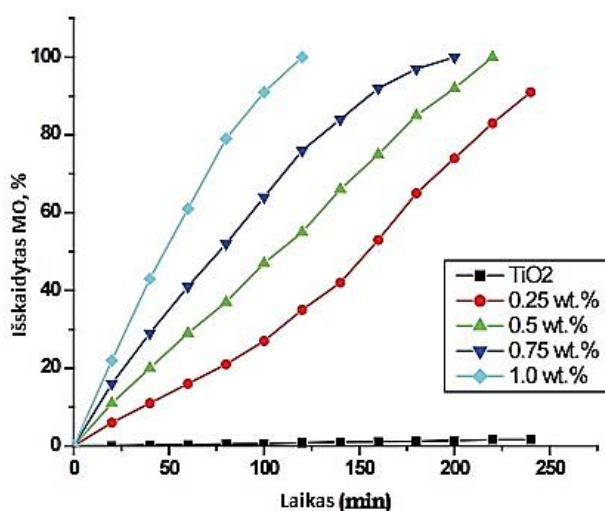
lygmenys. Taip pat galima parinkti ir tokias priemaišas, kaip magnis (Mg), varis (Cu) ar nikelis (Ni), kurios sumažintų krūvininkų rekombinacijos greitį ar padidintų elektronų pernašos iš valentinės juostos į laidumo juostą, greitį (24-25)

### 1.3. Magnio įtaka TiO<sub>2</sub> fotokatalitinėms savybėms

Nepaisant gerų TiO<sub>2</sub> fotokatalitinių savybių, jo efektyvumą dar galima padidinti įterpiant į jį papildomų kitų metalų priemaišų jonų. Dėl savo ganėtinai plačios draustinės juostos (3,2 eV), TiO<sub>2</sub> gali būti fotokatalitiškai aktyvus tik UV spinduliuotėje ( $\lambda < 387$  nm), o tai yra tik apie 5% visos saulės energijos pasiekiančios žemės paviršių. Taip pat, greita krūvininkų rekombinacija stabdo fotokatalizės procesą.

Norint išvengti šių trūkumų, yra ištirta daugelis variantų kaip pagerinti TiO<sub>2</sub> fotokatalitines savybes. Vienas iš jų, tai priemaišinių jonų įterpimas į TiO<sub>2</sub> kristalinę gardelę. Įterpiami kitų metalų jonai pasižymi savybe galinčia „įkalti“ elektronus, ir sumažinti rekombinacijos proceso spartą. Norint pagerinti fotokatalitinį efektyvumą, buvo atlikti tyrimai su Zn<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Ag<sup>+2</sup>, Au<sup>0</sup>, Pd<sup>+2</sup>, ir Pt<sup>0</sup> (25). Įterpiant katijoninių priemaišų, kurių valentingumas yra didesnis nei +4, galima padidinti fotokatalitinės reakcijos aktyvumą, tačiau kiti tyrimai rodo, kad įterpiant trivalenčių ar penkiavalenčių metalų jonų, gali daryti žalingą įtaką fotokatalitiniam procesui net ir UV spinduliuotėje. Tačiau atliktame tyrime, kur buvo naudojamas divalentis magnis (Mg<sup>+2</sup>) nustatyta, kad įterpiant į TiO<sub>2</sub> kristalinę gardelę divalenčio magnio, galima ženkliai paspartinti fotokatalizės procesą (26).

Bandymai buvo atliekami naudojant metiloranžo vandeninį tirpalą ir magnio priemaišų turintį TiO<sub>2</sub>. Pagal 1.3.1 pav. matome, kad efektyviausia priemaišų koncentracija yra 1%. Tuo atveju, mažesnę priemaišų koncentraciją turintis TiO<sub>2</sub> metiloranžo tirpalą skaido lėčiau.



1.3.1 pav. Metiloranžo vandeninio tirpalo skilimas bėgant laikui priklausomai nuo Mg priemaišų koncentracijos TiO<sub>2</sub> dangoje (26)



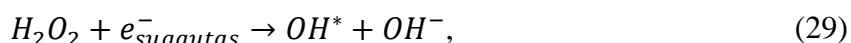
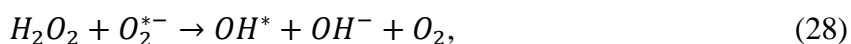
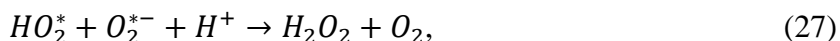
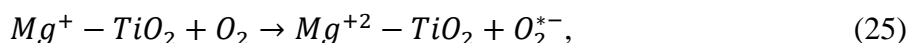
Remiantis atliktais tyrimais galima apibrėžti Mg priemaišų turinčio TiO<sub>2</sub> fotokatalizės mechanizmą. Apšvietus bandinį UV spinduliuote, elektronai yra išlaisvinami iš valentinės juostos, taip sugeneruojami laisvieji teigiami ir neigiami krūvininkai, valentinėje ir laidumo juostose (atitinkamai):



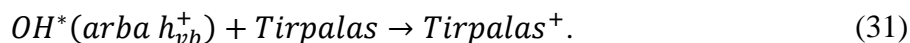
Kai TiO<sub>2</sub> kristalinėje gardelėje yra įterptų priemaišų jonų (šiuo atveju Mg<sup>+2</sup> jonų), elektronai yra juose sulaikomi, taip stabdant rekombinacijos procesą:



Priemaišų jono sugautas elektronas gali būti perduotas deguonies jonams kurie adsorbuojasi TiO<sub>2</sub> paviršiuje, sudarydamas superoksido radikalą, kuris vėliau gali sudaryti vandenilio peroksidą (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hidroperoksi radikalą (HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>) ar hidroksilo radikalą (OH<sup>\*</sup>):

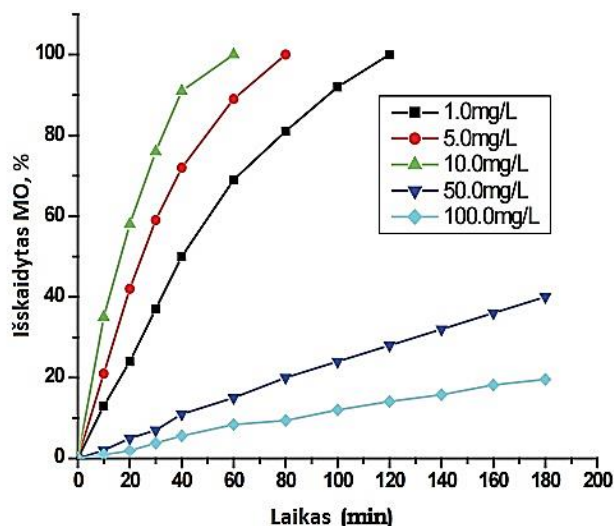


Teigiamieji krūvininkai esantys valentinėje juostoje veikia kaip oksidatoriai kurie perima elektronus iš tirpalo.



Šis ar analogiškas mechanizmas tinka bet kokio tirpalo skaidymui. Prieš tyrimą, tirpalas su fotokatalizatoriumi turi būti laikomas visiškoje tamsoje, kad nusistovėtų pusiausvyra tarp tirpalo ir fotokatalizatoriaus (TiO<sub>2</sub> paviršiuje nusistovi pusiausvyra tarp desorbuotų ir adsorbuotų dalelių). Kai bandinys yra apšviečiamas UV spinduliuote, tiek tirpalas tiek fotokatalizatorius yra sužadunami. Mg/TiO<sub>2</sub> paviršiuje esančios skylės (teigiami krūvininkai) perima iš sužadinto tirpalo elektronus, taip jonizuodamos patį tirpalą (26).

Fotokatalizės procesui didelę įtaką daro ir metiloranžo vandeninio tirpalo koncentracija. Tirpalas atlieka didelį vaidmenį fotokatalizės procese, kai tuo tarpu fotokatalizatorius tik palaiko patį procesą.



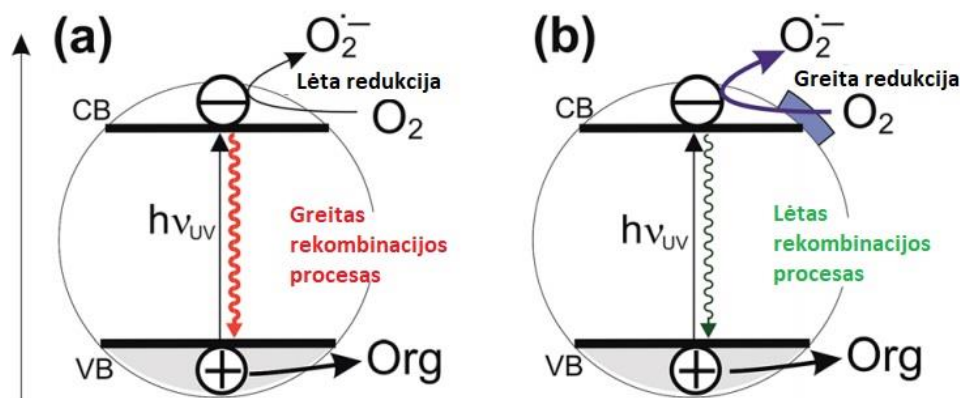
**1.3.2 pav.** Metiloranžo vandeninio tirpalo skilimas bėgant laikui, priklausomai nuo tirpalo koncentracijos. Naudojamas fotokatalizatorius – 1% Mg/TiO<sub>2</sub> (26)

Tačiau, kaip galima pastebėti, fotokatalizės proceso efektyvumas netiesiogiai priklauso nuo didėjančios metiloranžo vandeninio tirpalo koncentracijos (žr. 1.3.2 pav.). Didėjant koncentracijai iki 10 mg/l, efektyvumas didėja, tačiau toliau didinant jis pradeda kristi. Taigi optimaliausia koncentracija yra 10 mg/l, mažesnė ar didesnė koncentracija sumažina fotokatalizės proceso greitį, ir stabdo tirpalo skaidymą. Taip gali būti dėl to, kad nėra sugeneruojama pakankamai hidroksi radikalų, nes dėl didelės tirpalo koncentracijos yra uždengiamos aktyvios zonos TiO<sub>2</sub> paviršiuje.

Taigi, Mg priemaišos TiO<sub>2</sub> dangoje sumažina krūvininkų rekombinacijos greitį, dėl šios priežasties, daugiau elektronų pereina iš TiO<sub>2</sub> į tirpalą jį skaidydami, bei tokia pati dalis elektronų pereina iš tirpalo į TiO<sub>2</sub> paviršių, užpildydami skylės valentinėje juostoje (žr. 1.1.1 pav.).

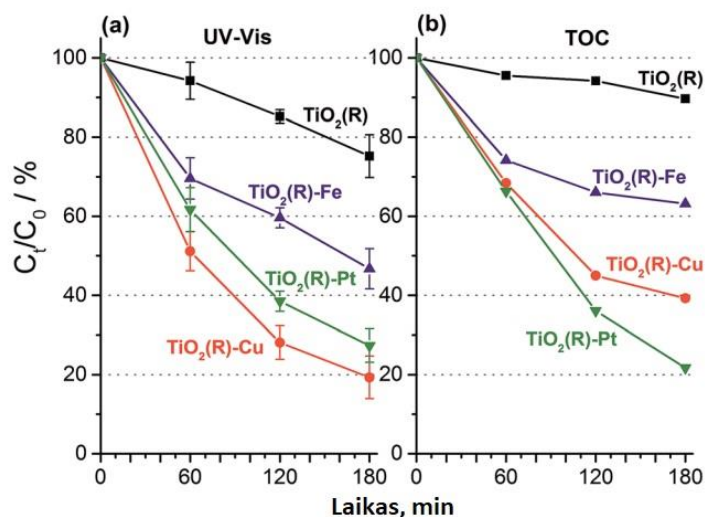
#### 1.4. Vario įtaka TiO<sub>2</sub> fotokatalitinėms savybėms

Į TiO<sub>2</sub> kristalinę gardelę įterpiant kitų metalų priemaišų galima paspartinti elektronų pernašą iš valentinės juostos į laidumo juostą, bei sumažinti rekombinacijos proceso spartą. Vario priemaišos, lyginant su magniu, šiuo atveju ne tik sumažina rekombinacijos spartą, bet ir padidina elektronų pernašos, iš valentinės juostos į laidumo juostą, greitį. Įterpus Cu priemaišų į TiO<sub>2</sub> kristalinę gardelę galima paspartinti elektronų pernašą iki, ant TiO<sub>2</sub> paviršiaus, adsorbuoto deguonies, taip paspartinama deguonies redukcija (27). Nors tyrimai buvo atliekami vandens valymo tikslais, tačiau proceso kinetika išlieka ta pati. 1.4.1 pav. pavaizduota paprasta kinetika, kuomet priemaišos sąlygoja lėtesnį rekombinacijos procesą, bei greitesnę deguonies redukciją.



**1.4.1 pav.** Elektronų sužadavimo, krūvininkų rekombinacijos bei deguonies redukcijos proceso eiga, kai yra grynas  $\text{TiO}_2$  (kairėje) ir  $\text{TiO}_2$  turintis Cu priemaišų. (CB – laidumo juostos; VB – valentinė juosta) (27)

Šiame darbe, buvo nustatytas ne tik vario poveikis  $\text{TiO}_2$  fotokatalitinėms savybėms, bet ir geležies ir platinos. Visais atvejais nustatyta optimali priemaišų koncentracija yra ganėtinai maža – 0,12% Cu priemaišų, 0,13% Fe priemaišų ir 0,34% Pt priemaišų (atskirai). Šiuo atveju, didžiausias fotokatalitinis efektyvumas buvo pastebėtas, kai  $\text{TiO}_2$  kristalinėje gardelėje yra Cu priemaišų. Tyrimo metu buvo skaidomas organinis junginys 4-chlor-ofenolis (toliau 4 – CP) ir jis buvo apšviestas UV spinduliuote iki 3 valandų. Cu priemaišų turintis  $\text{TiO}_2$  per 3 valandas išskaidė iki 80% organinio junginio, Fe priemaišų turintis  $\text{TiO}_2$  – 54% ir Pt – 73%, kai tuo tarpu grynas  $\text{TiO}_2$  vos 25% (27).

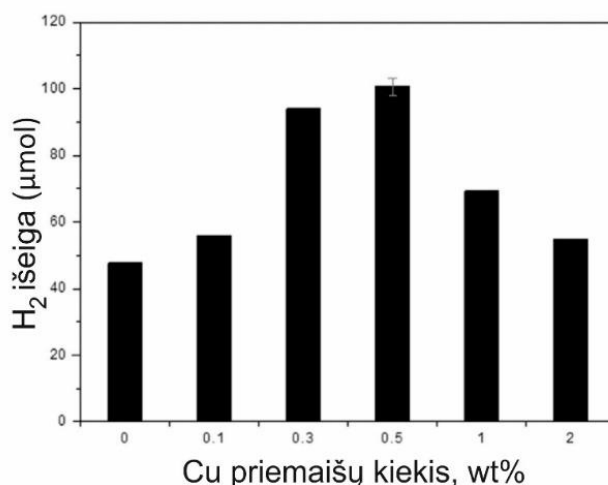


**1.4.2 pav.** Likutinis anglies kiekis 4-CP tirpale, naudojant  $\text{TiO}_2$  kaip fotokatalizatorių turintį Cu-, Pt- ir Fe-priemaišų. Tirpalo skilimas deguonies aplinkoje (a) ir argono dujų aplinkoje (b) (27)

Pirmuoju atveju (žr. 1.4.2 pav. a dalis) procesas buvo vykdomas deguonies aplinkoje, čia matome, kad vario  $k_{app}$  yra didesnis nei geležies ar platinos. Tačiau į sistemą prileidus argono (Ar) dujų (žr. 1.4.2 pav. b dalis) matome, kad visų bandinių, išskyrus Pt priemaišų turinčio  $\text{TiO}_2$  fotokatalizės proceso sparta drastiškai sumažėja. Taip yra dėl to, kad aplinkoje sumažėja deguonies atomų, kurie veikia kaip elektronų akseptoriai. Platinos turintis  $\text{TiO}_2$  pasižymi geresnėmis

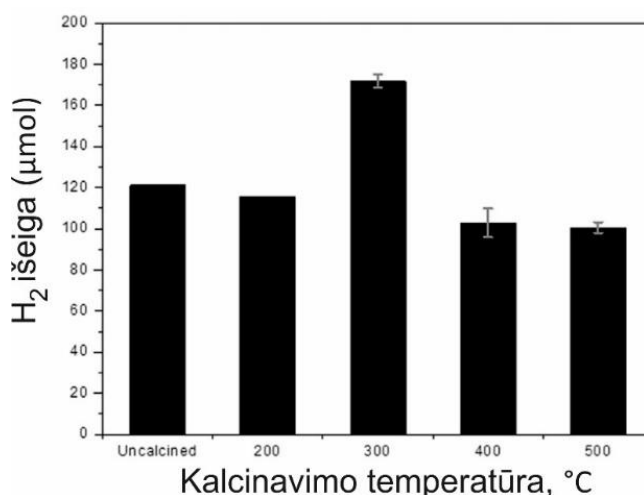
savybėmis esant Ar dujų aplinkoje dėl to, kad būtent tokia struktūra pasižymi gera karboksi grupių dekarbonizacija (27-30). Galime pažymėti du dalykus, jog fotokatalizės procese svarbus yra ne tik fotokatalizatorius ar skaidomas tirpalas ir jo koncentracija, tačiau ir aplinka kurioje jis yra skaidomas. Didesnė deguonies koncentracija sąlygoja efektyvesnę fotokatalizės procesą. Taip pat lyginant priemaišas, matome, kad Cu priemaišų turintis  $\text{TiO}_2$  turi geresnes fotokatalitines savybes.

Mokslininkų grupė iš Australijos ištyrė  $\text{CuO}_x$  įtaką  $\text{TiO}_2$  fotokatalizės procesui, naudodami  $\text{CuO}_x$  klasterius ir didesnes daleles, kartu keisdami Cu oksidacijos laipsnį. Jie nustatė, kad  $\text{H}_2$  gavybos efektyvumas labai priklauso nuo Cu koncentracijos  $\text{TiO}_2$  (28).



**1.4.3 pav.** Išsiskyrusio vandenilio kiekio iš metanolio vandeninio tirpalo priklausomybė nuo Cu priemaišų koncentracijos  $\text{TiO}_2$  dangoje. Bandiniai buvo laikomi 3h po UV spinduliuote (28)

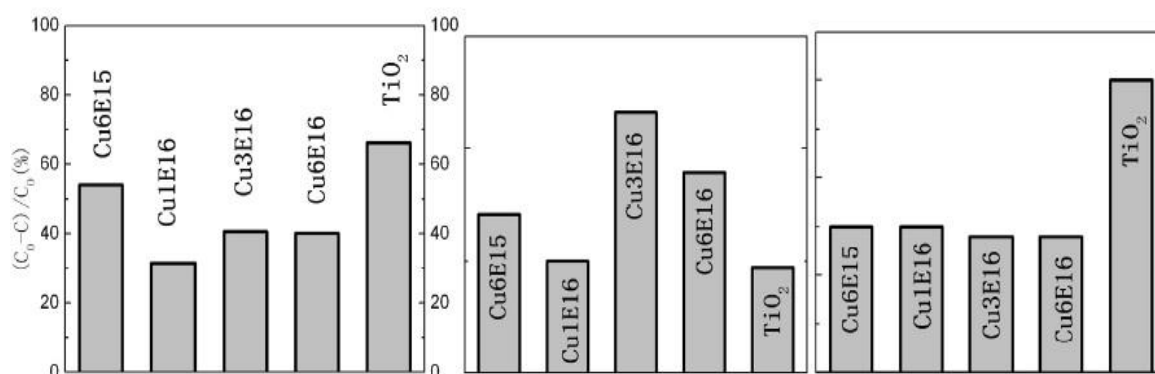
Pagal jų gautus rezultatus matome, kad yra kritinė Cu koncentracijos vertė, kuomet pasiekiamas didžiausias fotokatalizės proceso efektyvumas (žr. 1.4.3 pav.). Optimali priemaišų koncentracija yra ~0,5%, didinant ar mažinant kritinę vertę – efektyvumas krenta. Šie tyrėjai taip pat pastebėjo, kad  $\text{H}_2$  gavyba priklauso ir nuo plokštelių apdirbimo technologinių parametru.



**1.4.4 pav.** Vandenilio gavybos iš metanolio tirpalo fotokatalizės proceso metu priklausomybė nuo kalcinavimo temperatūros (28)

Kaip matome, pagal 1.4.4 pav. turint vieną priemaišą, šiuo atveju Cu, plačiame intervale galime keisti TiO<sub>2</sub> fotokatalitinį aktyvumą, bei rasti optimalias sąlygas, kai gaunamas didžiausias proceso efektyvumas. Šiuo atveju, optimali kalcinavimo temperatūra yra 300 °C. Efektyvumo tendencija panaši kaip ir priemaišų kiekio atveju, didinant ar mažinant kalcinavimo temperatūrą – efektyvumas mažėja.

Kita mokslininkų grupė iš Kinijos, nustatyda Cu koncentracijos įtaką fotokatalizės procesui, taip pat nustatė fotonų energijos įtaką, ir kaip naudojama spinduliuotė lemia fotoefekto efektyvumą (34).

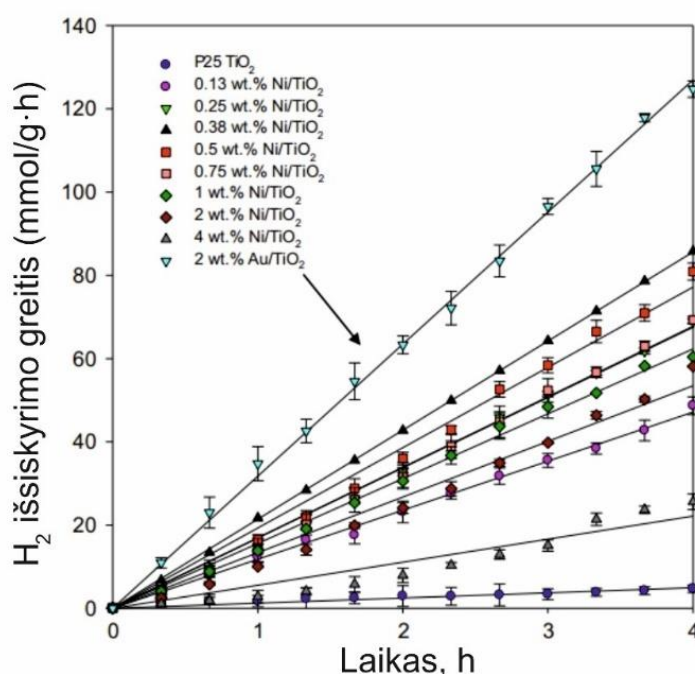


**1.4.5 pav.** Organinio tirpalo skaidymo efektyvumo, priklausomybė nuo procese naudojamos spinduliuotės. Iš kairės į dešinę: natūrali saulės spinduliuotė, VIS spinduliuotė, UV spinduliuotė (34)

Jie atliko tyrimą, jonų implantacijos būdų implantuodami Cu jonus į TiO<sub>2</sub> sluoksnius esant skirtingam jonų srautui:  $6 \cdot 10^{15}$  (Cu6E15);  $1 \cdot 10^{16}$  (Cu1E16);  $3 \cdot 10^{16}$  (Cu3E16);  $6 \cdot 10^{16}$  (Cu6E16) jonų/cm<sup>2</sup>. Pagal gautus rezultatus nustatė, kad didžiausias gryno TiO<sub>2</sub> efektyvumas yra esant UV spinduliuotei. Panašus efektyvumas yra esant natūraliai saulės spinduliuotei, tačiau apšvitinant bandinius tik VIS spinduliuote, matomas efektyvumo sumažėjimas (31-34). Didžiausias efektyvumas esant Cu priemaišų gaunamas kai naudojama matomos šviesos spinduliuotė ir implantuojamų jonų srautas, gamybos procese, yra  $3 \cdot 10^{16}$  jonų/cm<sup>2</sup> (žr. 1.4.5 pav.). Šiuo atveju stebima panaši tendencija kaip ir Australijos mokslininkų atliktame darbe. Matoma kritinė Cu jonų koncentracija, kuomet stebimas didžiausias fotokatalizės proceso efektyvumas. Bandinių struktūros gautos joninio implantavimo būdu yra tokios pačios, teoriškai, didžiausias efektyvumas turėtų būti esant mažesniai bangos ilgiui, t.y. UV spinduliuotei. Nagrinėjant gryną TiO<sub>2</sub>, didžiausias efektyvumas pasiekiamas kai naudojama UV spinduliuotė, tačiau kodėl efektyvumas krenta įterpus priemaišų, ir pakyla pakeitus spinduliuotę dar nėra aišku, tačiau taip vyksta ir su kitomis priemaišomis, tokiomis kaip: Cr, Fe, Ni, Zn ir kt. Tam įtaką galėjo daryti jonų implantacijos metu gautų priemaišų energetiniai lygmenys, kurie koreguoja TiO<sub>2</sub> draustinės juostos plotį (28-30).

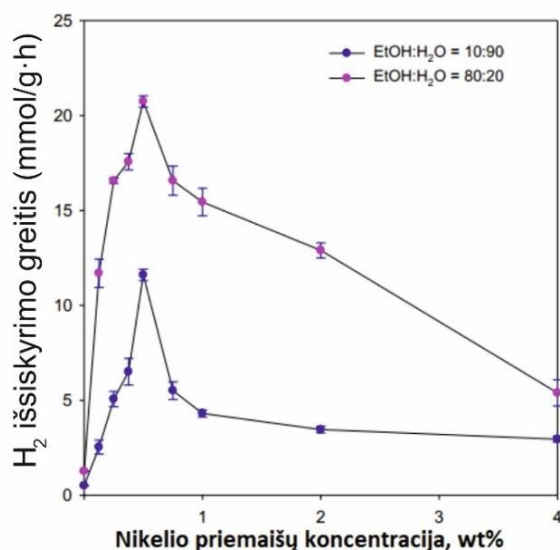
## 1.5. Nikelio įtaka TiO<sub>2</sub> fotokatalitinėms savybėms

TiO<sub>2</sub> fotokatalitinėms savybėms gerinti buvo panaudotos ir sunkiųjų metalų (Ni) priemaišos. Naujosios Zelandijos mokslininkai nustatė, kad Ni priemaišos turi tam tikrą optimalią vertę kaip ir Mg ar Cu priemaišos. Nustatyta, kad didžiausias išsiskyrusio vandenilio kiekis iš 80% etanolio vandeninio tirpalo, per 4h yra, kai Ni priemaišų koncentracija TiO<sub>2</sub> dangoje yra 0,5% (37). Didėjant bei mažėjant koncentracijai, tendencija išlieka ta pati, kaip ir su kitomis priemaišomis. Taip pat buvo ištirtas ir Au priemaišų turintis TiO<sub>2</sub>, kuris pasižymėjo 1,3 karto geresne vandenilio išėiga, nei TiO<sub>2</sub> turintis Ni priemaišų (žr. 1.5.1 pav.). Tačiau tokie rezultatai stebimi tik esant didesniai nei 15% koncentracijos etanolio vandeniniam tirpalui. Nepaisant to, nors Au/TiO<sub>2</sub> pasižymi geromis fotokatalitinėmis savybėmis, tačiau Au yra ekonomiškai netinkama priemaiša ir labai retai sutinkama tyrimuose (34-36).



**1.5.1 pav.** Vandenilio išsiskyrimo, iš 80% koncentracijos etanolio vandeninio tirpalo, greičio priklausomybė nuo Au ir Ni priemaišų, bei Ni priemaišų kiekio TiO<sub>2</sub> dangoje po UV spinduliuote (37)

Analizuojant fotokatalizės proceso kinetiką ir termodinamiką, buvo nustatyta, kad šiam procesui įtaką daro skaidomo tirpalo koncentracija. Žinoma, kad didesnė koncentracija sąlygoja didesnę elektronų kiekį tirpale, o elektronai yra tai, be ko nevyktų fotokatalizės procesas. Kaip kinta vandenilio išėiga fotokatalizės metu, keičiantis Ni priemaišų koncentracijai, ir esant skirtingai tirpalo koncentracijai, matome 1.5.2 pav. Stebimas smailės padidėjimas, kai koncentracija yra 0,5%. Tyrimai buvo atlikti naudojant 10% ir 80% koncentracijos etanolio vandeninius tirpalus.



**1.5.2 pav.** Vandenilio išsiskyrimo greitis priklausomai nuo Ni priemaišų koncentracijos TiO<sub>2</sub> dangoje, kai etanolio koncentracija yra 10% (EtOH:H<sub>2</sub>O) ir 80% (EtOH:H<sub>2</sub>O) (37)

Ni priemaišų turintis TiO<sub>2</sub> pasižymi puikiais fotokatalitinėmis savybėmis, norint išgauti vandenilį iš vandeninio etanolio tirpalo. Fotokatalizės proceso efektyvumas šiuo atveju yra aiškinamas elektronų pernašos į metalų jonus greičiu, kuomet varomoji proceso jėga gali būti apibrėžta kaip skirtumas tarp standartinio redukcijos potencialo ( $E_{M^{n+}/M^0}^0$ ) ir atitinkamo laidumo juostos elektronų Fermi lygmens ( $E_{CB}^0$ ). Šiame darbe, elektronų tarp sluoksniu perėjimas apibrėžiamas Tafel lygtimi:

$$\log K_{et} = \log K_{et}^0 + \frac{\alpha}{0,059} (E_{M^{n+}/M^0}^0 - E_{CB}), \quad (32)$$

čia  $K_{et}$  – elektronų pernašos greitis,  $(E_{M^{n+}/M^0}^0 - E_{CB})$  – varomoji jėga,  $\alpha$  – perėjimo koeficientas,  $K_{et}^0$  – varomosios jėgos  $(E_{M^{n+}/M^0}^0 - E_{CB})$  greičio konstanta. Elektronų perėjimo greičio konstanta apskaičiuojama:

$$K_{et} = \frac{k_2'}{4\pi R^2}, \quad (33)$$

čia  $R$  – suminis TiO<sub>2</sub> dalelių ir elektronų akseptorių skersmuo, o  $k_2'$  yra susijęs su sumine antros eilės greičio konstanta  $k_2^{obs}$

$$k_2' = k_2^{obs} \cdot 1000/N_A. \quad (34)$$

Elektronų pernašos greitis iš TiO<sub>2</sub> link Ni ( $Ni^{2+} + 2e_{TiO_2}^- \rightarrow Ni^0$ ) yra  $5,45 \cdot 10^{-6}$  cm/s, o tai yra dviem eilėmis mažesnis lyginant su Cu ( $Cu^{2+} + 2e_{TiO_2}^- \rightarrow Cu^0$ ), kurio elektronų pernašos greitis yra  $1,87 \cdot 10^{-4}$  cm/s. Taigi, galime pažymėti, kad Ni kaip ir Mg pasižymi viena būdingąja savybe, tai krūvininkų rekombinacijos greičio mažinimu, kai tuo atveju Cu pasižymi ir greita elektronų pernaša (34,35,36,38).

## 1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Fotokatalizės proceso greitis priklauso nuo jo termodinamikos, taigi galime teigti, kad varomoji jėga yra termodinaminio pobūdžio. Pagrindiniai veiksniai kurie daro įtaką fotokatalizės proceso greičiui yra skaidomo tirpalo koncentracija ( $H_2O$  atveju, tai vandens pH), temperatūra bei spinduliuotės intensyvumas bei jos prigimtis. Kiekvienas iš trijų paminėtų veiksnių daro tiesioginę įtaką puslaidininkio Fermi lygmens pasikeitimui, o temperatūra ir šviesos intensyvumas netiesiogiai priklauso vienas nuo kito. Mažėjant skaidomo tirpalo koncentracijai mažėja aktyvių elektronų koncentracija tirpale, o šie elektronai daro tiesioginę įtaką proceso greičiui. Vykstant tirpalo skaidymui, greitis bei koncentracija mažėja laike ir tiesiogiai priklauso vienas nuo kito. Temperatūra taip pat daro didelę įtaką fotokatalizės procesui. Didinant temperatūrą, elektronams suteikiama papildoma energija leidžianti peršokti į didesnius energijų lygmenis. Šviesos intensyvumas bei prigimtis yra vienas iš pirminių faktorių darančių įtaką proceso efektyvumui. Priklausomai nuo šviesos prigimties: UV spinduliuotė, regimosios šviesos spinduliuotė ar natūrali saulės šviesa, skiriasi fotonų energija, bei pačio fotokatalizatoriaus absorbcija tam tikram šviesos bangos ilgiui.

Daug puslaidininkių yra ištyrinėta, tačiau plačiausiai taikomas ir optimaliausiomis fotokatalitinėmis savybėmis pasižymintis fotokatalizatorius yra  $TiO_2$ . Nors fotokatalizatorius atlieka tik iniciatoriaus vaidmenį visame procese ir palaiko krūvininkų generaciją, tačiau pritaikius priemaišas, tokias kaip Mg, Ni ar Cu, galima kontroliuoti krūvininkų perėjimą iš valentinės juostos į laidumo juostą, bei krūvininkų rekombinaciją. Nustatyta, kad optimali priemaišų koncentracija yra 0,1-1 %, priklausomai nuo naudojamų priemaišų. Kiekviena priemaiša turi tam tikrą optimalią koncentraciją kuomet fotokatalizės procesas yra efektyviausias, o didinant ir mažinant šias vertes, efektyvumas mažėja. Fotokatalizatoriaus formavimas ir paruošimas tyrimui, taip pat daro įtaką fotokatalizės proceso efektyvumui.

Nepaisant daugybės atliktų tyrimų, dar nėra pilnai suprantamas fotokatalizės proceso pobūdis ir nuo ko jis priklauso, todėl galima tik interpretuoti gautus rezultatus remiantis kitų atliktais darbais.



## 2. TYRIMO METODAI

Tiriamieji bandiniai: ant nerūdijančio plieno plokštelių, buvo užnešti Cu-, Ni-, Mg- /TiO<sub>2</sub> danga naudojantis „PVD 75“ sistemą (žr. 2.1.1 pav.). Darbo metu buvo naudojami 2 Ti katodai ir po vieną Cu-, Ni-, Mg- katodą. Priemaišų koncentracijos TiO<sub>2</sub> dangoje buvo reguliuojama keičiant katodo galią (tiesiogiai nusodinant) ar katodo sklendės pagalba – uždariant bei atidarant sklendę tam tikrame laiko intervale. Pradžioje difuziniu siurbliu, iš kameros išsiurbiamos didesnės atmosferos dalelės, pasiekiamas  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr slėgis (1 Torr ~ 133,3 Pa). Tuomet naudojant turbomolekulinį siurblį pasiekiamas aukštas vakuumas iki  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr, pridaroma turbomolekulinio siurblio sklendė ir į kamerą įleidžiamos darbinės Ar dujos kartu su O<sub>2</sub> dujomis. Darbo metu naudojamų dujų santykis buvo: Ar – 80%, O<sub>2</sub> – 20%. Nusistovėjus  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  Torr slėgiui, paduodama įtampa į katodus. Ti katodai prijungiami prie DC šaltinio, Mg – pDC, Cu – RF, Ni – DC. Ti katodui buvo paduodama pastovi įtampa – 250 W, Mg ir Ni katodų įtampa buvo keičiama, priklausomai nuo norimo priemaišų kiekio. Cu priemaišų koncentracija buvo valdoma sklendės pagalba, todėl įtampa buvo pastovi – 50 W. Užsidegus Ar dujų plazmai, buvo pradėtas vykdyti dangos nusodinimas. Gautų Mg-, Cu-, Ni- priemaišų turinčių TiO<sub>2</sub> dangų rezultatai pateikti 1 lentelėje.

**Lentelė 1.** Tiriamųjų bandinių žymėjimas, koncentracijos ir  $k_{app}$  koeficientas.

Mg/TiO <sub>2</sub>			Cu/TiO <sub>2</sub>			Ni/TiO <sub>2</sub>		
Bandinio nr.	Konc., %	$k_{app}$ , min <sup>-1</sup>	Bandinio nr.	Konc., %	$k_{app}$ , min <sup>-1</sup>	Bandinio nr.	Konc., %	$k_{app}$ , min <sup>-1</sup>
CM1	1	0,01015	CM6	21	0,00128	CM11	3,6	0,00214
CM2	4,1	0,00474	CM7	13,5	0,00111	CM12	1,4	0,00519
CM4	14,1	0,00227	CM8	8,4	0,00432	CM13	11,6	0,00170
CM5	17,5	0,00162	CM9	4,5	0,00646	CM14	17,9	0,00092
CM16	0,9	0,01866	CM10	3,4	0,00631	CM15	20,2	0,00114
OR		0,00080	CM2:4	0,6	0,02221	CM17	0,5	0,01317
TiO <sub>2</sub>		0,01160	CM2:8	0,3	0,01373			

Gautų bandinių koncentracijos buvo nustatytos ir apskaičiuotos naudojant EDS bei XPS (mažų koncentracijų atveju) spektroskopijas. Priede Nr. 1 pateikta priemaišų kiekio priklausomybė nuo pDC, DC šaltinio galios bei sklendės „on/off“ santykio. Pagal pateiktas priklausomybes matyti, kad Mg priemaišų kiekio priklausomybė nuo DC ar pDC šaltinio galios yra tiesinė ir didėjant šaltinio galiai, priemaišų kiekis taip pat didėja. Tuo atveju, Ni priemaišų kiekio priklausomybė nuo naudojamo šaltinio galios yra netiesinė, ir naudojant DC šaltinį, didėjant galiai,

priemaišų kiekis mažėja. Cu atveju, koncentracija buvo reguliuojama sklandžiai pagalba. Matome, kad didėjant „on/off“ santykiui, priemaišų kiekis didėja eksponentiškai.

Fotokatalizės efektyvumo tyrimo metu buvo naudojamas tyrimų stendas (aprašytas 2.6 skyriuje). Bandiniai buvo panardinami į oksalo rūgštį ir laikomi 30 min. visiškoje tamsoje, kad nusistovėtų pusiausvyra. Pačioje pradžioje, bei tyrimo eigoje, 20 min. intervalu buvo imami tirpalo mėginiai, nenutraukiant fotokatalizės proceso. Paimti mėginiai buvo skiedžiami su distiliuotu vandeniu, santykiu 4:2. Skiedimas buvo atliekamas norint sumažinti proceso paklaidas dėl tirpalo kiekio praradimo viso fotokatalizės proceso metu. Bandiniai buvo tiriami su „Shimadzu TOC-L“ norint nustatyti bendrą likutinį anglies kiekį tirpale. Taikant XRD, SEM ir EDS metodiką buvo ištirti bandinių paviršiai, bei elementinė sudėtis prieš ir po proceso.

### **2.1. Magnetroninis dulkinimas „PVD 75“**

Fizikinis nusodinimas iš garų fazės, dar kitaip vadinamas joninis dulkinimas, naudojamas plonų dangų nusodinimui atlikti. Joninio dulkinimo sistema susideda iš dviejų elektrodų: katodo (dulkinamoji medžiaga) ir anodo (padėklas). Katodas, priklausomai nuo to, kokia medžiaga (ar laidininkas, puslaidininkis, ar dielektrikas) gali būti prijungta prie tiesioginės įtampos šaltinio (DC – *direct current*) arba prie aukšto dažnio įtampos šaltinio (RF – *radio frequency*). Kameroje reikalingas iš dalies aukštas darbinis dujų slėgis (1–10 Pa), tam kad iš katodo išmušti atomai pasiektų padėklą. Užnešimą atlikti atmosferos slėgyje nebūtų įmanoma dėl atmosferoje esančių dalelių, kurios išsklaidytų atomus ir jie nepasiektų padėklo. Esant aukštam darbiniam slėgiui, mažėja pernešamų atomų sklaida, tačiau kartu ir atomų difuzija link padėklo, dėl to yra mažas dangų nusodinimo greitis. Darbo metu dažniausiai naudojamos argono dujos (Ar) kartu su deguonimi (O<sub>2</sub>), priklausomai nuo to, kokią dangą norime gauti. Susidarius potencialui tarp elektrodų, elektronai yra įgreitinami elektrinio lauko, susiduria su Ar dujų atomais ir juos jonizuoja – žerintysis išlydis. Virš katodo susidaro Ar dujų plazma ir teigiami Ar<sup>+</sup> jonai pradeda bombarduoti neigiamą krūvį turintį katodą, išmušdami iš jo atomus. Medžiagos atomai, kurie, dėl esančio didelio slėgio, judėdami link padėklo susiduria su dujų molekulėmis, praranda dalį savo kinetinės energijos, dėl to jų judėjimas tampa difuzinis. Kadangi vyksta atomų sklaida, tai medžiaga nusėda ne tik ant padėklo, bet ir ant kameros sienelių. Proceso metu katodo paviršiaus temperatūra padidėja, dėl jo paviršiuje susidariusios plazmos, todėl reikalingas katodo aušinimas, ir tai daroma iš katodo kitos pusės. Priklausomai nuo to, kokio grynumo yra naudojama katodo medžiaga, tokią dangą ir gausime. Naudojant skirtingų medžiagų katodus vienu metu, galime gauti įvairias dangas su priemaišomis (39).

DC sistemos gali būti naudojamos tik elektrai laidžioms medžiagoms, dielektrikams naudojamos aukštadažnio dujų išlydžio sistemos. Šiuo atveju, sistemoje tarp elektrodų sudaroma

mažo dažnio kintamoji įtampa ir susidaro žerintysis išlydis. Skirtumas tarp DC ir RF sistemų yra tas, jog pastaruoju atveju dujų jonizacijos procese dalyvauja ir antriniai elektronai. Dėl šios priežasties galima teigti, jog RF sistemose elektrodai išlydyje beveik nedalyvauja. Žinome, jog elektronai yra lengvesni nei jonai, dėl šios priežasties tarp elektrodų susidaro teigiamas potencialas, t.y. jonai susikoncentruoja plazmos viduryje, o elektronai – šonuose. Tokiu būdu, tarp plazmos ir elektronų susidaro elektrinis laukas, kuris įgreitina jonus ir šie apšaudo elektrodus. Kitas skirtumas tarp DC ir RF tas, kad čia apšaudomi abu elektrodai, tiek anodas tiek katodas dulka vienodai. Norint išvengti to, reikia sumažinti vieno elektrodo plotą. Tokiu atveju skirtūsi jonų srauto tankis į elektrodus, nors patys srautai išliktų vienodi. Jeigu prijungiame prie mažesnio katodo grandinės kondensatorių, elektrodas įgyja didesnę neigiamą potencialą ir yra apšaudomas didesnę srovės tankį turinčiais jonais (39).



**2.1.1 pav.** Kurt J. Lesker PVD 75 sistema (kairėje) ir vakuuminė kamera su katodais (dešinėje)

Dažnai pasitaiko bendrai naudojamos sistemos, kuomet naudojant RF, kartu naudojamas ir DC šaltinis kontroliuoti katodo (taikinio) potencialą plazmos atžvilgiu. Dėl šios priežasties galima lengvai kontroliuoti nusodinimo greitį, dulkejimo intensyvumą. Dažnai DC sistemose galima panaudoti ir RF šaltinį norint nuvalyti katodą, ir pašalinti priemaišas iš sistemos. Žinome, jog dėl mažo vakuumo, dažnai DC sistemose padėklą pasiekia ir priemaišos esančios kameroje. Todėl prieš atliekant padengimą, dažnai katodai nuvalomi naudojantis RF šaltinį (40).

## **2.2. Elektronų dispersijos spektroskopija „Bruker X Flash Quad 5040“**

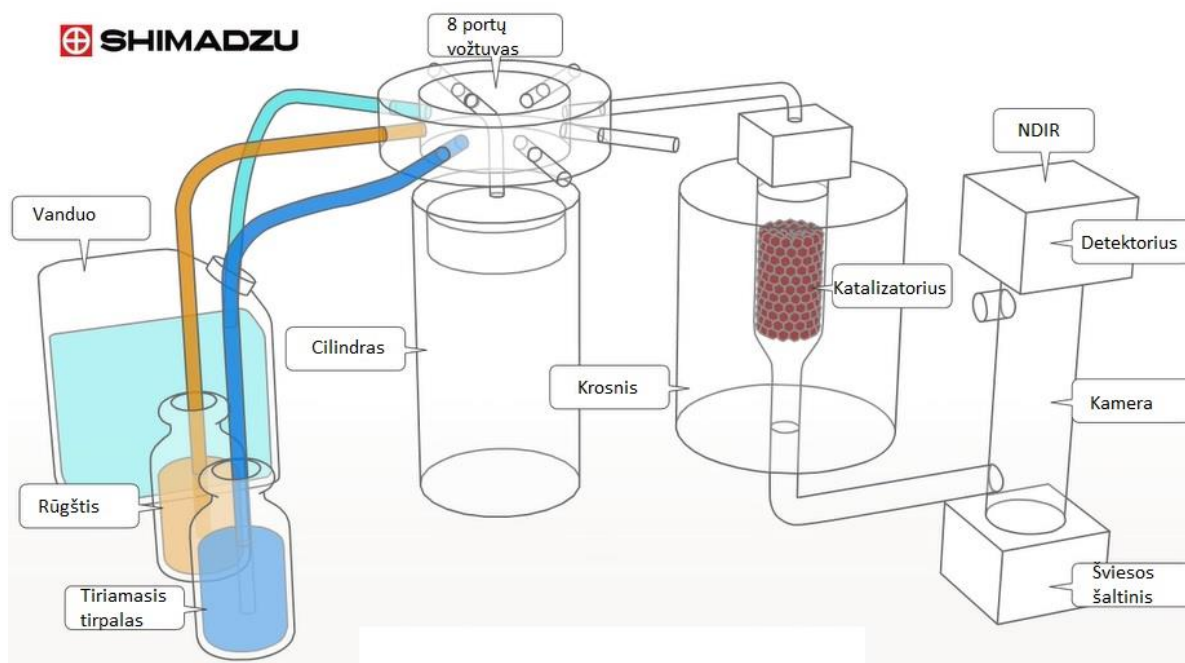
Elektronų dispersijos spektroskopija yra naudojama bandinio paviršiaus elementinei sudėčiai nustatyti. Ji pagrįsta tuo, kad kiekvienas elementas turi tik jam būdingą elektronų konfigūraciją. Bandinys yra apšaudomas didelės energijos fokusuotu elektronų pluoštu, įgreitintas elektronas

išmuša bandinio atomo vidinių sluoksnių elektroną, susidariusią vakansiją užpildo atomo išorinių sluoksnių elektronas, šį elektrono perėjimą lydi rentgeno spindulių emisija ir ji atvaizduojama Rentgeno difraktogramoje. Rentgeno spektras sudarytas iš ištisinio spektro, kuris atsiranda dėl elektronų stabdymo, ir būdingųjų smailių, kurios atsiranda dėl to, kad kokybinė analizė atliekama identifikuojant smailių padėtis, o kiekybinė remiantis smailių intensyvumu. Bandinio elementinei sudėčiai nustatyti buvo naudotas Lietuvos energetikos institute esantis Bruker X FLASH QUAD 5040 Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopas (41).

### 2.3. Organinės anglies tirpale tyrimai „Shimadzu TOC-L“

Anglies koncentracijos kitimo tirpale matavimai buvo vykdomi su „Shimadzu TOC-L“ įrenginiu. Ši technologija leidžia tirti tirpalus dideliame koncentracijų diapazone (nuo 4 µg/l iki 30 g/l). Galima ištirti ne tik lengvai išgarinamus, mažos molekulinės masės organinius tirpalus, bet ir makromolekulinius ar sunkiai išgarinamus tirpalus.

Veikimo principas: iš kiuvetės (ar kito indo kuriame būtų tiriamasis tirpalas) tirpalas perleidžiamas į cilindrą. Cilindre, priklausomai nuo tiriamo tirpalo, gali papildomai būti prileista vandens ar papildomos rūgšties. Tirpalas tuo atveju yra sumaišomas ir išleidžiamas iš cilindro ant įkaitinto katalizatoriaus. Šioje stadijoje organinis tirpalas pradeda garuoti, o jo sudėtyje esanti anglis prisijungia prie deguonies, kuri gali būti papildomai įleista į kamerą arba naudojama ant katalizatoriaus susidariusi oksido plėvelė. Iš šios kameros dujos nukreipiamos į CO<sub>2</sub> detektorius, kuriame fiksuojama bendra CO<sub>2</sub> koncentracija (žr. 2.3.1 pav.).



2.3.1 pav. TOC įrenginio schema (42)

## 2.4. Rentgeno spindulių difrakcija „Bruker D8 Advance“

Rentgeno spindulių difrakcija (XRD) yra greita analitinė technika, daugiausia naudojama kristalinių medžiagų fazės nustatymui, taip pat suteikia informacijos apie kristalinės gardelės parametrus.

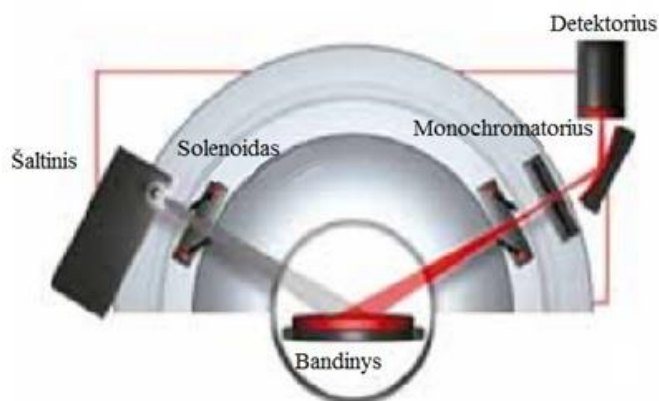
Rentgeno spindulių difrakcija (XRD) yra Rentgeno spindulių bangos ir dalelės dvilypumu paremtas kristalinių medžiagų struktūros analizės metodas. Šie rentgeno spinduliai yra generuojami katodo vamzdyje, po to filtruojami, norint gauti monochromatinę spinduliuotę. Šie spinduliai sukolimuojami norint juos sukcentruoti ir nukreipti į bandinį. Krintančio spindulio sąveikos su bandiniu metu gauname difragavusį spindulį, kai sąlygos tenkina Brago lygtį ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ ). Šie difragavę rentgeno spinduliai tuomet sugaunami, apdorojami ir suskaičiuojami. Skenuojant per bandinį  $2\theta$  kampų diapazoną, gaunamos visos įmanomos gardelės difrakcijos kryptys, dėl įvairios medžiagos kristalinės orientacijos. Perėjimas iš difrakcinių smailių į (d-spacing) kristalinės gardelės parametrus leidžia nustatyti medžiagos tipą, kadangi kiekviena medžiaga turi unikalius kristalinės gardelės parametrus. Paprastai tai pasiekama lyginant šiuos parametrus su etaloniniais šablonais.

Visi difrakcijos metodai paremti Rentgeno spindulių generacija rentgeno vamzdyje. Šie spinduliai nukreipti į bandinį, o difragavę spinduliai surenkami detektoriaus. Esminis visos difrakcijos komponentas yra kampas tarp krintančio ir difragavusio spindulio.

Rentgeno spindulių difraktometrai susideda iš 3 pagrindinių elementų: rentgeno vamzdžio, bandinio laikiklio ir rentgeno spindulių detektoriaus (žr. 2.4.1 pav.). Spinduliai generuojami elektroniniame vamzdyje, kaitinant siūlelį išlaisvinti elektronams, šie elektronai įgreitinami link taikinio, kurį jie pradeda bombarduoti. Kai elektronai įgauna pakankamai energijos išmušti bombarduojamos medžiagos vidinių sluoksnių elektronus, gaunamas charakteringas rentgeno spindulių spektras. Šis spektras susideda iš kelių komponentų, iš kurių dažniausias yra  $K_{\alpha}$  ir  $K_{\beta}$ .  $K_{\alpha}$  susideda iš  $K_{\alpha 1}$  ir  $K_{\alpha 2}$ .  $K_{\alpha 1}$  yra šiek tiek mažesnio bangos ilgio ir dvigubai intensyvesnis negu  $K_{\alpha 2}$ . Skirtingoms medžiagoms būdingi skirtingi bangos ilgiai. Būtinai filtravimas, norint gauti monochromatinius rentgeno spindulius, reikalingus difrakcijai.  $K_{\alpha 1}$  ir  $K_{\alpha 2}$  yra pakankamai arti vienas kito, kad būtų naudojamas jų abiejų vidurkis. Dažniausiai taikinio medžiagai naudojamas varis, jo  $K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ . Bandinys ir detektorius yra sukami ir fiksuojamas atspindėtų spindulių intensyvumas. Kai bandinį veikianys spinduliai tenkina Brago lygtį, spinduliai interferuoja ir gaunamas ryškus intensyvumo padidėjimas. Detektorius užfiksuoja šį rentgeno spindulių signalą ir paverčia jį intensyvumu, kuris parodomas kompiuterio ekrane.

Rentgeno spindulių difraktometro geometrija yra tokia, jog bandinys galėtų būti sukamas kolimuotų rentgeno spindulių kelyje kampu  $\theta$ , o detektorius, pritvirtintas ant rankenos galėtų sukurti

kampu  $2\theta$ . Prietaisas kurio pagalba yra sukamas bandinys vadinamas goniometru. Dažniausiai matavimai atliekami  $2\theta$  matavimu nuo  $5^{\circ}$  iki  $70^{\circ}$ .



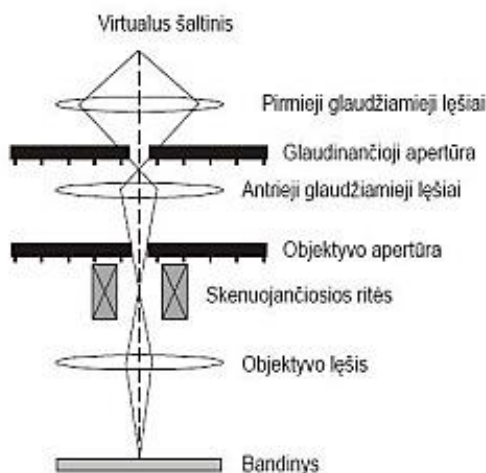
2.4.1 pav. Rentgeno spindulių difraktometro principinė schema (43)

Rentgeno spindulių difrakcija daugiausiai naudojama nežinomų kristalinių medžiagų identifikavimui (pvz. mineralų, neorganinių junginių, įvairių dangų ir kt.). Nežinomų kietųjų medžiagų nustatymas yra kritiškai svarbus geologijoje, aplinkos ir medžiagų moksle, inžinerijoje ir biologijoje (43).

## 2.5. Skenuojanti elektroninė mikroskopija

Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) naudojamas paviršiaus morfologijai bei struktūrai tirti. Šiuo metodu galima tyrinėti metalų, puslaidininkių, dielektrikų paviršius bei pjūvius. Taip pat ir organinių ar biologinių medžiagų struktūrą, bakterijas ar virusus.

Skenuojančiame elektroniniame mikroskope paviršiaus vaizdams gauti naudojamos elektronų šaltinio generuojamas elektronų pluoštas. Principinė mikroskopo schema pateikta 2.5.1 pav.



2.5.1 pav. Skenuojančio elektroninio mikroskopo principinė schema

Iš katodo emitavę elektronai elektriniais laukais įgreitinami, sufokusuojami į siaurą pluoštelį, kuris panaudojamas bandinio paviršiaus analizei. Vaizdas formuojamas dviem

skirtingais principais, pasitelkiant 2 skirtingus detektorius. Pirmasis – tai antrinių elektronų detektorius, reaguojantis į elektronus, kurie emituoja iš tiriamojo bandinio kai pastarasis sąveikauja su pirminiu elektronų pluošteliu. Antriniai elektronai patenka į detektorių, kuris registruoja energijas ir emisijos kampus. Taip suformuojamas vaizdas. Antrasis detektorius – pirminių arba išsklaidytų elektronų detektorius. Jis registruoja pirminius elektronus, kurie atsispindi nuo bandinio ir pagal sklaidos kampus formuoja vaizdą. Konkretaus skenuojančio elektroninio mikroskopo formuojamų vaizdų kokybę apsprendžia elektronų šaltinio dydis ir forma, o taip pat elektronų įgreitinimo įtampa ir pluoštu pernešamos srovės dydis.

Vakuumo sudarymo sistema reikalinga, jog elektronai susidūrę su atmosferos dujų molekulėmis neišsklaidytų. Susidūrę elektronai praranda energijas, pakinta jų trajektorija, kas blogina vaizdo ryškumą bei kontrastą. Esant aukštai įtampai, padidėjus drėgmei galimi įvairūs prasimušimai ir aparatas gali būti sugadintas. Kuo didesnis vakuumas tuo geresni vaizdo ryškumas ir kontrastas.

Norimą didinimą leidžia reguliuoti vaizdo stebėjimo, kontrolės ir valdymo sistemos. Šiuo mikroskopu vaizdą galima padidinti nuo 15 iki 100000 kartų, sistema taip pat leidžia reguliuoti vaizdo kontrastą bei šviesumą, taip pat fokusuoti vaizdą ekrane. Galima rinktis atsispindėjusių arba antrinių elektronų režimą, elektroniniu būdu paslinkti vaizdą ekrane x ir y kryptimis. Mikroskopo didinimas – tai vaizdo ekrane ir skenuojamojo bandinio ploto santykis, o skiriamąją gebą nulemia elektronu pluošto skerspjūvio plotas bandinio plokštumoje (44).

Darbe naudotas JSM5600 skenuojantis elektroninis mikroskopas, esantis Lietuvos energetikos instituto, vandenilio energetikos technologijų centre.

## 2.6. Fotokatalitinių savybių tyrimo stendas

Tyrimo metu buvo naudojamas oksalo rūgšties tirpalas. Oksalo rūgštis dar kitaip vadinama etano dirūgštimi arba rūgštynių rūgštimi. Tai yra baltos spalvos milteliai (kristalai). Oksalo rūgštis turi dvi karboksigrupes: HOOC-COOH (bendra cheminė formulė C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Nors šis junginys yra labai stipri organinė rūgštis, tačiau jos sudėtis yra mažiau stabili lyginant su metileno mėliu. Nedidelis kiekis šios rūgšties lengvai tirpsta kambario temperatūroje (14,3g/100 ml, 25°C).

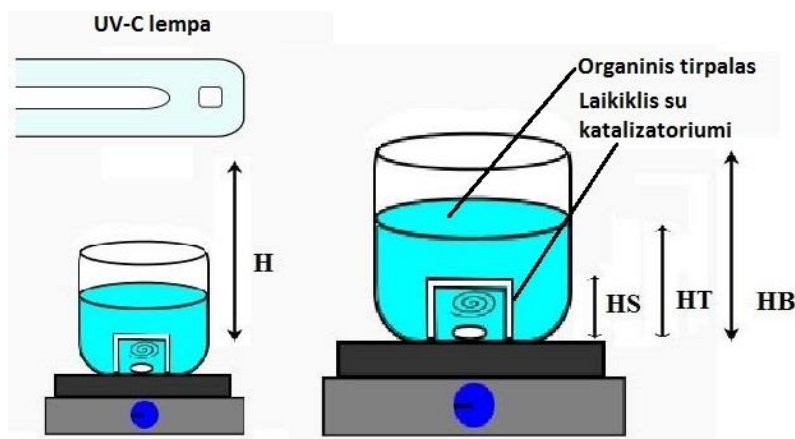
Oksalo rūgštis skyla dviem etapais:



- I. Oksalo rūgšties skilimas į skruzdžių rūgštį.
- II. Skruzdžių rūgšties skilimas į anglies dioksidą ir vandenį.

Oksalo rūgštis yra mažesnio stabilumo lyginant su vandeniu, taigi teigti jog analogiškas poveikis bus  $H_2$  atskyrimo iš vandens – negalime. Galime tik daryti prielaidą, koku atveju fotokatalizės procesas yra efektyvesnis.

Įrenginio, kuriame buvo atliekama bandinių esančių tam tikrame organiniame tirpale švitinimas UV-C šviesoje, schema pavaizduota 2.6.1 pav.



**2.6.1 pav.** Fotokatalitinių savybių tyrimo stendo principinė schema. (H – atstumas tarp laikiklio ir lempos; HS – laikiklio aukštis; HT – tirpalo aukštis; HB – indo aukštis)

Čia,  $H=86$  mm,  $HS=25$  mm,  $HT=45$  mm,  $HB=70$  mm. Visų tyrimų metu buvo palaikomi vienodi, schemoje pavaizduoti, aukščiai. Neišvengta buvo tik tirpalo aukščio kitimo, kadangi mėginiai buvo imami po 4 ml. Analizėje šis skysčio tūris kintant laikui neįvertinamas.

**Lentelė 2.** Fotokatalizės tyrimų ir tyrimų stendo parametrai.

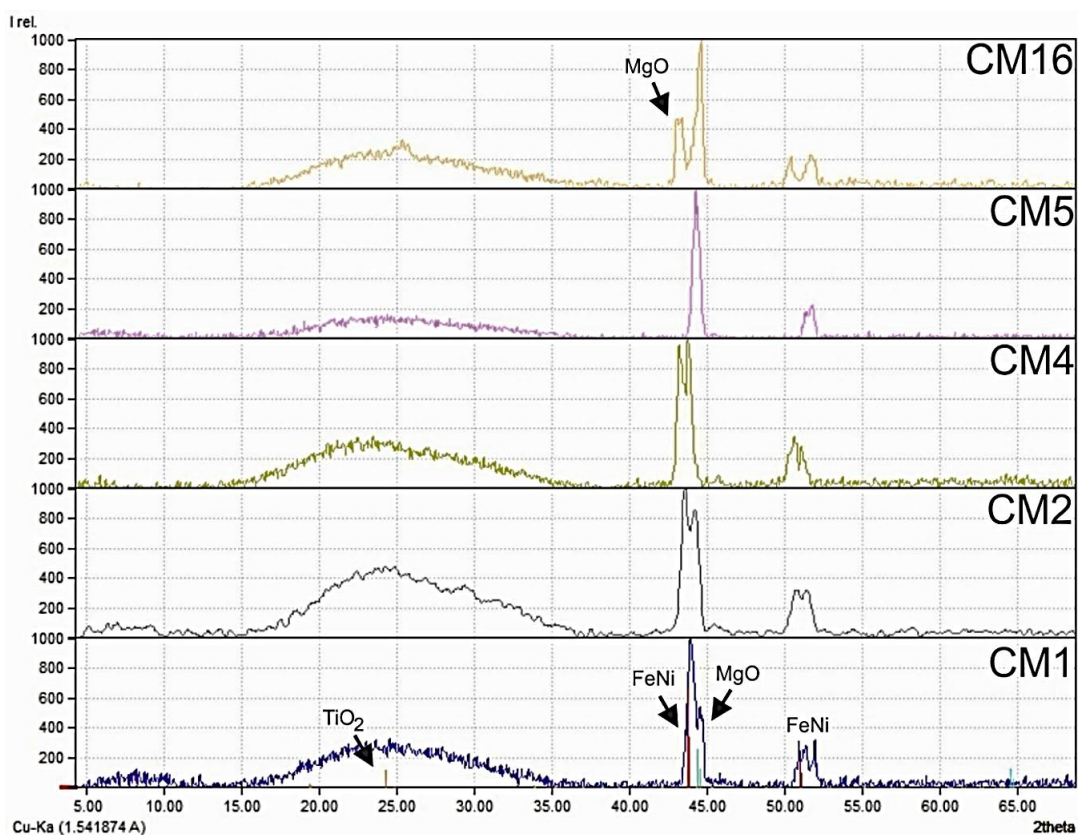
<b>Fotokatalizės tyrimų parametrai</b>	
Bandinio paviršiaus plotas, $mm^2$	<b>1600</b>
Atstumas nuo lempos iki laikiklio, mm	<b>50</b>
Atstumas nuo bandinio iki tirpalo paviršiaus, mm	<b>20</b>
Gyvsidabrio garų lempos bangos ilgis, nm	<b>254</b>
Gyvsidabrio garų lempos galia, W	<b>18</b>
Tirpalo tūris bandymų metu, ml	<b>250</b>
Tiriamąjo mėginio tūris, ml	<b>4+2(H<sub>2</sub>O)</b>

Kadangi stendas yra nekomercinio naudojimo, todėl išvengti matavimo paklaidų yra sudėtinga, tačiau fotokatalizės procesas priklauso nuo daugelio faktorių, o pagrindinis stende kintantis faktorius yra tirpalo kiekis. Jo kitimas yra iš dalies mažas, todėl įvertinti šias paklaidas yra sudėtinga.



### 3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

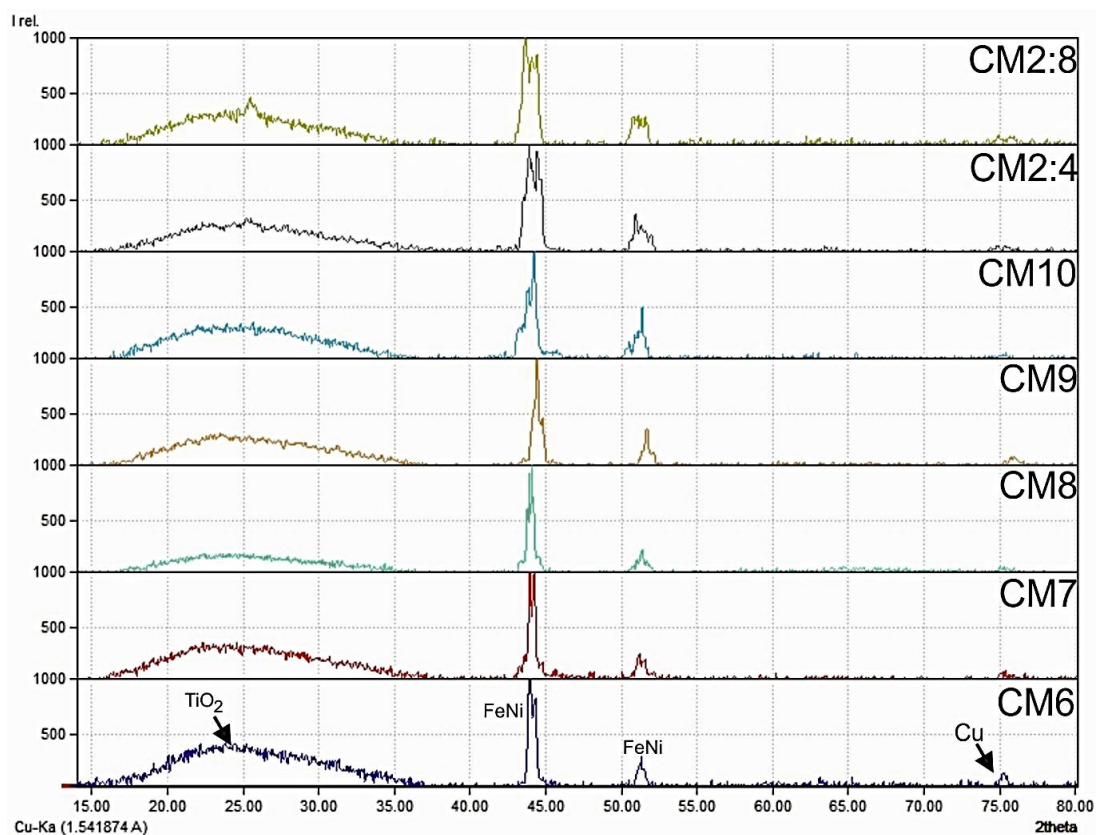
Suformuotos Mg/TiO<sub>2</sub> dangos buvo ištirtos naudojantis rentgeno spindulių spektroskopija. Remiantis gautais rezultatais (žr. 3.1 pav.) matome, kad gauta amorfinė TiO<sub>2</sub> danga turinti kristalinių Mg priemaišų. Didėjant Mg koncentracijai, pagal XRD spektrą matome, kad didėja Mg pikų intensyvumas (stebimas persiklojimas kartu su FeNi), vadinasi didėja susidariusių kristalų dydis, dėl to galime teigti, kad formuojasi stabilesnė struktūra. Analizuodami CM1 ir CM16 pastebime, kad sumažėjus priemaišų koncentracijai vos 0,1%, Mg pikas pasislenka link kairės pusės, vadinasi sumažėjus koncentracijai formuojasi naujos Mg-TiO<sub>2</sub> struktūros. Kadangi dangos buvo užneštos ant nerūdijančio plieno padėklų, matome intensyvias FeNi smailes.



3.1 pav. Mg/TiO<sub>2</sub> XRD spektras kintant Mg priemaišų koncentracijai TiO<sub>2</sub> dangoje. CM1 – 1%; CM2 – 4,1%; CM4 – 14,1%; CM5 – 17,5%; CM16 – 0,9%

Sumažėjus priemaišų koncentracijai susidaro kietasis TiO<sub>2</sub> ir Mg tirpalas. Mažėjant Mg priemaišų koncentracijai, mažėja Mg intensyvumas (žr. 3.1 pav.), vadinasi išnyksta kristalinės fazės Mg. Priemaišų dispersija TiO<sub>2</sub> struktūroje yra didelė, todėl Mg atomai tarpusavyje nesąveikauja ar sąveikauja labai mažai, ir nesudaro kristalinių gardelių. Dėl šios priežasties susidaro nestabili Mg/TiO<sub>2</sub> struktūra, atsiranda daugiau laisvųjų krūvininkų, paviršius tampa aktyvus. Dėl padidėjusio paviršiaus aktyvumo, deguonis yra lengviau adsorbuojamas ir greičiau perduoda elektronus į TiO<sub>2</sub>.

Analogiškai buvo suformuotos ir ištirtos Cu priemaišų turinčios TiO<sub>2</sub> dangos. Šiuo atveju mažėjant Cu priemaišų koncentracijai (nuo CM6 iki CM2:8), kristalinė Cu fazė beveik išnyksta, stebimas smailės intensyvumo sumažėjimas ir išplatėjimas (žr. 3.2 pav.).

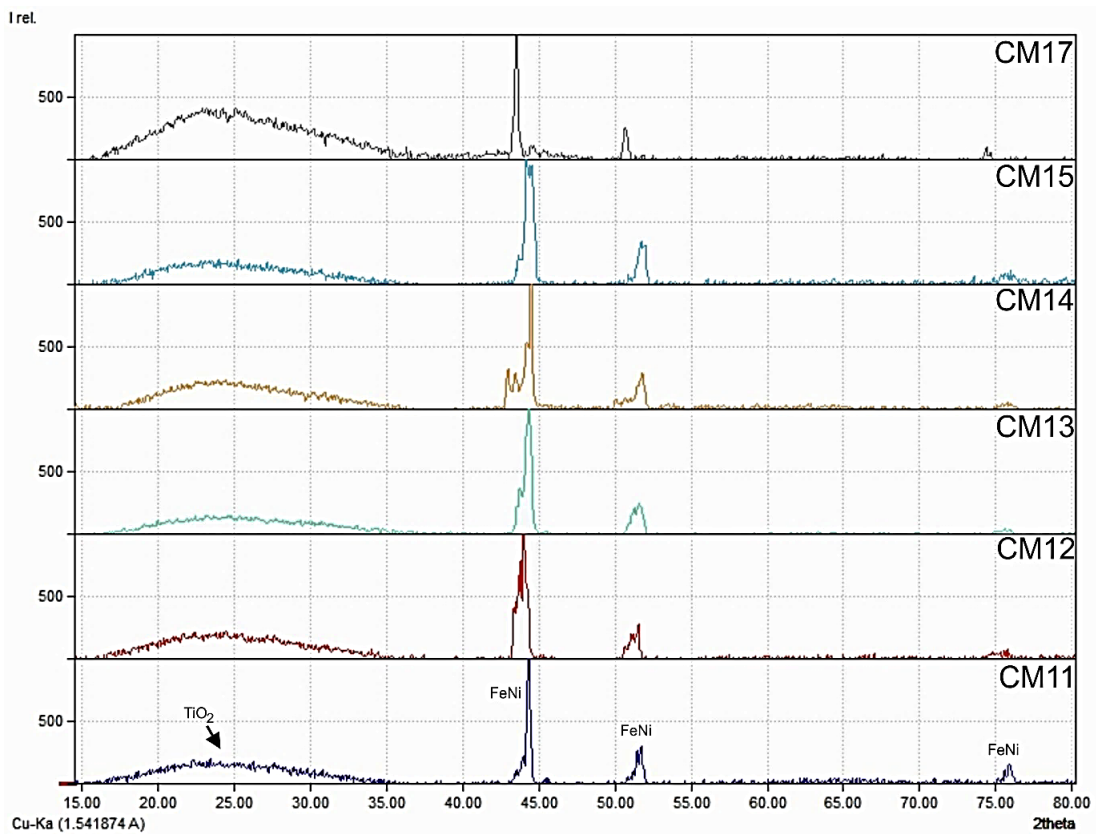


**3.2 pav.** Cu/TiO<sub>2</sub> XRD spektras kintant Cu priemaišų koncentracijai TiO<sub>2</sub> dangoje. CM6 – 21%; CM7 – 13,5%; CM8 – 8,4%; CM9 – 4,5%; CM10 – 3,4%; CM2:4 – 0,6%; CM2:8 – 0,3%

Kaip ir Mg atveju, čia susidaro kietasis tirpalas, kuomet pavieniai Cu atomai išsibarsto TiO<sub>2</sub> tarp kristalinėse ribose, defektuose ar nusėda paviršiuje sudarydami geresnes sąlygas deguonies adsorbacijai (žr. 3.10 pav.). TiO<sub>2</sub> struktūra visais atvejais lieka beveik nepakitusi.

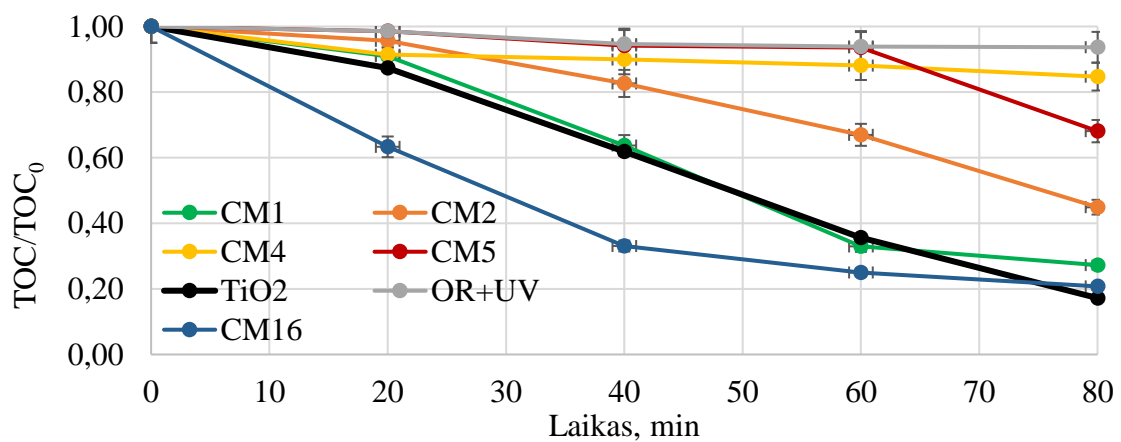
Dangos buvo formuojamos ant nerūdijančio plieno padėklų, todėl Ni priemaišų smailės persidengia su padėkle esančiu Ni, dėl šios priežasties apibūdinti Ni fazių pasikeitimus yra sudėtinga (žr. 3.3 pav.). Tačiau remiantis atlikta literatūros analize, bei kitų priemaišų elgsena, galime teigti, kad sumažėjus Ni koncentracijai, jis taip pat pasiskirsto TiO<sub>2</sub> struktūroje ir yra gaunamas kietasis tirpalas.

Atlikus XRD analizę, stebimas priemaišų fazių pasikeitimas mažėjant jų koncentracijai: keičiasi kristalinė fazė arba ji visai išnyksta. Dėl šios priežasties gautos dangos yra nestabilios, o paviršius yra aktyvus.



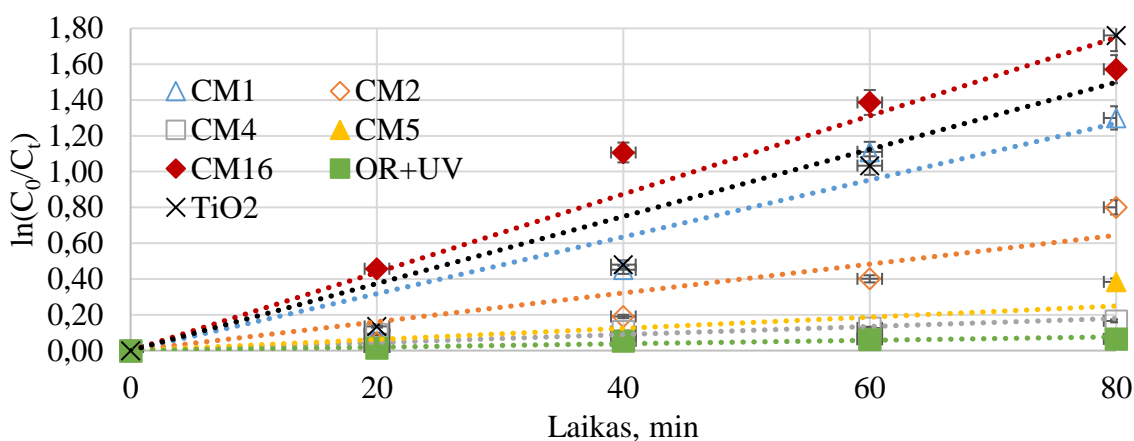
**3.3 pav.** Cu/TiO<sub>2</sub> XRD spektras kintant Cu priemaišų koncentracijai TiO<sub>2</sub> dangoje. CM11 – 3,6%; CM12 – 1,4%; CM13 – 11,6%; CM14 – 17,9%; CM15 – 20,2%; CM17 – 0,5%

Atliktas suformuotų dangų fotokatalitinių savybių tyrimas. Gauti rezultatai pateikti 26-31 paveikslėliuose. Taip pat, grafikuose palyginimui pateikti bandymai su grynu TiO<sub>2</sub>, bei nenaudojant fotokatalizatoriaus. Naudojant gryną TiO<sub>2</sub> po 80 min. išskaidoma šiek tiek daugiau nei 80% viso tirpalo (po 120 min. išskaidoma beveik 100%) ir  $k_{app} = 0,0116 \text{ min}^{-1}$ . Tuo tarpu, nenaudojant fotokatalizatoriaus, apšvitinus oksalo rūgštį UV spinduliuote, po 80 min. yra išskaidyta tik apie 5% viso tirpalo ir  $k_{app} = 0,0008 \text{ min}^{-1}$ .



**3.4 pav.** Likutinis organinės anglies kiekio pokytis laike, priklausomai nuo Mg priemaišų kiekio TiO<sub>2</sub> dangoje. CM1 – 1%; CM2 – 4,1%; CM4 – 14,1%; CM5 – 17,5%; CM16 – 0,9%

Pagal pateiktus rezultatus matome, kad didžiausias efektyvumas pasiekiamas, kai Mg priemaišų koncentracija yra 0,9%, tačiau laikui bėgant efektyvumas mažėja, ir praėjus daugiau nei 80 min, išskaidyto tirpalo kiekis yra mažesnis nei gryno TiO<sub>2</sub>. Remiantis literatūra (26) gauti panašūs rezultatai, kuomet didžiausias efektyvumas pasiekiamas kai Mg koncentracija yra ~1%. Nustatyta bendra fotokatalizės greičio konstanta  $k_{app} = 0,01866 \text{ min}^{-1}$ , kai Mg priemaišų koncentracija yra 0,9% ir ši konstanta yra didesnė nei gryno TiO<sub>2</sub>.

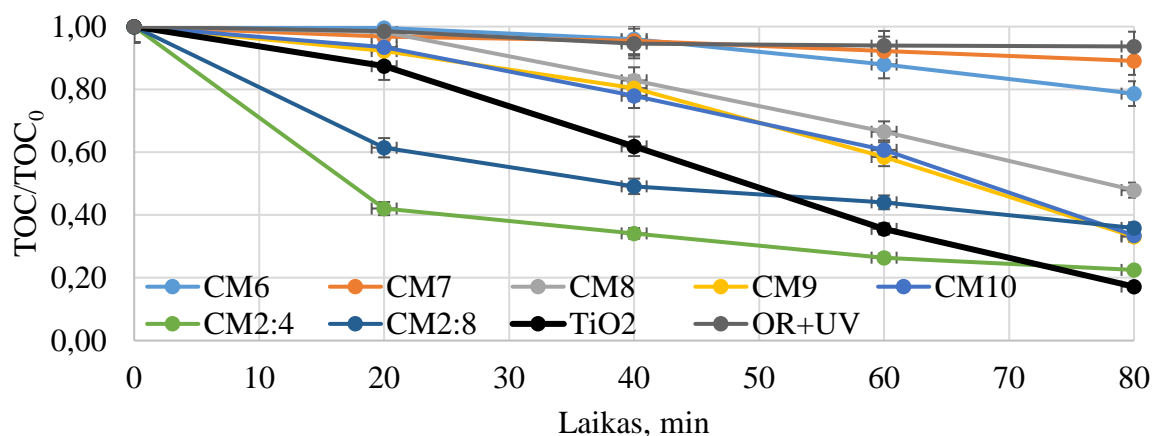


**3.5 pav.** Kinetinės Mg/TiO<sub>2</sub> kreivės, priklausomai nuo Mg priemaišų koncentracijos TiO<sub>2</sub> dangoje. CM1 – 1%; CM2 – 4,1%; CM4 – 14,1%; CM5 – 17,5%; CM16 – 0,9%

Kinetinėse kreivėse aiškiai matome, kad mažėjant Mg priemaišų koncentracijai, didėja menama greičio konstanta  $k_{app}$ , o tai reiškia, kad didėja fotokatalizės proceso efektyvumas.

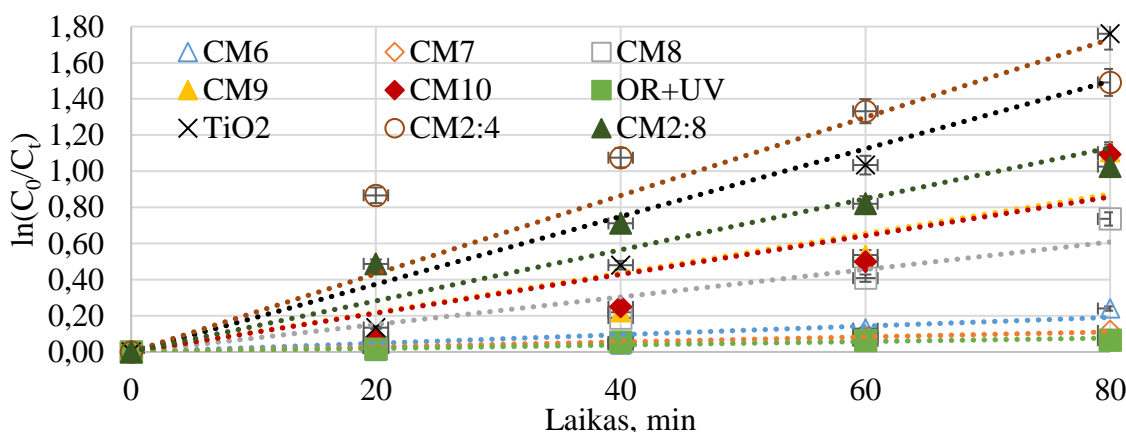
Taigi, remiantis prieš tai atlikta literatūros analize (žr. 1.3 skyrių) galima teigti, kad didesnė Mg priemaišų koncentracija sąlygoja laisvųjų krūvininkų sumažėjimą ir Fermi lygmenį paslenka link valentinės juostos. Žinoma, kad fotonų sužadinti elektronai persoka iš valentinės juostos į laidumo juostą, ir vėliau vyksta rekombinacijos procesas. Esant priemaišoms, šie elektronai gali būti sulaikomi priemaišų jonų, šiuo atveju Mg<sup>+2</sup> jonų, dėl šios priežasties sumažėja rekombinacijos proceso sparta. Padidėja teigiamų krūvininkų (skylių) koncentracija valentinėje juostoje. Skylės yra užpildomos elektronais gautais iš adsorbuotų deguonies atomų TiO<sub>2</sub> paviršiuje. Taigi skylės valentinėje juostoje elgiasi kaip oksiduojantys reagentai ir skatina skilimo procesus perimdami elektronus iš organinio tirpalo molekulių.

Naudojant Cu priemaišas TiO<sub>2</sub> dangose, rezultatų tendencijos panašios. Mažėjant Cu koncentracijai, didėja fotokatalizės proceso efektyvumas, tačiau tik iki tam tikros ribos. Šiuo atveju, kai koncentracija yra 0,6% pasiekiamas didžiausias efektyvumas. Kai koncentracija dar labiau mažinama, iki 0,3%, fotokatalitinis efektyvumas yra didesnis nei >1% koncentracijos bandinių, tačiau mažesnis nei 0,6% bandinių. Fotokatalizės proceso efektyvumo kitimas priklausomai nuo koncentracijos yra panašus ir kitų mokslininkų atliktuose tyrimuose (28).



**3.6 pav.** Likutinis organinės anglies kiekio pokytis laike, priklausomai nuo Cu priemaišų kiekio TiO<sub>2</sub> dangoje. CM6 – 21%; CM7 – 13,5%; CM8 – 8,4%; CM9 – 4,5%; CM10 – 3,4%; CM2:4 – 0,6%; CM2:8 – 0,3%

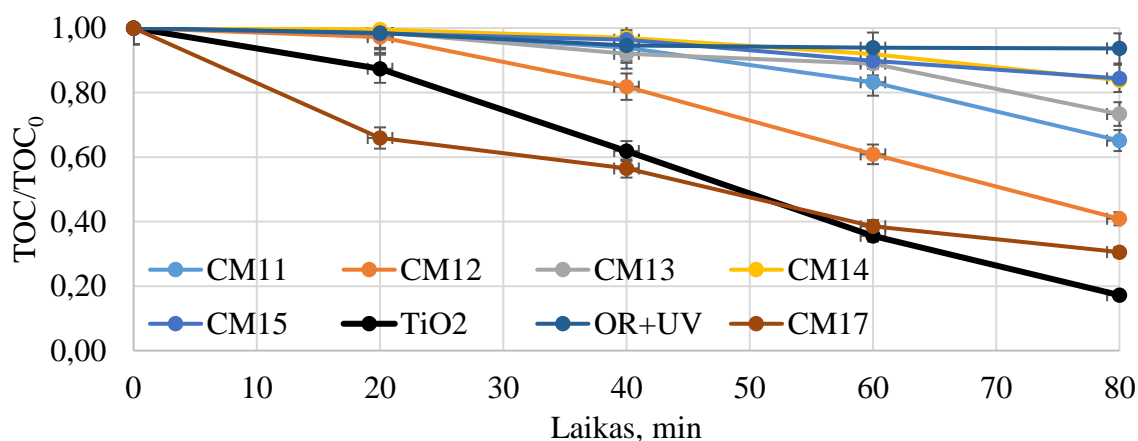
Šiuo atveju, lyginant su Mg priemaišomis, per pirmąsias 20 min. buvo išskaidyta daugiau nei 50% viso tirpalo. Remiantis literatūra (11) žinome, kad mažėjant skaidomo tirpalo koncentracijai, mažėja fotokatalizės proceso greitis, nes sumažėja elektronų kiekis patenkantis iš tirpalo į TiO<sub>2</sub> paviršių, todėl laikui bėgant stebimas efektyvumo mažėjimas.



**3.7 pav.** Kinetinės Cu/TiO<sub>2</sub> kreivės, priklausomai nuo Cu priemaišų koncentracijos TiO<sub>2</sub> dangoje. CM6 – 21%; CM7 – 13,5%; CM8 – 8,4%; CM9 – 4,5%; CM10 – 3,4%; CM2:4 – 0,6%; CM2:8 – 0,3%

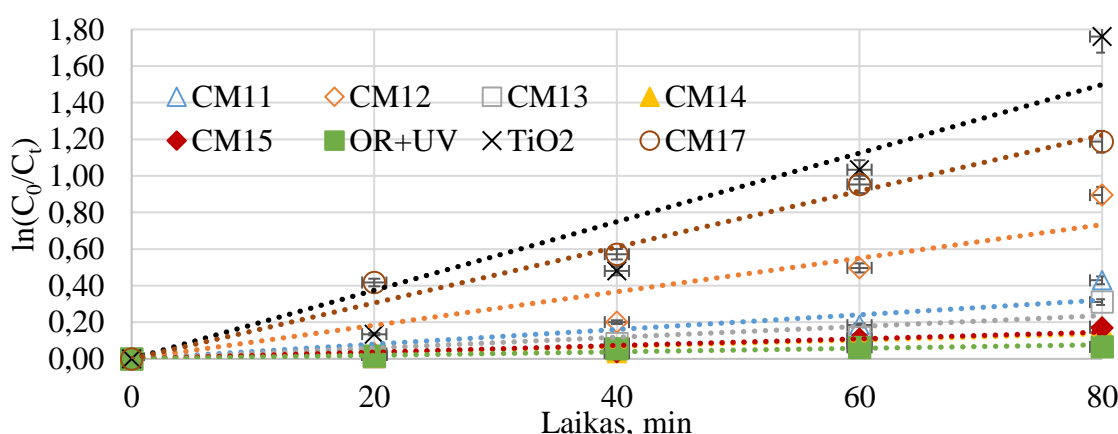
Nepaisant visko, akivaizdžius rezultatus galima matyti kinetinėse kreivėse. Čia matomas žymus skirtumas tarp gryno TiO<sub>2</sub> ir Cu<sub>0,6%</sub>/TiO<sub>2</sub> fotokatalizės proceso greičių. Kai koncentracijos yra virš 10%, šių bandinių kinetika yra tolygi proceso kinetikai be fotokatalizatoriaus. Staigus padidėjimas stebimas, kai koncentracija sumažėja iki 8,4% ir toliau. Šis proceso spartėjimas atsiranda dėl panašių priežasčių, kaip ir Mg atveju, tačiau maža Cu koncentracija TiO<sub>2</sub> struktūroje taip pat lemia ir greitesnę sužadintų elektronų pernašą. Sužadinti elektronai pernešami ne į TiO<sub>2</sub> valentinę juostą, bet jie yra įkalinami Cu elektronų debesėliuose, vėliau jie panaudojami oksidacijos-redukcijos reakcijose, dėl ko yra atskiriami krūvininkai, bei sumažėja rekombinacijos procesai.

Atlikdami tyrimus su Ni priemaišų turinčiu TiO<sub>2</sub> nustatėme, kad sumažinus koncentraciją iki 0,5%, fotokatalizės efektyvumas nors yra didesnis nei gryno TiO<sub>2</sub>, tačiau mažesnis nei Cu ar Mg priemaišų turinčio TiO<sub>2</sub>. Šiuo atveju, tirpalo išskaidymas po 80 min. tik nežymiai viršija 50%. Remiantis literatūros analize (37), norint pasiekti didžiausią efektyvumą reikia sumažinti priemaišų koncentraciją iki 0,3%, tačiau to padaryti nepavyko dėl techninių kliūčių. Sumažinus Ni katodo galią – užgesdavo plazma.



**3.8 pav.** Likutinis organinės anglies kiekio pokytis laike, priklausomai nuo Ni priemaišų kiekio TiO<sub>2</sub> dangoje. CM11 – 3,6%; CM12 – 1,4%; CM13 – 11,6%; CM14 – 17,9%; CM15 – 20,2%; CM17 – 0,5%

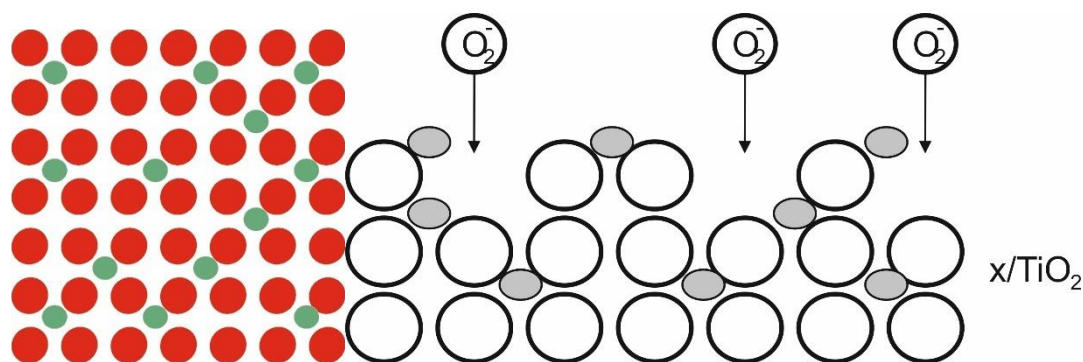
Pagal kinetines kreives, galima matyti, kad bendras fotokatalizės proceso greitis, esant mažai 0,5% Ni koncentracijai yra mažesnis nei gryno TiO<sub>2</sub>. Nors po pirmųjų 20 min., lyginant su grynu TiO<sub>2</sub>, buvo išskaidyta daugiau tirpalo, tačiau bėgant laikui skaidymas sulėtėja. Ni, kaip ir Mg ar Cu, veikia analogiškai sulaikydamas sužadintus elektronus ir sulėtindamas rekombinacijos procesus.



**3.9 pav.** Kinetinės Ni/TiO<sub>2</sub> kreivės, priklausomai nuo Ni priemaišų koncentracijos TiO<sub>2</sub> dangoje. CM11 – 3,6%; CM12 – 1,4%; CM13 – 11,6%; CM14 – 17,9%; CM15 – 20,2%; CM17 – 0,5%

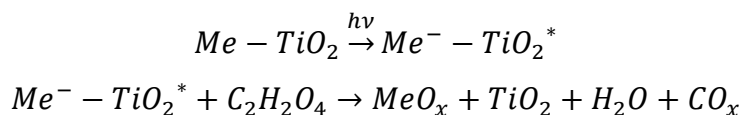
Remdamiesi gautais fotokatalizės tyrimo rezultatais, pastebime, kad visais atvejais, sumažėjus priemaišų koncentracijai iki optimalios, fotokatalizės procesas intensyviausiai vyksta pirmas 20 min. Vėliau šio proceso greitis sumažėja ir stabilizuojasi. Taip yra dėl to, kad po pirmųjų

20 min, apie 50% X/TiO<sub>2</sub> dangos yra nušalinama nuo padėklo, per 80min nušalinama iki 80% dangos. Taip galėjo atsitikti dėl susidariusio aktyvaus paviršiaus, bei nestabilios visos dangos struktūros. Esant mažoms priemaišų koncentracijoms, suformuojami pavieniai intarpai ar mažų energijų kristalitai, kuriuos lengva išardyti (žr. 3.10 pav.). TiO<sub>2</sub> paviršiuje adsorbuoti deguonies jonai gali ne tik perduoti ar perimti elektronus TiO<sub>2</sub> paviršiui, bet sudaryti MeO<sub>x</sub> junginius, dėl kurių gali iširti Me/TiO<sub>2</sub> struktūra.



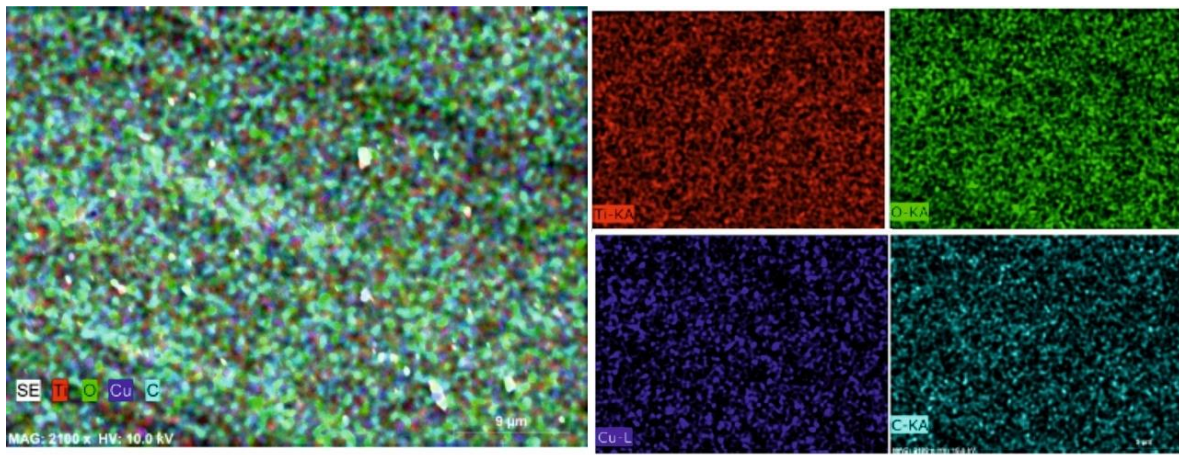
**3.10 pav.** Kietasis tirpalas (kairėje). Priemaišų (žalia) išsibarstymas TiO<sub>2</sub> (raudona) struktūroje. Deguonies adsorbicija TiO<sub>2</sub> paviršiuje (dešinėje)

Turint gryną TiO<sub>2</sub>, sužadinti elektronai peršoka iš valentinės juostos į laidumo juostą, kai atsiranda priemaišų, sužadinti elektronai pereina į priemaišas, sudarydami neigiamus priemaišinių metalų jonus. Bendrosios, oksalo rūgšties ir dangos skilimo reakcijos:



Vykstant fotokatalizės procesui, gali susidaryti metalo oksidai, hidroksi grupių radikalai, taip pat gali išsiskirti CO ar CO<sub>2</sub> dujos. Procesas yra lėtas, todėl sistemoje visada yra tam tikra C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> koncentracija, kuri palaiko fotokatalizės procesą. Reakcijos analogiškai vyksta su visomis tirtomis priemaišomis, todėl toliau analizuojame tik CM2:4 bandinį, kadangi jis pasižymėjo optimaliausiomis fotokatalitinėmis savybėmis, o jo k<sub>app</sub>=0,02221 min<sup>-1</sup>, tai yra 20-40% didesnis greitis nei optimaliu Mg ir Ni priemaišų atveju.

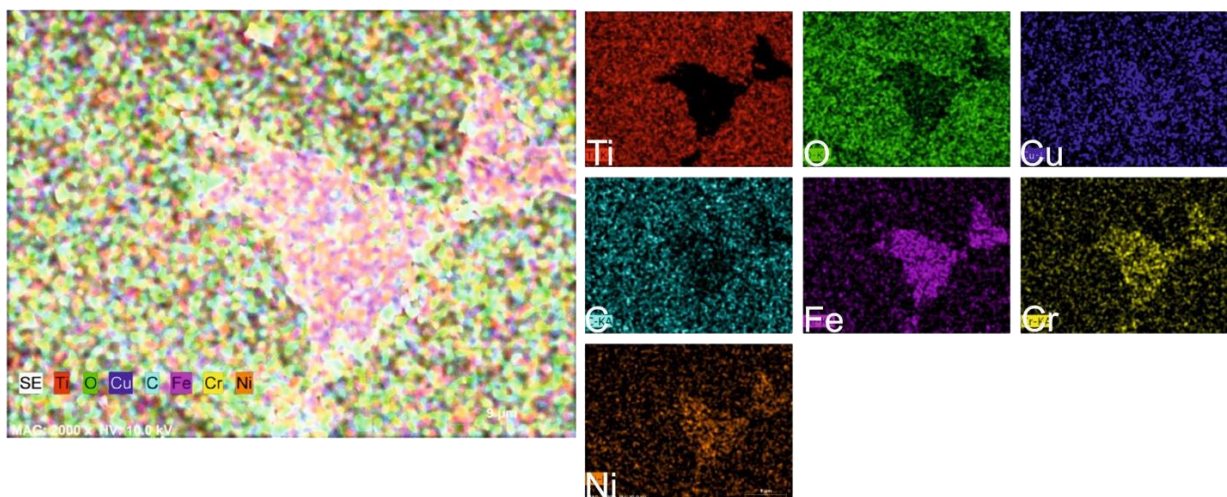
Atliekant EDS elementinės sudėties nustatymą ir elementų pasiskirstymą CM2:4 dangoje matome, kad Cu priemaišos pasiskirsto tolygiai visoje dangoje (žr. 3.11 pav.).



**3.11 pav.** Cu/TiO<sub>2</sub> elementinės sudėtis ir elementų pasiskirstymas dangoje prieš fotokatalitinių savybių tyrimą

Atlikę fotokatalitinių savybių tyrimą, pastebėjome, kad dalis ar visa danga yra nušalinama nuo padėklo. EDS, elementų pasiskirstymo dangoje, nuotraukose matome, kad nušalintoje dalyje beveik nėra Ti ir sumažėjusi deguonies koncentracija, kai tuo tarpu vario pasiskirstymas beveik nesikeičia lyginant su nuotraukomis darytomis prieš procesą ir po proceso (žr. 3.11-3.12 pav.).

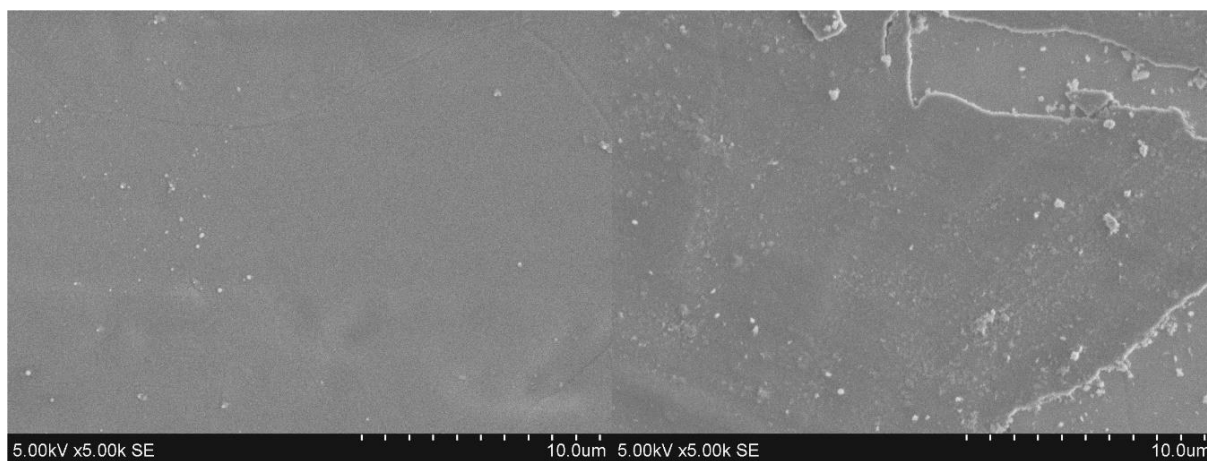
Remiantis atliktais EDS tyrimais, matome, kad buvo nušalinta TiO<sub>2</sub> danga nuo padėklo, kai toje pačioje vietoje stebimas nežymus Cu koncentracijos padidėjimas. Galime daryti antrą prielaidą, kad Cu ar CuO susijungė į klasterius ar kitus stambesnius junginius būtent toje vietoje kur buvo nušalinta danga.



**3.12 pav.** Cu/TiO<sub>2</sub> elementinės sudėtis ir elementų pasiskirstymas dangoje po fotokatalitinių savybių tyrimo

Atlikus SEM analizę, nustatyta, kad po fotokatalitinių savybių tyrimo, bandinio paviršius yra sutrūkinėjęs, o vietomis dangos visai nebeliko. Tokius paviršiaus ar visos dangos defektus galėjo sąlygoti naujų junginių, tarp priemaišų ir tirpalo, susidarymas. Dangų paviršius prieš tyrimą (žr. 3.13 pav.) yra be defektų, kuomet po tyrimo matomi fiziniai paviršiaus pažeidimai, bei vietomis pilnai nušalinta danga. Visų dangų formavimas buvo atliekamas tokiomis pačiomis sąlygomis, todėl adhezijos įtaką galima atmesti.





**3.13 pav.** CM2:4 paviršiaus nuotraukos atliktos su SEM. Prieš fotokatalitinių savybių tyrimą (kairėje) ir po tyrimo (dešinėje)

Norint įvertinti oksalo rūgšties poveikį bandiniams, pastarieji buvo laikomi tamsoje, pamerkti į rūgštį ir vandenį (be maišymo). Poveikis buvo stebimas iki 30 dienų: danga pamerkta į rūgštį pradėjo irti maždaug po 20 dienų, ir visiškai nušalinta po maždaug 30 dienų, vandenyje poveikis nepastebėtas. Taip pat buvo atliktas eksperimentas, kuomet bandiniai buvo pamerkti į vandenį ir laikomi po UV spinduliuote, tačiau ir šiuo atveju danga buvo nepažeista. Taigi, rūgšties poveikis be UV spinduliuotės, t.y. nevykstant fotokatalizei yra labai mažas, o UV spinduliuotės poveikio, naudojant distiliuotą vandenį išvis nėra. Remiantis šiais eksperimentais galima patvirtinti prielaidą, jog tarp rūgšties ir dangos, fotokatalizės metu, vyksta cheminės reakcijos, kurių metu danga yra nušalinama nuo padėklo. Galime apibrėžti kokiomis sąlygomis šios reakcijos vyksta, tačiau tiksliai apibūdinti pačias reakcijas yra sudėtinga, todėl galima tik daryti prielaidas.

## IŠVADOS

1. Fotokatalizės efektyvumui didžiausią įtaką daro trys veiksniai: skaidomas tirpalas, šviesos intensyvumas ir temperatūra. Fotokatalizės greitis tiesiogiai priklauso nuo skaidomo tirpalo koncentracijos, šviesos intensyvumo ir temperatūros, tačiau šiuo atveju temperatūra netiesiogiai priklauso nuo šviesos intensyvumo ir atvirkščiai. Proceso varomoji jėga yra kinetinio pobūdžio, tačiau glaudžiai susijusi su proceso termodinamika. Plačiausiai tyrimuose naudojamas fotokatalizatorius yra  $\text{TiO}_2$ .
2. Optimali Mg-, Cu-, Ni- priemaišų koncentracija, kai pasiekiamas didžiausias efektyvumas,  $\text{TiO}_2$  dangoje negali viršyti 1%. Priemaišos veikia kaip elektronų akseptoriai, kurie stabdo rekombinacijos procesą, taip padidindami proceso efektyvumą. Taip pat fotokatalizės efektyvumui įtaką daro ir aplinka kurioje vyksta procesas.
3. Suformuotos Mg-, Cu- ir Ni- priemaišų turinčio  $\text{TiO}_2$  dangos ant nerūdijančio plieno padėklų. Keičiant dangų formavimo sąlygas, gautos skirtingos priemaišų koncentracijos: nuo 0,3% iki 21%. Nustatyta priemaišų kiekio priklausomybė nuo užnešimo parametrų.
4. Ištirtos dangų fotokatalitinės savybės, naudojant oksalo rūgštį kaip skaidomą tirpalą, po UV spinduliuote. Nustatyta optimalios priemaišų koncentracijos, kuomet fotokatalizės proceso efektyvumas yra didžiausias: Mg – 0,9%, Cu – 0,6% ir Ni – 0,5%. Mažėjant ar didėjant koncentracijai – efektyvumas mažėja. Mg priemaišų turinčio  $\text{TiO}_2$  fotokatalizės proceso greičio konstanta yra  $k_{\text{app}}=0,01866 \text{ min}^{-1}$ ; Cu –  $k_{\text{app}}=0,02221 \text{ min}^{-1}$ ; Ni –  $k_{\text{app}}=0,01317 \text{ min}^{-1}$ , kai gryno  $\text{TiO}_2$   $k_{\text{app}}=0,01160 \text{ min}^{-1}$ , o oksalo rūgšties  $k_{\text{app}}=0,00080 \text{ min}^{-1}$ . Didžiausias fotokatalizės efektyvumas pasiekiamas, naudojant Cu priemaišas, kai jų koncentracija yra 0,6%. Nustatyta, kad esant mažoms priemaišų koncentracijoms vyksta cheminės reakcijos tarp bandinio ir tirpalo, kurio metu nuo padėklo nušalinama  $\text{TiO}_2$  danga.
5. Atlikta dangų paviršinė ir elementinė analizė prieš iš po fotokatalizės proceso. Nustatyta, kad mažinant priemaišų koncentraciją dangoje, mažėja kristalitų dydis ir didėja priemaišų dispersiškumas  $\text{TiO}_2$  struktūroje. Nustatyta, kad suformuotas amorfinis  $\text{TiO}_2$  kartu su kristalinėmis Mg-, Cu- ir Ni- priemaišomis. Mažos priemaišų koncentracijos  $\text{TiO}_2$  bandiniai pasižymi didesniu paviršiaus aktyvumu, dėl šios priežasties fotokatalizės procesas yra greitesnis, tačiau tuo pačiu struktūra yra nestabili, dėl to danga yra nušalinama nuo padėklo, cheminių reakcijų metu. Galima teigti, kad susidaro  $\text{MeO}_x$  junginiai (kur Me – Mg, Cu arba Ni), dėl ko dangoje atsiranda defektų, ir ji yra nušalinama, o  $\text{TiO}_2$  nusėda tirpale.

## **PADĖKA**

KTU Cheminės technologijos dr. Edvinui Krugly ir Martynui Tichanovui už suteiktą galimybę ir pagalbą atliekant magistro baigiamojo darbo tyrimus cheminės technologijos fakultete.

Prof. Giedriui Laukaičiui už pagalbą atliekant magistro baigiamąjį darbą ir ruošiant šio darbo ataskaitą.

KTU Matematikos ir gamtos mokslų fakulteto doktorantui Mantui Sriubui už pagalbą ir apmokymus atliekant dangų formavimą, bei šių dangų analitinius tyrimus.

## LITERATŪRA

1. SCUDERI, V., et al. Photocatalytic and Antibacterial Properties of Titanium Dioxide Flat Film. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2, 2016, vol. 42, Part 1. pp. 32-35 ISSN 1369-8001.
2. DIONYSIOU, D.D., et al. *Photocatalysis: Applications*. Royal Society of Chemistry, 2016.
3. PHILIPP, H. and EHRENREICH, H. Optical Properties of Semiconductors. *Physical Review*, 1963, vol. 129, no. 4. pp. 1550.
4. CASTELLOTE, M. and BENGTTSSON, N. *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials* Springer, 2011 *Principles of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis*, pp. 5-10.
5. VILLARREAL, T.L., et al. Semiconductor Photooxidation of Pollutants Dissolved in Water: A Kinetic Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer. I. Photoelectrochemical Experiments with Polycrystalline Anatase Electrodes Under Current Doubling and Absence of Recombination. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, no. 39. pp. 15172-15181.
6. MILLS, Andrew; VALENZUELA, M. A. Photo-oxidation of water sensitized by TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> in presence of different electron acceptors. *Revista mexicana de física*, 2004, 50.3: 287-296.
7. Oudenhoven, J.F.M; Scheijen, F.J.E; Wolffs, M. *Photocatalysis. Chemistry of Catalytic System 2*, 2004.
8. LIU, B. and ZHAO, X. A Kinetic Model for Evaluating the Dependence of the Quantum Yield of Nano-TiO<sub>2</sub> Based Photocatalysis on Light Intensity, Grain Size, Carrier Lifetime, and Minority Carrier Diffusion Coefficient: Indirect Interfacial Charge Transfer. *Electrochimica Acta*, 4/30, 2010, vol. 55, no. 12. pp. 4062-4070 ISSN 0013-4686.
9. SALVADOR, P. Semiconductors' Photoelectrochemistry: A Kinetic and Thermodynamic Analysis in the Light of Equilibrium and Nonequilibrium Models. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, vol. 105, no. 26. pp. 6128-6141.
10. ISHIBASHI, K., FUJISHIMA, A., WATANABE, T. and HASHIMOTO, K. Quantum Yields of Active Oxidative Species Formed on TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 6/2, 2000, vol. 134, no. 1-2. pp. 139-142 ISSN 1010-6030.
11. LIU, B., et al. Thermodynamic and Kinetic Analysis of Heterogeneous Photocatalysis for Semiconductor Systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol. 16, no. 19. pp. 8751-8760.
12. NI, M., LEUNG, M.K., LEUNG, D.Y. and SUMATHY, K. A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting using TiO<sub>2</sub> for Hydrogen Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, vol. 11, no. 3. pp. 401-425.
13. YANG, X., et al. Highly Visible-Light Active C- and V-Doped TiO<sub>2</sub> for Degradation of Acetaldehyde. *Journal of Catalysis*, 12/10, 2007, vol. 252, no. 2. pp. 296-302 ISSN 0021-9517.
14. HOFFMANN, M.R., MARTIN, S.T., CHOI, W. and BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995, vol. 95, no. 1. pp. 69-96.
15. THOMPSON, T.L. and YATES, J.T. TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysis: Surface Defects, Oxygen and Charge Transfer. *Topics in Catalysis*, 2005, vol. 35, no. 3. pp. 197-210.
16. NAKATA, K. and FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 2012, vol. 13, no. 3. pp. 169-189 ISSN 1389-5567.
17. NAKATA, K., OCHIAI, T., MURAKAMI, T. and FUJISHIMA, A. Photoenergy Conversion with TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: New Materials and Recent Applications. *Electrochimica Acta*, 12/1, 2012, vol. 84. pp. 103-111 ISSN 0013-4686.

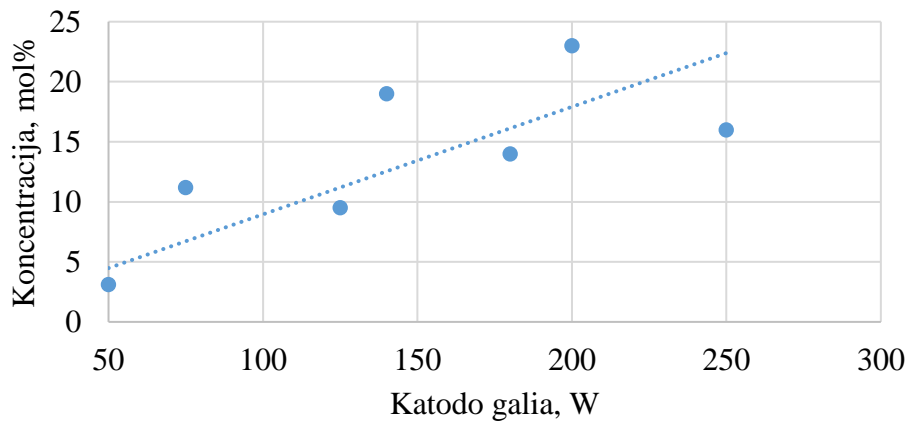
18. KUMAR, K.V., PORKODI, K. and ROCHA, F. Langmuir–Hinshelwood Kinetics – A Theoretical Study. *Catalysis Communications*, 1, 2008, vol. 9, no. 1. pp. 82-84 ISSN 1566-7367.
19. SANTACESARIA, E. Kinetics and Transport Phenomena. , 28 February 1997, 1997 Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586196000612> ISBN 0920-5861. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00061-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00061-2).
20. CASTELLOTE, M. and BENGTTSSON, N. Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials Springer, 2011 Principles of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, pp. 5-10.
21. SUN, Q. and XU, Y. Evaluating Intrinsic Photocatalytic Activities of Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> for Organic Degradation in Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, no. 44. pp. 18911-18918.
22. OHAMA, Y. and VAN GEMERT, D. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP. Springer Science & Business Media, 2011.
23. FERNANDEZ, A., et al. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 7.1-2: 49-63.
24. FUJISHIMA, A., RAO, T.N. and TRYK, D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, vol. 1, no. 1. pp. 1-21.
25. OHAMA, Y. and VAN GEMERT, D. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP. Springer Science & Business Media, 2011.
26. Balaram Kiran Avasarala, Siva Rao Tirukkovalluri and Sreedhar Bojja. Magnesium Doped Titania for Photocatalytic Degradation of Dyes in Visible Light. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 2016, vol. 6, no. 2 ISSN 2161-0525.
27. NEUBERT, S., et al. Highly Efficient Rutile TiO<sub>2</sub> Photocatalysts with Single Cu (Ii) and Fe (Iii) Surface Catalytic Sites. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, no. 8. pp. 3127-3138.
28. JUNG, M., et al. CuO<sub>x</sub> Dispersion and Reducibility on TiO<sub>2</sub> and its Impact on Photocatalytic Hydrogen Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8/13, 2014, vol. 39, no. 24. pp. 12499-12506 ISSN 0360-3199.
29. THOMPSON, T.L. and YATES, J.T. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO<sub>2</sub> New Photochemical Processes. *Chemical Reviews*, 2006, vol. 106, no. 10. pp. 4428-4453.
30. TANG, J., DURRANT, J.R. and KLUG, D.R. Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO<sub>2</sub>. Reaction of Water with Photoholes, Importance of Charge Carrier Dynamics, and Evidence for Four-Hole Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, no. 42. pp. 13885-13891.
31. CHOI, W., TERMIN, A. and HOFFMANN, M.R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, no. 51. pp. 13669-13679.
32. SCHWARZ, P.F., et al. A New Method to Determine the Generation of Hydroxyl Radicals in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, no. 36. pp. 7127-7134.
33. LUO, Y., et al. Design of Cu–Ce Co-Doped TiO<sub>2</sub> for Improved Photocatalysis. *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, no. 3. pp. 1265-1271.

34. QIN, L.Z., et al. Photocatalytic Performance of Fe-, Ni-, Or Cu-Ion Implanted TiO<sub>2</sub> Films Under UV Light, Visible Light and Sunlight Irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 7/15, 2013, vol. 307. pp. 385-390 ISSN 0168-583X.
35. MANO, T., NISHIMOTO, S., KAMESHIMA, Y. and MIYAKE, M. Water Treatment Efficacy of various Metal Oxide Semiconductors for Photocatalytic Ozonation Under UV and Visible Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 264. pp. 221-229.
36. BEGUM, N.S., AHMED, H.F. and GUNASHEKAR, K. Effects of Ni Doping on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition Technique. *Bulletin of Materials Science*, 2008, vol. 31, no. 5. pp. 747-751.
37. CHEN, W., et al. Ni/TiO<sub>2</sub>: A Promising Low-Cost Photocatalytic System for Solar H<sub>2</sub> Production from ethanol–water Mixtures. *Journal of Catalysis*, 6, 2015, vol. 326. pp. 43-53 ISSN 0021-9517.
38. MOHAMED, H.H., ALOMAIR, N.A. and BAHNEMANN, D.W. Kinetic and Mechanistic Features on the Reaction of Stored TiO<sub>2</sub> Electrons with Hg (II), Pb (II) and Ni (II) in Aqueous Suspension. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016.
39. ČYVIENĖ, J., NAVICKAS, E., MILČIUS, D. and LAUKAITIS, G. Titanium Oxide Thin Films Synthesis by Pulsed – DC Magnetron Sputtering. *Vacuum*, 5/1, 2009, vol. 83, Supplement 1. pp. S91-S94 ISSN 0042-207X.
40. Kiyotaka Wasa, 3 - Sputtering Systems, In *Handbook of Sputtering Technology (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, 2012, Pages 77-139, ISBN 9781437734836.
41. XFlash® QUAD 5040 – The four-channel 40 mm<sup>2</sup> SDD [Interaktyvus]. 2017 [Žiūrėta 2017-05-18]. Prieiga per: <https://www.bruker.com/service/education-training/webinars/eds-ebisd-and-micro-ct-for-sem/multi-channel-detectors-for-eds-on-sem.html>
42. TOC-L TOC Analyzer : SHIMADZU (Shimadzu Corporation) [Interaktyvus], 2017. [Žiūrėta 2017-05-18]. Prieiga per: <http://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l.html>
43. Fundamental Principles of X-ray Powder Diffraction (XRD) [Interaktyvus], 2017. [Žiūrėta 2017-05-18]. Prieiga per: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)
44. What is Scanning Electron Microscopy (SEM) [Interaktyvus], 2017. [Žiūrėta 2017-05-18]. Prieiga per: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)

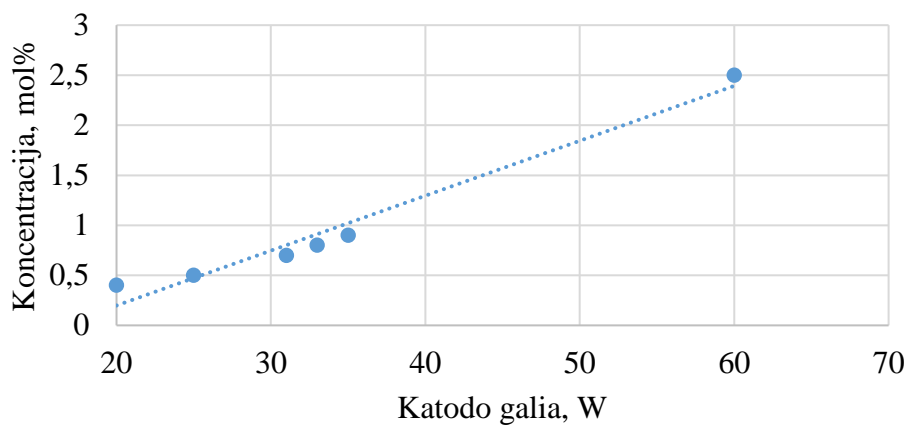
## PRIEDAI

### Priedas Nr. 1

Mg priemaišų kiekio priklausomybė nuo pDC šaltinio galios

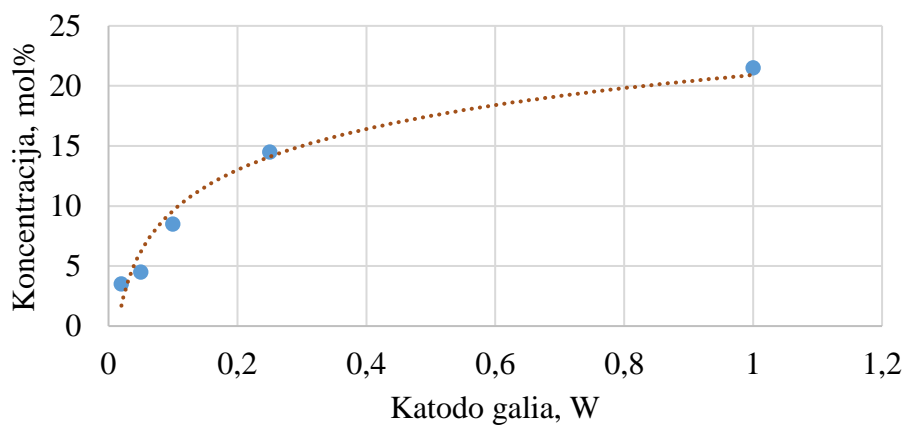


Mg priemaišų kiekio priklausomybė nuo DC šaltinio galios



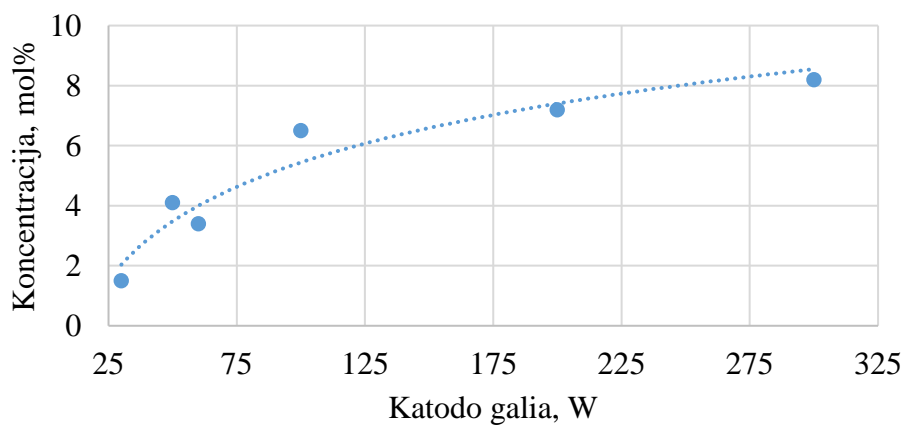
### Priedas Nr. 2

Cu priemaišų kiekio priklausomybė nuo sklendės on/off santykio



### Priedas Nr. 3

Ni priemaišų kiekio priklausomybė nuo pDC šaltinio galios



Ni priemaišų kiekio priklausomybė nuo DC šaltinio galios

