

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

SIMONA OSTACHAVIČIŪTĖ

$\text{WO}_3$ , Se- $\text{WO}_3$  IR  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$   
FOTOKATALIZATORIŲ SINTEZĖ,  
STRUKTŪRA IR AKTYVUMAS

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

2014, Kaunas

Disertacija rengta 2010–2014 metais Kauno technologijos universitete, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinis vadovas:**

prof. dr. Eugenijus VALATKA (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

## TURINYS

ĮVADAS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	7
1.1. Bendrosios žinios apie fotokatalizę .....	7
1.2. Fotokatalizinių procesų kinetiniai dėsniniai .....	10
1.3. Vandens fotoelektrocheminis skaidymas .....	14
1.4. Volframo trioksido savybės, sintezės būdai ir taikymas .....	18
1.5. Volframo trioksido fotokatalizinio aktyvumo didinimo būdai .....	20
1.6. Kobalto fosfatinis katalizatorius .....	22
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA.....	26
2.1. Naudotos medžiagos.....	26
2.2. Tyrimų metodai .....	28
2.2.1. Katalizatorių struktūros tyrimo metodai.....	28
2.2.2. Katalizatorių aktyvumo tyrimo metodai.....	29
2.3. Eksperimentinių duomenų statistinio apdorojimo metodika .....	33
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	34
3.1. $\text{TiO}_2$ ir $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ fotokatalizatorių struktūra ir aktyvumas .....	34
3.1.1. Titano dioksido, gauto termiškai skaidant metatitanato rūgštį, struktūra ir savybės .....	34
3.1.2. Mišrių $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ katalizatorių struktūra ir fotokatalizinės savybės .....	42
3.2. $\text{WO}_3$ ir Se- $\text{WO}_3$ dangos ant AISI 304 markės plieno .....	49
3.2.1. Volframo(VI)–peroksokompleksų elektrocheminės redukcijos kinetiniai dėsniniai.....	49
3.2.2. $\text{WO}_3$ ir Se- $\text{WO}_3$ dangų struktūra.....	53
3.2.3. $\text{WO}_3$ ir Se- $\text{WO}_3$ dangų fotoelektrokatalizinės savybės.....	57
3.3. Co–P katalizatoriaus įtaka $\text{WO}_3$ ir Se- $\text{WO}_3$ dangų elektrocheminėms savybėms .....	66
3.3.1. Pt/Co–P elektrodo elgsena fosfatiname buferiniame tirpale .....	66
3.3.2. Co–P dangų ant stiklo struktūra ir elektrocheminės savybės .....	72
3.3.3. $\text{WO}_3/\text{Co–P}$ ir Se- $\text{WO}_3/\text{Co–P}$ dangų ant plieno fotoelektrocheminės savybės .....	75
3.3.4. $\text{WO}_3/\text{Co–P}$ ir Se- $\text{WO}_3/\text{Co–P}$ dangų ant stiklo struktūra ir elektrocheminės savybės .....	79
IŠVADOS.....	93
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	94

## SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

- a, b – Tafelio lygties konstantos  
AAS – atominė absorbcinė spektroskopija  
APV – amonio paravolfraamas  
C – koncentracija  
ChDS – cheminis deguonies suvartojimas  
Co-P – kobalto fosfatinis katalizatorius deguonies anodinei oksidacijai skatinti  
DE – darbinis elektrodas  
DSK-TG – diferencinė skenuojanti kalorimetrija ir termogravimetrija  
E – elektrodo potencialas  
 $E_g$  – draustinės juostos plotis  
 $e^-$  – elektronas  
EDS – elektroninė dispersinė spektroskopija  
FTIR – Furjė transformacijų infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė analizė  
 $h^+$  – skylutė  
i – srovė  
IPCE – fotoelektrocheminis efektyvumas (angl. incident photon-to-current efficiency)  
j – srovės tankis  
 $j_{ph}$  – fotosrovės tankis  
M – metalas  
n – tariamasis reakcijos laipsnis  
Ox – oksidatorius  
PE – pagalbinis elektrodas  
 $q_e$  – adsorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis  
Red – reduktorius  
RFES – rentgeno fotoelektroninė spektroskopija  
SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija  
SVE – standartinis vandenilio elektrodas  
TEC 15 – elektrai laidus stiklo, padengto fluoru legiruotu alavo oksidu, markė  
v – reakcijos greitis; potencialo skleidimo greitis  
X – konversijos laipsnis  
 $X_m$  – mineralizavimo laipsnis  
 $\varepsilon$  – fotokonversijos efektyvumas  
 $\eta$  – viršūnė  
 $\theta$  – difrakcijos kampas  
 $\lambda$  – bangos ilgis

## ĮVADAS

**Temos aktualumas.** Pasaulyje neslopsta susidomėjimas fotokataliziniais procesais, kuriuos siekiama pritaikyti vandens skaidymo į vandenilį ir deguonį, organinių ar neorganinių junginių nukenksminimo technologijose. Fotoelektrocheminis vandens skaidymas į elementus vertinamas kaip vienas perspektyviausių būdų, galinčių ateityje užtikrinti efektyvų atsinaujinančių energijos šaltinių panaudojimą.

Kuriant fotokatalizines sistemas, nanostruktūrinis titano dioksidas ( $\text{TiO}_2$ ) išlieka viena tinkamiausių ir labiausiai tyrinėtų medžiagų. Titano dioksidui yra būdingos stiprios oksidacinės savybės veikiant jį ultravioletine spinduliuote, tai fotokorozijai atspari, palyginti netoksiška ir nebrangi medžiaga. Tačiau titano dioksidas neaktyvus regimosios spinduliuotės srityje, todėl alternatyva  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatoriui gali būti kitas n-tipo puslaidininkis – volframo trioksidas ( $\text{WO}_3$ ). Volframo trioksidui yra būdingos fotochrominės savybės, jis absorbuoja dalį regimosios spinduliuotės, kadangi draustinės juostos plotis yra lygus 2,6–2,8 eV. Daugelio tyrėjų nuomone, norint padidinti jo fotokatalizinį aktyvumą, tikslinga kurti mišrius oksidinius katalizatorius arba modifikuoti paviršių kitomis medžiagomis (pavyzdžiui, metalais, sulfidais, selenidais).

Iš naujausių literatūroje pateiktų duomenų matyti, kad ypač perspektyvus būdas oksidų fotokataliziniam aktyvumui didinti yra jų paviršiaus modifikavimas deguonies išsiskyrimą skatinančiais junginiais, nes visuotinai priimta, kad  $\text{O}_2$  išsiskyrimas yra ribojanti vandens skilimo stadija. Įrodyta, kad rutenio ir iridžio oksidams yra būdingas mažiausias deguonies viršitampis, tačiau  $\text{RuO}_2$  ir  $\text{IrO}_2$  praktinį taikymą riboja jų kaina. Dėl šios priežasties svarbi šiuolaikinių tyrimų kryptis – deguonies išsiskyrimą skatinančių katalizatorių sintezė naudojant pigesnes, žemės plutoje labiau paplitusias medžiagas. Neseniai atrastas kobalto fosfatinis katalizatorius (žymimas Co–P), itin aktyvus neutraliame fosfatiname buferiniame tirpale. Parodyta, kad Co–P katalizatoriaus sluoksnis gali padidinti puslaidininkinių medžiagų aktyvumą fotoelektrocheminiame vandens skaidyme.

Atsižvelgiant į literatūroje pateiktus duomenis, šiame darbe buvo siekiama pagaminti aktyvius kompozitinius fotokatalizatorius, kurių pagrindinė sudedamoji dalis yra volframo trioksidas. Darbas skirtas naujų medžiagų, kurios galėtų būti naudojamos fotokataliziniuose ir fotoelektrocheminiuose procesuose, paieškai ir charakterizavimui.

**Darbo tikslas.** Susintetinti  $\text{TiO}_2$ , Se ir Co–P priedais modifikuotus volframo trioksido katalizatorius, ištirti jų struktūrą, fotokatalizines bei fotoelektrochemines savybes.

Siekiant užsibrėžto tikslo reikėjo išspręsti šiuos uždavinius:

1. Pagaminti  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  fotokatalizatorius, įvertinti sintezės sąlygų įtaką jų fotokatalizinėms bei adsorbcinėms savybėms.
2. Susintetinti  $\text{WO}_3$  ir Se– $\text{WO}_3$  dangas ant nerūdijančio plieno bei elektrai laidaus stiklo, ištirti gautų dangų struktūrą, morfologiją, optines savybes ir fotoelektrocheminį aktyvumą vandeniniuose tirpaluose.

3. Pagaminti Co–P katalizatoriaus dangas ant platinos ir elektrai laidaus stiklo bei įvertinti jų aktyvumą vandens anodinės oksidacijos procese.
4. Ištirti Co–P katalizatoriaus įtaką WO<sub>3</sub> ir Se–WO<sub>3</sub> dangų ant nerūdijančio plieno bei elektrai laidaus stiklo fotoelektrocheminėms savybėms.

**Mokslinis naujumas.** Nustatyta H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> iškaitinimo temperatūros ir WO<sub>3</sub> koncentracijos įtaka TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> fotokatalizatorių aktyvumui Cr(VI) jonų redukcijos procese. Ištirtas seleno ir kobalto fosfatinio katalizatoriaus (Co–P) priedų poveikis WO<sub>3</sub> dangų ant nerūdijančio plieno bei elektrai laidaus stiklo fotoelektrokatalizinėms savybėms vandeniniuose tirpaluose.

**Praktinė vertė.** Disertacijoje pateikti darbo rezultatai yra svarbūs tolesniems puslaidininkinių fotoelektrokatalizinių sistemų tyrimams, nukreiptiems tokių sistemų efektyvumui didinti ir jų praktiniam įdiegimui spartinti. Parodyta, kad ypač perspektyvios yra Se–WO<sub>3</sub>/Co–P dangos ant elektrai laidaus stiklo, kurios gali būti taikomos kuriant fotoelektrocheminius elementus.

**Darbo aprobavimas ir publikavimas.** Disertacijos tema yra paskelbta 12 publikacijų: 4 straipsniai žurnaluose, įtrauktuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazę, 1 straipsnis žurnale „Cheminė technologija“ ir 7 pranešimai konferencijų medžiagoje.

**Darbo apimtis.** Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, naudotos medžiagos ir tyrimų metodika, rezultatai ir jų aptarimas bei išvados. Pateikiamas 227 šaltinių sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 107 puslapiuose, įskaitant 90 paveikslų ir 7 lenteles.

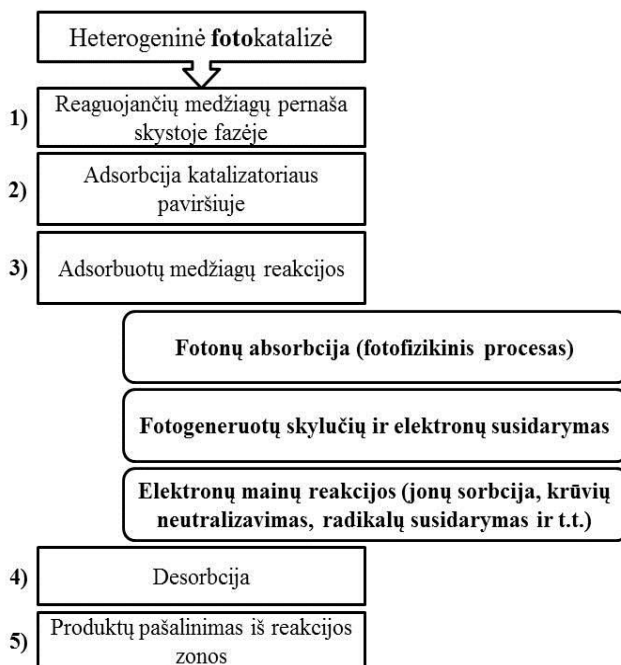
**Ginamieji disertacijos teiginiai:**

1. Mišrių TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> fotokatalizatorių aktyvumas yra sąlygojamas jų terminio apdorojimo temperatūros ir WO<sub>3</sub> koncentracijos.
2. Elektrocheminiu metodu suformuotoms *n*-tipo WO<sub>3</sub> ir Se–WO<sub>3</sub> dangoms yra būdingas didelis fotoelektrocheminis aktyvumas vandeniniuose tirpaluose ir jos yra perspektyvios medžiagos fotoelektrocheminiams elementams kurti.
3. Co–P katalizatorius žymiai padidina WO<sub>3</sub> ir Se–WO<sub>3</sub> dangų fotoelektrokatalizinį aktyvumą neutraliame fosfatiname buferiniame tirpale.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

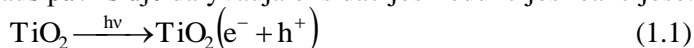
## 1.1. Bendrosios žinios apie fotokatalizę

Fotokatalize vadinamas cheminės reakcijos greičio padidėjimas, veikiant fotokatalizatoriui – medžiagai, kuri absorbuoja šviesos kvantus ir tokiu būdu aktyvuojasi bei inicijuoja arba pagreitina chemines reakcijas [1]. Fotokatalizė yra panaši į heterogeninę katalizę (1.1 pav.). Abu procesai susideda iš penkių pagrindinių stadijų, kurių pagrindinis skirtumas slypi trečiojoje [2]: vietoj terminės aktyvacijos vyksta sužadinimas fotonais. Jeigu fotonų energija yra didesnė nei draustinės juostos plotis fotokatalizatoriuje, tuomet jie yra absorbuojami ir susidaro fotoelektronai ir skylutės, kurie inicijuoja elektronų pernašos reakcijas.

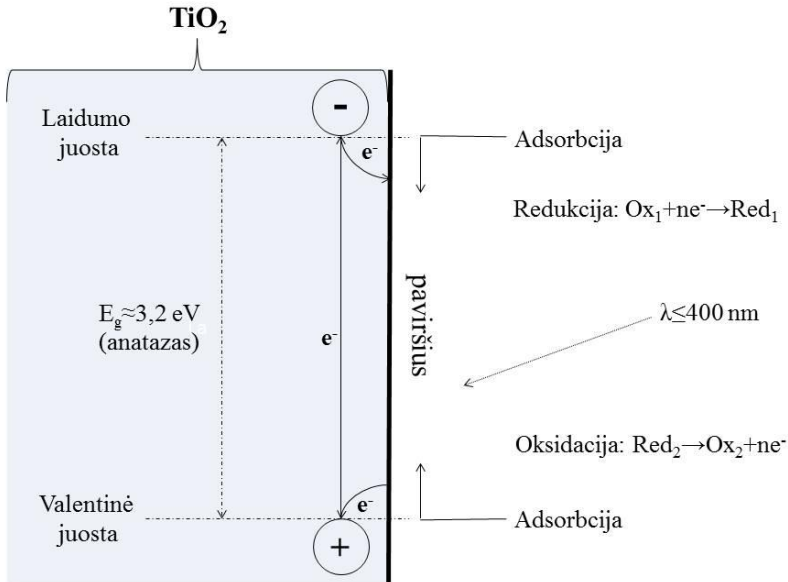
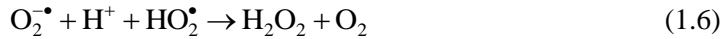
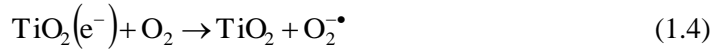


1.1 pav. Heterogeninės katalizės ir fotokatalizės palyginimas (*paryškinti procesai – fotokatalizės stadijos*) [2]

Fotokatalizės mechanizmas paprastai aiškinamas naudojantis titano dioksido pavyzdžiu (1.2 pav.). Kadangi  $\text{TiO}_2$  draustinės juostos plotis yra 3,2 eV, veikiant jį artimosios srities UV spinduliuote ( $\lambda < 387$  nm), valentinės juostos elektronai yra sužadinami ir persikelia į laidumo juostą. Taip susidaro elektronų  $e^-$  ir skylių  $h^+$  poros, kurios katalizatoriaus paviršiuje dalyvauja oksidacijos–redukcijos reakcijose:



Dėl didelės adsorbuoto vandens ir hidroksido jonų koncentracijos, (1.2) ir (1.3) reakcijos atlieka svarbų vaidmenį oksidacinio skilimo procesuose, kuriuose taip pat dalyvauja ir molekulinis deguonis  $O_2$  bei laisvasis perhidroksiradikalas  $HO_2^\bullet$  (1.4 ir 1.6 reakcijos).



**1.2 pav.** Titano dioksido energetinių lygmenų ir aktyvacijos principinė schema [3]

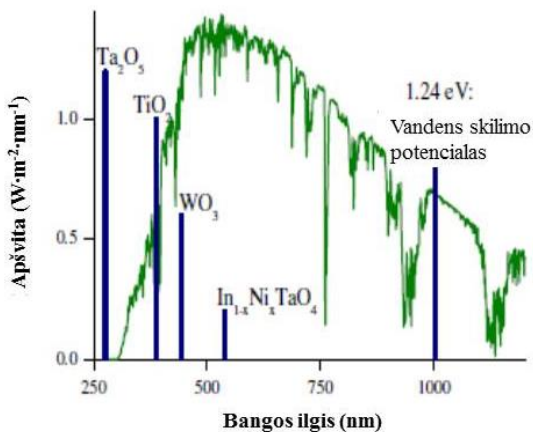
Titano dioksidas ir kitos puslaidininkinės medžiagos absorbuoja tik tuos fotonus, kurių energija yra didesnė nei jų draustinės juostos plotis  $E_g$ . 1.3 paveiksle pateikiami dalies įprastai naudojamų fotokatalizatorių draustinių juostų pločiai kartu su lyginamuoju saulės spektru. Pateikta informacija leidžia prognozuoti kokio bangos ilgio spinduliuote galima sužadinti fotokatalizatorių ir kokie oksidacijos–redukcijos procesai bus katalizuojami susidariusiuose aktyviuosiuose centruose.

Svarbus parametras, apibūdinantis fotokatalizatoriaus aktyvumą, yra kvantinis našumas  $\eta$ . Fotochemijoje kvantinis našumas apibūdinamas kaip molekulių skaičius, konvertuotas terpei arba nešikliui absorbavus vieną kvantą energijos. Dėl puslaidininkiuose vykstančios krūvininkų rekombinacijos, kvantinis našumas visada  $< 1$ . Patogumo dėlei, kvantinis našumas dažnai siejamas su fotoelektrocheminio efektyvumo koeficientu (*angl. incident photon-to-current efficiency, IPCE*):

$$IPCE(\lambda) = (1 - e^{-\alpha(\lambda)d}) \cdot \eta(\lambda); \quad (1.7)$$



čia  $\lambda$  – bangos ilgis,  $\alpha(\lambda)$  – katalizatoriaus optinis absorbcijos koeficientas,  $d$  – katalizatoriaus sluoksnio storis,  $\eta(\lambda)$  – kvantinis našumas.



**1.3 pav.** Lyginamasis saulės spektras ir kai kurių fotokatalizatorių draustinės juostos [4]

Remiantis pateiktomis žiniomis jau galima išsirinkti medžiagas tinkamas aktyvių fotokatalizatorių sintezei, tačiau reikia įvertinti, kad puslaidininiuose susidare, stipriomis oksidacinėmis ir redukcinėmis savybėmis pasižymintys fotoelektronai ir skylutės dalyvauja ne tik reakcijose su paviršiuje esančiais junginiais, bet gali oksiduoti arba redukuoti ir patį fotokatalizatorių. Šis procesas yra vadinamas fotokorozija. Fotokorozijos proceso mechanizmas plačiausiai išnagrinėtas tiriant kadmio sulfidą CdS, kuris sugeria regimojo spektro elektromagnetinę spinduliuotę ( $< 517$  nm) ir yra aktyvus fotokatalizatorius oksiduojant sieros turinčius organinius junginius [5]. Kadmio sulfidas šviesos poveikyje, vandeningoje terpėje suskyla iki metalinio kadmio ir sulfato jonų, ko pasekoje labai sumažėja jo fotokatalizinis aktyvumas. Vadinasi, siekiant praktikoje pritaikyti fotokatalizinius procesus, reikia atsižvelgti ne tik į fotokatalizatoriaus draustinės juostos plotį, galimybę konvertuoti fotonų energiją į elektros energiją, bet ir į jo atsparumą fotokorozijai, kuris paprastai tiriamas matuojant fotosrovę, ilgai apšviečiant bandinį pasirinkta spinduliuote [6]. Fotokorozijos greitį galima sumažinti pasirenkant tinkamą elektrolitą, legiruojant fotokatalizatorius įvairiais elementais ar kuriant mišrius katalizatorius. Teigiama [7], kad atspariausi fotokorozijai vandens terpėje yra įvairių metalų oksidai, tačiau ir jų stabilumas priklauso nuo terpės pH.

Apibendrinant literatūros duomenis matyti, kad tolesnėse fotokatalizatorių, aktyvių regimojoje spektro dalyje, paieškose yra svarbūs šie veiksniai:

- draustinės juostos plotis. Šis parametras lemia absorbuotosios šviesos maksimalų bangos ilgį ir turi būti tinkamas efektyviai saulės šviesos absorbcijai. Pavyzdžiui, vandens skaidymui tinkamu priimta laikyti  $1,7 \text{ eV} < E_g < 1,9 \text{ eV}$ ;

- laidumo ir valentinės juostos padėtys. Jos lemia susidariusių krūvininkų oksidacines ir redukcines savybes;
- krūvininkų rekombinacija. Ji turi būti kuo mažesnė, be to, svarbu, kad pačiame katalizatoriuje būtų kuo mažesni kiekiai defektų, kurie gali veikti kaip rekombinacijos centrai;
- atsparumas fotokorozijai;
- fotokatalizatoriaus paviršiaus adsorbcinės savybės.

## 1.2. Fotokatalizinių procesų kinetiniai dėsningumai

Tiriant fotokatalizinius medžiagų oksidacijos–redukcijos procesus, rezultatams papaiškinti paprastai pasirenkamas Lengmiūro–Hinšelvudo modelis [3]. Remiantis šiuo modeliu priimama, kad fotokataliziniuose oksidacijos–redukcijos procesuose dalyvaujančios medžiagos adsorbuojasi ant skirtingų katalizatoriaus aktyviųjų centrų. Pavyzdžiui, vykdamas organinio junginio oksidaciją vandeniniame tirpale taip nutinka su organiniu junginiu ir vandenyje ištirpusiu deguonimi; oksidacijos greitis šiuo atveju išreiškiamas tokia lygtimi:

$$v = k_r \cdot \frac{K_R \cdot C_R}{1 + K_R \cdot C_R} \cdot \frac{K_{O_2} \cdot C_{O_2}}{1 + K_{O_2} \cdot C_{O_2}}, \quad (1.8)$$

čia  $v$  – reakcijos greitis;  $k_r$  – reakcijos greičio konstanta;  $K_R$ ,  $K_{O_2}$  – adsorbcijos–desorbcijos pusiausvyros konstantos atitinkamai organiniam junginiui ir ištirpusiam deguoniui;  $C_R$ ,  $C_{O_2}$  – organinio junginio ir ištirpusio deguonies koncentracijos.

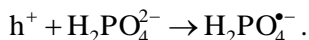
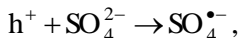
Jeigu fotokatalizinė oksidacija arba redukcija vyksta pagal Lengmiūro ir Hinšelvudo mechanizmą, tai priklausomybę  $1/v_0 = f(1/C_R^0)$  vaizduoja tiesė (čia  $v_0$  ir  $C_R^0$  – atitinkamai pradinis reakcijos greitis ir pradinė organinio junginio koncentracija). Iš gautosios tiesės apskaičiuojami kinetiniai parametrai.

Fotokatalizinių oksidacijos–redukcijos reakcijų greičiui įtakos turi terpės pH, nes nuo  $H^+$  jonų koncentracijos priklauso katalizatoriaus paviršiaus krūvis, jo hidrofiliškumas, adsorbcinė geba bei generuojamų  $HO^\bullet$  radikalų skaičius [8]. Skaidant organinius junginius, tam tikrame pH intervale gali susidaryti patvarios tarpinės medžiagos ir apnuodyti katalizatorių [9]. Vykdamas neorganinių jonų fotoredukciją pastebėta, kad šiam procesui palanki itin rūgšti terpė [10–12].

Fotokatalizinių reakcijų vyksmui vandeninėje terpėje įtakos turi įvairūs neorganiniai katijonai ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) ir anijonai ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) [8]. Šių priemaišų efektas gali būti dvejopas. Pavyzdžiui, katijonai gali atlikti fotogeneruotų elektronų ir skylių fikscijos centrų vaidmenį ir dalyvauti Fentono tipo reakcijose, kurių metu papildomai generuojami  $HO^\bullet$  radikalai. Tačiau didesnės jų koncentracijos gali sumažinti aktyvių radikalų skaičių [13, 14], sugerti dalį spinduliuotės, kuria aktyvuojamas fotokatalizatorius, be to, metalų katijonai gali nusėsti ant katalizatoriaus paviršiaus hidroksidų pavidalu.

Neorganiniai anijonai taip pat svarbūs vykdamas fotokatalizinius procesus [8, 15, 16]. Pavyzdžiui,  $Cl^-$  jonai pakeičia katalizatoriaus paviršiuje adsorbuotas  $OH$

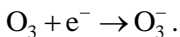
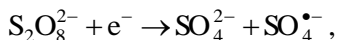
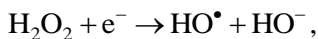
grupės ir pagreitina elektronų–skylučių rekombinaciją.  $\text{PO}_4^{3-}$  anijonai blokuoja amino rūgščių adsorbciją, o  $\text{CO}_3^{2-}$  ir kiti neorganinės kilmės anijonai reaguoja su hidroksiradikalais ir taip sumažina fotokatalizatoriaus efektyvumą. Kita vertus, sulfatų ir fosfatų anijonai reaguodami su skylutėmis, gali sudaryti reakcingus radikalus, galinčius oksiduoti organinius junginius:



Tačiau abu šie jonradikalai labai greitai sorbuojasi ant katalizatoriaus paviršiaus, jį dezaktyvuodami.

Taigi, jonai labai įtakoja fotokatalizinių reakcijų greitį, tačiau kiekvienam konkrečiam atvejui jų poveikis gali būti skirtingas. Pavyzdžiui, [17] darbo autoriai tyrinėjo huminių rūgščių pašalinimo iš geriamojo vandens galimybę taikant fotokatalizinę oksidaciją ir nustatė, kad sulfato jonai šiek tiek pagreitino šį procesą,  $\text{HCO}_3^-$  jonai – drastiškai sumažino legiruoto titano dioksido aktyvumą, o  $\text{Cl}^-$  jonai didesnio poveikio neturėjo. Zhu ir bendraautoriai [16] sistemingai ištyrė anijonų įtaką amonio ir nitrito jonų fotokatalizinei oksidacijai  $\text{TiO}_2$  katalizatoriaus paviršiuje. Jie nustatė, kad parinkus tinkamą pH ( $\text{pH} > 9$ ), galima išvengti neigiamo  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ir  $\text{HPO}_4^{2-}$  poveikio, tačiau rekomenduoja prieš tai pašalinti karbonato jonus, kurie žymiai sulėtina  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  oksidaciją.

Stiprūs neorganiniai oksidatoriai ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ) padidina fotokatalizinį aktyvumą [8]: jie pagerina fotogeneruotų krūvininkų atskyrimą, kompensuoja deguonies trūkumą vandeninėje terpėje ir dalyvauja laisvųjų hidroksiradikalų susidaryme:



Verta paminėti, kad neorganinių jonų nukenksminimui vandeninėje terpėje turi ir organiniai junginiai [18-21]. Pavyzdžiui, redukuojant itin kenksmingą ir kancerogeninių savybių turintį Cr(VI) joną iki Cr(III), kurį vėliau iš nutekamųjų vandenų galima pašalinti taikant paprastą nusodinimo metodą, nustatyta, kad fotokatalizinės reakcijos greitis tiesiogiai priklauso nuo savitojo paviršiaus ploto ir kristalografinės katalizatoriaus sudėties. Jeigu reakcinėje terpėje nėra organinių junginių, šalia chromo redukcijos vyksta deguonies susidarymo reakcija, kuri yra lėtas, keturių fotogeneruotų skylučių reikalaujantis procesas. Tuo tarpu į reakcinę terpę pridėjus organinių junginių, jie gali veikti ir kaip elektronų donorai, ir tiesiogiai dalyvauti fotoredukcijos procese. Taigi, parinkus tinkamą organinio junginio priedą (metanolį, citrinų rūgštį ir pan.) galima padidinti fotokatalizinės

redukcijos našumą, pasiekti sinerginį organinių ir neorganinių junginių skilimo efektą, užtikrinant efektyvų krūvininkų atsiskyrimą, sumažinat jų rekombinaciją ir padidinat hidroksiradikalų kiekį.

Fotokataliziniam aktyvumui įtakos turi ir reakcinėje terpėje ištirpęs deguonis [8]. Ištirpęs deguonis neturi poveikio adsorbicijai katalizatoriaus paviršiuje [22], tačiau gali sumažinti fotogeneruotų elektronų ir skylių rekombinacijos greičius [23]. Be to, ištirpęs deguonis gali dalyvauti reakcingų deguonies turinčių dalelių susidaryme, stabilizuoti susidariusius tarpinius radikalus, dalyvauti mineralizacijos ir tiesiogiai fotokataliziniuose reakcijose.

Shirayama su bendraautoriais pastebėjo, kad reakcinėje terpėje ištirpęs deguonis neigiamai veikia chlorintų angliavandenilių fotokatalizinių skaidymą [24]. Jie teigia, kad ištirpęs deguonis veikia kaip filtras artimosios UV spinduliuotės (280–100 nm) spektro daliai.

Siekiant patobulinti fotokatalizinius procesus, taip pat svarbi ir katalizatorių struktūra [25]. Keičiant dalelių dydį ir formą, galima padidinti fotokatalizinių aktyvumą ir atrasti daugiau pritaikymo sričių. Tai tampa ypač aktualu pasiekus nano matmenų lygmenis. Nanodalelėmis vadinamos dalelės, kurių bent vienas matmuo yra tarp 1 ir 100 nm. Jos pasižymi savitomis optinėmis, cheminėmis bei magnetinėmis savybėmis.

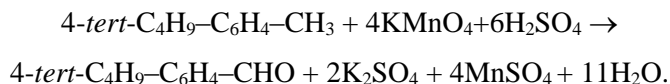
Iš nanodalelių sudaryti fotokatalizatoriai turi didelį paviršiaus plotą, kuriame vyksta medžiagų adsorbicija ir fotocheminio skilimo reakcijos. Tačiau dažnai didesniame savitojo paviršiaus plote yra ir daugiau struktūrinių medžiagos paviršiaus defektų, galinčių lemti krūvininkų rekombinaciją [26-28]. Be to, nanometrines dalelės yra linkusios sudaryti aglomeratus, kurie taip pat gali paveikti molekulių adsorbiciją katalizatoriaus paviršiuje, krūvininkų judėjimą, spinduliuotės adsorbiciją ir išskaidymą [29].

Nuo katalizatoriaus dalelių dydžio priklauso ir jo kristalografinių formų stabilumas [25]. Termodinaminiu požiūriu laisvoji paviršiaus energija yra svarbi Gibso laisvosios energijos dedamoji dalis, todėl kai kurios kristalografinės medžiagų atmainos gali būti stabilesnės nanodalelių pavidale nei mikrometrinių ir didesnių matmenų dariniuose. Šis fenomenas buvo pastebėtas tyrinėjant  $TiO_2$ ,  $VO_x$ ,  $Al_2O_3$  ir  $MoO_x$  katalizatorius [30].

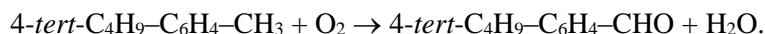
Fotokatalizatoriaus dalelių forma yra ne mažiau svarbi nei jų dydis, nes ji lemia paviršiuje esančių atomų ir kristalinių plokštumų skaičių. Pavyzdžiui, sferinės dalelės yra pačios stabiliausios termodinaminiu požiūriu, tačiau jos turi ir mažiausią paviršinių atomų skaičių, o vieno ar dviejų matmenų nanostruktūrose jau dauguma atomų yra paviršiuje, o tai labai naudinga fotokataliziniams procesams vykdyti [31].

Organinių junginių fotokatalizinio šalinimo srityje nuolat dirbama ir nors praktikoje tokios technologijos dar menkai taikomos, tačiau jau yra sukurtų sistemų, kurių dėka galima valyti nuotekas ar dirvožemį nuo lakių organinių junginių (LOJ) žemės ūkyje [32]. Šiose sistemose kaip katalizatorius naudojamas titano dioksidas ir reikalinga tik saulės energija.  $TiO_2$  nanodalelėmis padengtas nešiklis plačiai paskleidžiamas dirvoje, kad galėtų absorbuoti saulės šviesą. Bendru atveju, aplinkoje teršalų koncentracija yra palyginti nedidelė ir jų skaidymas  $TiO_2$  fotokatalize yra pakankamai efektyvus metodas.

Fotokatalizė remiasi beveik visais „žaliosios chemijos“ principais [33, 34]. Pavyzdžiui, kvepalų pramonėje, labai svarbus tarpinis produktas yra 4-*tert*-butilbenzaldehydas, kuris gaunamas 4-*tert*-butil-tolueną oksiduojant permanganatu. Vykdamas šią reakciją susidaro dideli kiekiai šalutinių produktų:



Tuo tarpu, jei reakcija vykdoma, kambario temperatūroje, oro aplinkoje, dalyvaujant titano dioksidui:



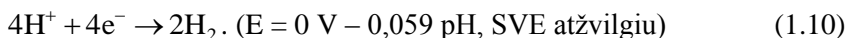
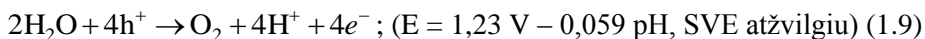
Taigi taip taupomi energijos resursai ir mažinama aplinkos tarša, nes naudojamas tik oras ir pigus, stabilus, regeneruojamas fotokatalizatorius. UV spinduliuote veikiamas titano dioksido katalizatorius yra efektyvus ne tik oro aplinkoje, bet ir vandenyje, kuriame susidaro HO• radikalai, skylutėms h<sup>+</sup> neutralizuojant OH<sup>-</sup> jonus.

TiO<sub>2</sub> fotokatalizatoriai taikomi ir patalpų orui gryninti [35]. Amoniakas, vandenilio sulfido, acetaldehido, tolueno ir panašios medžiagos pasižymi ne tik nemaloniu kvapu, bet ir pavojingos sveikatai. Jų koncentracija patalpų ore visuomet nedidelė, todėl čia labai tinka fotokatalizė. Tokie įrenginiai orui valyti dažniausiai sudaryti iš TiO<sub>2</sub> filtrų, UV spinduliuotės šaltinio ir ventiliatoriaus. Filtrai būna korėti arba trimatės porėtos struktūros, siekiant kuo mažesnio slėgio kritimo. TiO<sub>2</sub> nanodalelėmis padengti aktyvios anglies ar ceolitiniai filtrai ne tik adsorbuoja ir kaupia teršalus, bet ir juos fotokataliziškai skaido. Be to, tokio tipo filtras taip pat gali naikinti patalpose esančias bakterijas, tai itin aktualu sveikatos priežiūros įstaigose ar mokyklose. Ilgai naudojamas fotokatalizinis filtras gali užsiteršti azoto arba sieros rūgštimis, susidariusiomis šalinant amoniaką ar vandenilio sulfidą, tuomet vykdoma jo regeneracija tiesiog išplauinant vandeniu. Japonijoje jau yra per trisdešimt bendrovių, gaminančių fotokatalizinius oro filtrus, kuriuos taip pat turi ir kai kurie oro kondicionieriai.

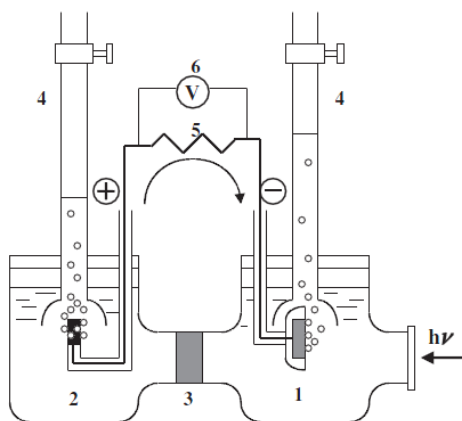
Apibendrinant literatūroje pateiktus duomenis galima teigti, kad vienas didžiausių iššūkių mokslinei bendruomenei yra fotokorozijai atsparių katalizatorių, jautrių regimajai spinduliuotei (kuri yra didžioji saulės spinduliuotės dalis) sukūrimas [36]. Be to, norint padidinti jų efektyvumą, būtina nepamiršti fizikocheminių fotokatalizatorių savybių, tirpalo charakteristikų, proceso ir išorinių parametrų. Vandens valymas nuo organinių teršalų, naudojant puslaidininkinius fotokatalizatorius UV spinduliuotės poveikyje turi didelį potencialą [37], jis gali būti pritaikytas dideliame skaičiui organinių junginių skaidyti. Saulėtose zonose šiuo būdu galima valyti vandenį, turintį iki kelių šimtų mg/l organinių teršalų, kurie atsparūs biodegradacijai. Fotokatalizė gali atrasti savo nišą skaidant fenolius, chlorfenolius, chlorintus angliavandenilius, vaistinius preparatus, pesticidus, cianidus, kurie dideliais kiekiais gaunami gaminant polivinilchloridą, fenolformaldehydines dervas, medienos apdirbimo pramonėje ir t.t.

### 1.3. Vandens fotoelektrocheminis skaidymas

Vandens fotoelektrolizė pirmą kartą buvo išbandyta naudojant elektrocheminę sistemą, pavaizduotą 1.4 paveiksle [32]. Joje pritaikytas titano dioksido (rutilo) elektrodas [32, 36, 38], kuris pasižymi stabilumu ir jo draustinės juostos plotis yra srityje, kurioje gali vykti vandens skilimas iki deguonies. Eksperimento metu apšvietus TiO<sub>2</sub> elektrodą spinduliais, kurių bangos ilgis yra  $\lambda < 415 \text{ nm}$  ( $> 3 \text{ eV}$ ), išorine grandine nuo platinos anodo link titano dioksido elektrodo pradėjo tekėti fotosrovė. Ant platinos anodo vyko vandenilio išsiskyrimas, o ant TiO<sub>2</sub> elektrodo – deguonies. Tai reiškia, kad vandens skaidymą galima vykdyti veikiant UV spinduliuote, be išorinės įtampos. Bendruoju atveju, vandens fotoelektrocheminį skilimą galima išreikšti šiomis lygtimis:



Suminė proceso reakcija:

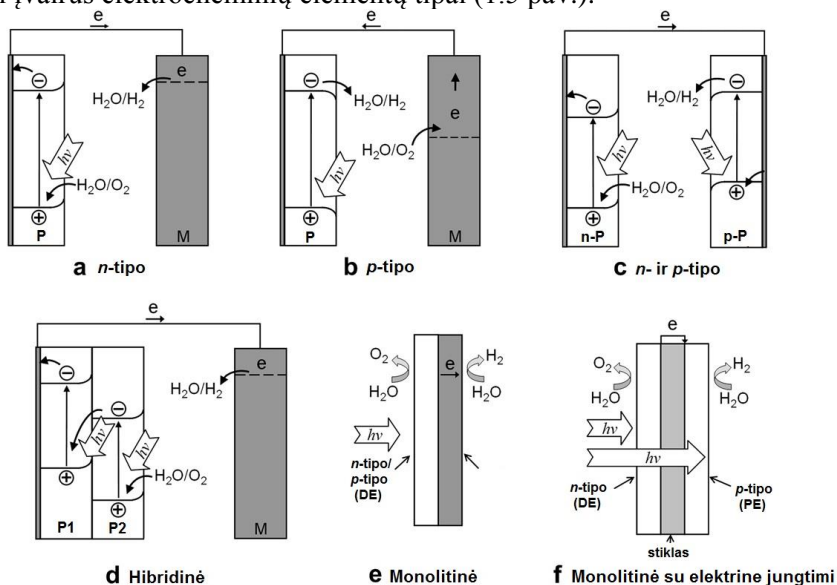


**1.4 pav.** Fotoelektrocheminio elemento schema. 1 – n-tipo TiO<sub>2</sub>, 2 – platinos anodas, 3 – jonams laidži membrana, 4 – dujų biuretės, 5 – varžynas, 6 – voltmetras [32]

Šis atradimas skatino tyrėjus kurti naujas fotokatalizines sistemas. Pavyzdžiui, TiO<sub>2</sub> dalelės, padengtos nedideliu kiekiu platinos veikia kaip miniatiūrinė fotoelektrocheminė celė. Tokios sistemos yra paprastesnės, pigesnės, be to, galima naudoti ir medžiagas, kurias sunku išgauti monokristalų ar aukštos kokybės polikristalų pavidale. Nemažas privalumas yra ir tai, kad tokioms sistemoms reikalingas mažesnis elektrinis laidis. Vis dėl to, jos turi ir trūkumų: ne tokį efektyvų krūvininkų atskyrimą, gali vykti atgalinė reakcija tarp vandenilio ir deguonies.

Pagrindinės cheminės medžiagos, naudojamos fotoelektrodų gamybai, yra puslaidininkiai. Energijos skirtumas tarp laidumo ir valentinės juostų nulemia puslaidininkio šviesos absorbcijos savybes. Į medžiagos sudėtį įterpant fotoaktyvių

priemaišų, galima padidinti arba sumažinti šios medžiagos fotoelektrochemines savybes. Fotoaktyvios medžiagos skirstomos į *n*-tipo ir *p*-tipo puslaidininkius. *n*-tipo puslaidininkiai turi neigiamo krūvio – elektronų – perteklių, o *p*-tipo puslaidininkiai – teigiamo krūvio, skylių, perteklių. Priklausomai nuo naudojamų medžiagų išskiriami įvairūs elektrocheminių elementų tipai (1.5 pav.).



**1.5 pav.** Fotoelektrocheminių elementų, skirtų vandeniui skaidyti į vandenilį ir deguonį, tipai [39]. Žymėjimai: P – puslaidininkinė medžiaga, M – metalas, DE – darbinis elektrodas, PE – pagalbinis elektrodas

Vandens elektrolizės kinetikai aprašyti taikoma Tafelio lygtis. Ji sieja elektrodinio oksidacijos–redukcijos proceso perėjimo viršįtampį  $\eta$  ir srovės tankį  $j$  esant didelėms ( $>50$  mV) viršįtampio vėrtėms. Bendroji šiuos dydžius siejanti lygtis yra [40]:

$$j = j_0 \left[ \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right];$$

čia:  $j_0$  – mainų srovės tankis,  $\alpha$  – pernašos koeficientas,  $\eta$  – perėjimo viršįtampis.

Viršįtampis yra papildomas potencialas, kurį reikia suteikti elektrodai, kad ant jo paviršiaus prasidėtų ir vyktų atitinkamas oksidacijos arba redukcijos procesas. Reakcijų, kurių metu išsiskiria deguonis  $O_2$  ar vandenilis  $H_2$  viršįtampiai gali siekti 1 V. Mažiausias deguonies viršįtampis būdingas Ni, o vandenilio – Fe (Pt per brangi), todėl pramoniniuose elektrolizieriuose katodais dažniausiai yra geležies plokštės, o anodais – Ni. Skaitine verte viršįtampis – tai elektrodo, kuriuo teka elektros srovė, potencialo ( $E$ ) nuokrypis nuo pusiausvirojo potencialo ( $E_p$ ):

$$\eta = E - E_p.$$

Apibrėžimas galioja, kai redukuojasi arba oksiduoja tik vienos rūšies jonai. Dėl lėtos krūvio pernašos per dvigubąjį elektrinį sluoksnį vykstant elektrocheminei reakcijai atsirandantis viršitampis, kai visos kitos elektrodinio proceso pakopinės reakcijos vyksta sparčiai, vadinamas perėjimo viršitampiu ( $\eta$ ). Priklausomai nuo to, kuri elektrodinio proceso pakopa yra limituojanti stadija, be perėjimo viršitampio yra skiriami ir kristalizacijos viršitampis, difuzijos viršitampis, reakcijos viršitampis.

Įvedus pažymėjimus, vadinamus Tafelio konstantomis  $a$  ir  $b$ , Tafelio lygtis užrašoma:

$$\eta = a + b \ln j.$$

Katodinei reakcijai:

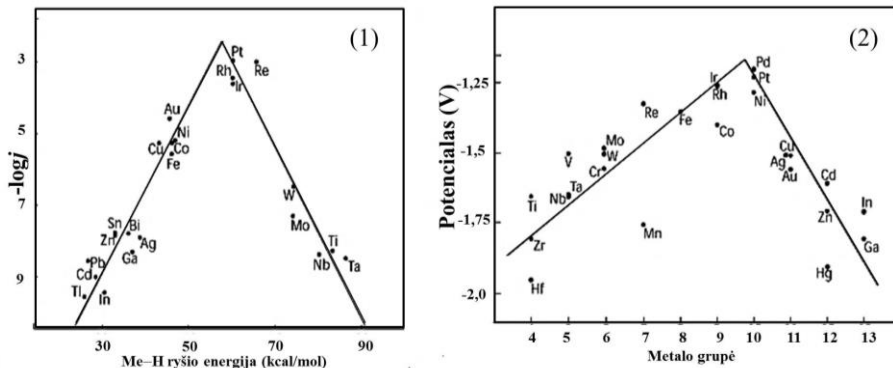
$$a = \frac{RT}{\alpha z F} \ln j_0, \quad b = -\frac{RT}{\alpha z F},$$

Anodinei reakcijai:

$$a = -\frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln j_0; \quad b = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}.$$

Iš paminėtų lygčių matyti, kad tarp viršitampio  $\eta$  ir srovės tankio natūrinio logaritmo  $\ln j$  turėtų būti tiesinė priklausomybė. Nustatyta, kad šie dydžiai tiesine priklausomybe susieti, kuomet  $\eta > 50$  mV. Tafelio lygties skaičiavimai yra svarbūs daugelyje elektrocheminių procesų, kuomet remiantis eksperimentiniais matavimais galima daryti prielaidas apie vykstančio proceso dėsningumą.

Tiriant įvairių metalų katalizatorių aktyvumą gautos vadinamosios “vulkano” tipo priklausomybės  $H_2$  ir  $O_2$  išsiskyrimo reakcijoms (1.6 pav.).



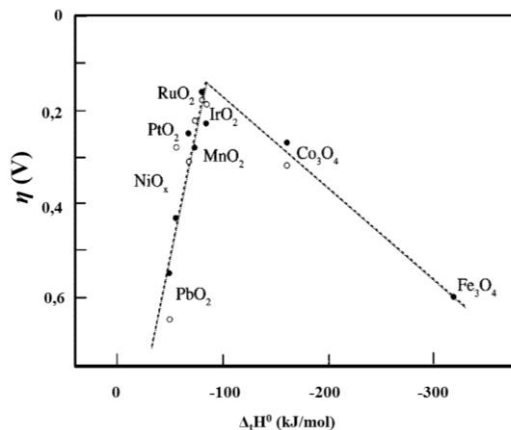
**1.6 pav.** Metalų aktyvumas  $H_2$  išsiskyrimo reakcijoje: (1) rūgštinėje terpėje, (2) šarminėje terpėje. Smaigalyje – didžiausią aktyvumą reakcijoje turintys metalai [41]

Visais atvejais matyti, kad Pt, Pd ir Au yra būdingas didžiausias aktyvumas vandens elektrolizės procese. Tačiau jų platų taikymą riboja kaina. Šiam trūkumui šalinti, imta ieškoti kitų dideliu aktyvumu pasižyminčių medžiagų. Pastarąsias galima išskirti į dvi gana dideles klases: metalų kompozitai/lydiniai bei junginiai, turintys nemetalų komponentų.



Aptariant keletą pirmosios kategorijos katalizatorių, galima paminėti Ni, kuris minimas kaip binarinių Ni-Mo, Ni-Co ar net trikomponenčių sistemų Ni-Mo-Cd, Ni-Mo-Fe sudedamoji dalis. Daugeliu atveju buvo nustatyta, kad šioms sistemoms būdingas katalizinis veikimas, prilygstantis net grynų tauriųjų metalų poveikiui. Dėl mažos kainos bei didelio aktyvumo junginiai, turintys nemetalinių komponentų, susilaukia itin didelio susidomėjimo. Perspektyviausi – metalų oksidai, sulfidai, karbidai ir kt.

O<sub>2</sub> išsiskyrimo reakcijai gaunamos panašios priklausomybės kaip ir vandeniliui. Šiuo atveju, deguonies išsiskyrimo katalizatorių aktyvumas priklauso nuo paviršiuje susidariusio oksido gebėjimo pereiti keletą valentingumo stadijų. „Vulkano“ tipo katalizinio aktyvumo priklausomybė tarp reakcijos viršūties  $\eta$  ir metalo oksido susidarymo šilumos yra pateikta 1.7 paveikle. Ši priklausomybė paremta metalas-deguonis ryšio stiprumu oksidų paviršiuje. Viršūnėje esantiems oksidams būdingas optimalus jungties ryšio stiprumas deguonies išsiskyrimo reakcijoje. Deguonies išsiskyrimo reakcijoje didžiausias aktyvumas būdingas metalų oksidams bei mišriems metalų oksidams (pvz., RuO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Perspektyvus deguonies išsiskyrimą skatintantis katalizatorius yra kobalto fosfatinis junginys, kurio sintezė, struktūra ir savybės plačiau aprašytos 1.6 skyrelyje.



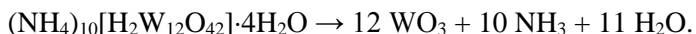
**1.7 pav.** Metalų oksidų aktyvumas O<sub>2</sub> išsiskyrimo reakcijoje: (●) rūgštinėje terpėje, (○) šarminėje terpėje [41].  $\Delta_f H^0$  – jungties metalas–deguonis susidarymo šiluma

Perspektyvos. Pagrindinis vandens skaidymo tikslas yra švari vandenilinio kuro gamyba, pasitelkiant saulės energiją. Nors didinant vandens fotoelektrolizės našumą pasiekti nemenki rezultatai (net iki 18,3% naudojant AlGaAs/Si-RuO<sub>2</sub>/Pt sistemą), tačiau šis vandenilio gamybos metodas išlieka labai brangus, negalintis konkuruoti su kitais atsinaujinančiais energijos šaltiniais. Jis atpigėtų, jeigu būtų sukurti katalizatoriai, galintys efektyviai panaudoti regimosios spektro dalies spinduliuotę. Toks fotokatalizatorius turėtų reaguoti į spinduliuotę iki 600 nm bangos ilgio, pastoviai veikdamas dirbti bent metus, saulės energijos konversijos efektyvumas turėtų būti bent 10 %. Tai gali būti pasiekta, tačiau tam reikia sukaupti daugiau žinių apie įvairių kompozicijų katalizatorius, jų struktūrą, dalelių dydį, gamybos metodus ir t.t.

#### 1.4. Volframo trioksido savybės, sintezės būdai ir taikymas

Volframo trioksidas ( $\text{WO}_3$ ) yra geltonos spalvos medžiaga, kurios tankis 6,84–7,16 g/cm<sup>3</sup>, o lydymosi temperatūra 1478 °C [42]. Volframo trioksido kristalinė struktūra priklauso nuo terminio apdorojimo temperatūros: jis iki 300 °C yra monoklininis, kaitinant nuo 330 iki 740 °C virsta ortorombiniu, o aukštesnėse nei 740 °C temperatūrose volframo trioksidas yra tetragoninės formos [43]. Volframo trioksidas pradeda garuoti šiek tiek žemiau jo lydymosi temperatūros, o vandens garų aplinkoje jis pasidaro dar lakesnis.  $\text{WO}_3$  netirpsta vandenyje, jis mažai tirpus ir rūgštyse, tačiau tirpsta karštuose šarmų tirpaluose ir lydaluose susidarant volframato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) jonams [44].

$\text{WO}_3$  dažniausiai gaunamas kaip tarpinis produktas išgaunant gryną volframą iš gamtinių rūdų – volframito ( $\text{FeWO}_4/\text{MnWO}_4$ ) ir šelito ( $\text{CaWO}_4$ ) [43]. Volframo žaliavos yra veikiamos šarmais susidarant volframo trioksidui, o po to kaitinant jau vykdoma redukcija anglimi arba vandeniliu, siekiant gauti volframą. Pramoniniu būdu  $\text{WO}_3$  taip pat gali būti gaminamas šelitą veikiant druskos rūgštimi, susidarant volframo rūgščiai, kuri aukštesnėse temperatūrose skyla į volframo trioksidą ir vandenį. Dar vienas gerai žinomas būdas sintetinti  $\text{WO}_3$  yra amonio paravolframato (toliau APV) kalcinavimas:



Didžiausi volframo trioksido gamintojai pasaulyje yra Kinija ir Rusija.  $\text{WO}_3$  yra gana plačiai taikomas ugniai atsparių audinių gamyboje, dujų jutikliuose, dėl savo ryškiai geltonos spalvos kaip pigmentas keramikoje ir dažuose. Volframo trioksidas taip pat yra ir viena iš pagrindinių žaliavų gryno volframo ir kitų jo junginių sintezėje. Pastaruoju metu  $\text{WO}_3$  buvo pritaikytas ir elektrochrominiams langams (angl. *smart windows*) gaminti. Juose elektros pagalba yra keičiamas pralaidumas šviesai, tai leidžia vartotojui pritemdyti langus, priklausomai nuo to, kiek šilumos ir šviesos pro juos praeina.

Vis plačiau tiriamos ir fotoelektrocheminės  $\text{WO}_3$  savybės. Šie tyrimai siejasi su galimybe  $\text{WO}_3$  taikyti įvairiuose fotokataliziniuose procesuose, nes iki šiol intensyviausiai tirtam titano dioksidui būdingas fotoaktyvumas tik UV spektro srityje, o susidariusios skylutės ir fotoelektronai yra linkę greitai rekombinuoti. Tuo tarpu, volframo trioksidas yra *n*-tipo puslaidininkis, kurio draustinės juostos plotis yra lygus 2,6–2,8 eV. Tai reiškia, kad  $\text{WO}_3$  gali absorbuoti dalį regimosios spinduliuotės. Iš literatūroje pateiktų duomenų matyti, kad  $\text{WO}_3$  gali būti pritaikytas organiniams teršalams fotochemiškai nukenksminti vandeninėje terpėje. Pavyzdžiui, Hepel su bendraautorais ištyrė įvairių azodažiklių fotoelektrocheminę oksidaciją naudojant  $\text{WO}_3/\text{Pt}$  elektrodą [45-47]. Iš gautų rezultatų matyti, kad  $\text{WO}_3$  yra aktyvesnis katalizatorius už  $\text{TiO}_2$ . [48] darbo autoriai nustatė, kad  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  elektrodas gali būti naudojamas praktikoje fenoliui elektrochemiškai oksiduoti vandenyje. Elektrocheminiu metodu susintetintai nanostruktūrinio  $\text{WO}_3$  dangai būdingas didelis stabilumas, o elektrocheminis aktyvumas yra beveik toks pat kaip ir pramonėje jau naudojamo  $\text{PbO}_2/\text{Ti}$  elektrodo.

Siekiant ištirti  $WO_3$  fotokatalizatorių aktyvumą, laboratorijoje volframo trioksidas gali būti susintetintas įvairiais metodais, kurie lemia skirtingą produkto struktūrą ir pritaikymo sritis.

*Fizikinis nusodinimas iš garų fazės (angl. evaporation).* Šiuo metodu gaunami volframo oksidai, kuriuose vyraujantys volframo oksidacijos laipsniai yra +4 ir +6 [49]:  $WO_2$ ,  $WO_3$ ,  $W_2O_6$  ir  $W_3O_9$ . Produktas būna netvarkingos struktūros, o jo porėtumą galima kontroliuoti į reakcijos mišinį pridėdant nedidelius azoto, deguonies ar vandens garų kiekius [50, 51]. Be to, šiuo būdu paruoštose volframo oksidų dangose visada būna įsiterpusių vandens molekulių [52-55], kurios pašalinamos kaitinimo 150–180 °C temperatūroje metu. Fizikinio nusodinimo iš garų fazės metu susintetintas volframo trioksidas dažniau naudojamas dujų jutikliuose [56-59], tačiau Choobtashani sėkmingai jį pritaikė grafeno fotokatalizinėje redukcijoje [60], o [61] straipsnio autoriai parodė, kad tokiu būdu susintetintiems nanovamzdeliams būdingas itin didelis stabilumas atliekant voltamperometrinius matavimus.

*Joninis dulkinimas (angl. sputtering).* Šis metodas yra tinkamas beveik visų medžiagų plonasluoksniams dangoms gauti. Laidžių medžiagų (metalų) sluoksniai gali būti nusodinami diodinėse sistemose (*angl. direct current sputtering*), o nelaidžių (oksidų) – aukštadažnėse išlydžio sistemose (*angl. radio frequency sputtering*). Pastarasis būdas yra dažniau naudojamas  $WO_3$  sintetinti [62-65], kuris pritaikomas tiek dujų jutikliams, tiek fotokatalizėje. Naudojant joninio dulkinimo metodiką gaunami nestechiometrinės sudėties volframo oksidai  $WO_x$  [64], galima keisti galutinio produkto porėtumą, užtikrinant efektyvią krūvininkų pernašą ir atsiskyrimą [65]. [63] darbo autoriai titano dioksido nanovamzdelius padengė  $WO_3$  sluoksniu ir parodė, kad nedideli volframo trioksido kiekiai įsiterpia į nanovamzdelių struktūrą ir pagerina fotoelektrochemines katalizatoriaus savybes, tačiau didesni gali lemti padidėjusį rekombinacijos centrų skaičių ir sumažinti fotokatalizinį aktyvumą.

*Cheminis nusodinimas iš garų fazės (angl. chemical vapor deposition CVD) ir purškiamoji pirolizė (angl. spray pyrolysis)* yra panašūs metodai, turintys savų privalumų ir trūkumų. Cheminis nusodinimas iš garų fazės skaidant  $W(CO)_6$  buvo pritaikytas tiek kristalinės, tiek amorfinės struktūros plonasluoksniams volframo oksido dangoms gauti [66-72]. Taip paruoštos dangos pasižymėjo geromis elektrochrominėmis savybėmis, jose rasti tik nedideli kiekiai anglies. Siekdami pagreitinti dangos formavimąsi, Maruyama ir Kanagawa [73] cheminį nusodinimą iš garų fazės vykdė UV spinduliuotės poveikyje.

Purškiamoji pirolizė gali būti vertinama kaip cheminio nusodinimo iš garų fazės atmaina, nes išpurškiami lašukai dažnai išgaruoja dar prieš pasiekdami dengiamą paviršių. Išpurškiant  $H_2WO_4$  amoniakiniame vandenyje 150 °C temperatūroje, buvo gautos amorfinės  $WO_3$  dangos, kurias iškaitinus 400 °C suformuojama monoklininės struktūros volframo trioksido danga [74]. Pirolizę vykdant aukštesnėje temperatūroje, galima iš karto gauti kristalinį  $WO_3$  [75, 76]. Pirolizės metu pridėti nedideli kiekiai paviršiaus aktyviųjų medžiagų gali pagerinti volframo trioksido pralaidumą šviesai ir elektrinį laidumą [77], o pridėjus gliukozės ir po kaitinimo gavus C- $WO_3$  dangas pagerinamos volframo trioksido

fotoelektrocheminės savybės tiek UV spinduliuotės, tiek regimosios šviesos poveikyje [78]. Purškiamoji pirolizė yra patogus sintezės metodas, nes galima ne tik susintetinti ir kontroliuoti gryno  $\text{WO}_3$  dalelių dydį [79], padidinti fotokatalizinį aktyvumą [80], bet ir paruošti mišrius oksidų, pavyzdžiui,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  fotokatalizatorius [81, 82].

Ypač populiarius būdas fotokatalizatoriams gaminti yra zolių–gelių metodas, kurio metu iš koloidinių tirpalų mirkant ar išpurškiant, po to iškaitinant, gaunamos dangos. Literatūroje plačiai aprašyta tokia volframo trioksido dangų sintezė iš  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [52, 83, 84],  $\text{WOCl}_4$  [85] ir  $\text{W}_2[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_6$  [86]. Nanba ir kiti [87] parodė, kad taip susintetintos ir 190 °C temperatūroje iškaitintos dangos yra gana porėtos ir susideda iš heksagoninės formos mikrokristalų. Iškaitinus produktą aukštesnėje temperatūroje jau gaunamas tetragoninės struktūros volframo trioksidas [88]. [89] darbo autoriai tyrė polietilenglikolio įtaką zolių–gelių metodu pagaminto  $\text{WO}_3$  struktūrai ir aktyvumui vandenilio generavimui iš vandens ir nustatė, kad panaudojus nedidelius kiekius polietilenglikolio  $\text{WO}_3$  katalizatorių sintezės metu, palengvinamas krūvininkų atsiskyrimą katalizatoriaus paviršiuje, sumažinama dangos paviršinė varža ir pagerinamos fotokatalizinės savybės regimojoje spinduliuotės spektro dalyje. Šiuo metodu susintetinti mišrūs  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  fotokatalizatoriai taip pat pasižymi geresnėmis fotokatalizinėmis savybėmis, atsparumu fotokorozijai ir praktiniu pritaikymu vandenilio gamybai, pesticidų ir kitų organinių junginių nukenksminimui [90-93], o mišrus  $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  katalizatorius pasiūlytas dažų skaidymui [94].

Dar vienas plačiai naudojamas ir paprastas metodas yra elektrocheminis nusodinimas iš įvairių elektrolitų. Pavyzdžiui, [95-97] šaltiniuose pateikiama metodika, kai volframo milteliai ištirpinami vandeniniuose  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpaluose. Siekiant pagerinti tokio tirpalo talpines savybes, į jį galima pridėti 2-propanolio [98-102]. Bendru atveju, gautų  $\text{WO}_3$  dangų porėtumas yra gana didelis [99, 103], tai gali teigiamai veikti fotokatalizatorių aktyvumą. Kitas dažnai naudojamas elektrolitas yra vandeninis  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  tirpalas. RFES metodu tiriant gautąsias dangas nustatyta, kad jose volframo oksidacijos laipsniai yra įvairūs: +4, +5 ir +6 [104]. Elektrocheminės sintezės metu pagamintos dangos yra gana stabilios, jas galima panaudoti tiek organinių junginių oksidacijai, tiek neorganinės kilmės teršalų nukenksminimui [48, 105, 106].

### **1.5. Volframo trioksido fotokatalizinio aktyvumo didinimo būdai**

Volframo trioksido draustinė juosta yra gana plati ( $E_g \approx 2,6\text{--}3,2$  eV) [7, 107], dėl to  $\text{WO}_3$  daugiausiai absorbuoja artimojo spektro UV ir mėlynąją regimosios spektro dalies spinduliuotę. Siekiant praplėsti absorbuojamojo šviesos spektro ribas ir taip padidinti šio fotokatalizatoriaus aktyvumą, reikia sumažinti jo draustinės juostos plotį. Tai galima atlikti legiruojant fotokatalizatorių įvairiais jonais ar metalais. Legiravimas yra paranki priemonė tobulinti fotokatalizatorių sudėčiai ir savybėms, nes jį atlikti galima jau pačios sintezės metu, pasirenkant kurį nors iš 1.4 skyrelyje paminėtų būdų.

Remiantis sukauptomis žiniomis apie titano dioksido savybių pasikeitimus po legiravimo [108-116], atliekami analogiški eksperimentai su volframo trioksido

pagrindu susintetintais fotokatalizatoriais. Pavyzdžiui, Palusseli ir Cole paskelbė, kad  $\text{WO}_3$  legiruojant azotu, galima susiaurinti draustinės juostos plotį, atitinkamai nuo 3 eV iki 2,2 eV [117] ir nuo 2,5 eV iki 1,9 eV [118]. Nors legiravimo metu katalizatoriuje atsirado struktūrinių defektų ir suprastėjo elektronų pernaša, tuo pačiu nukentėjo fotoelektrocheminis aktyvumas, tačiau į sistemą įvedus platinos dalelių galima padidinti katalizatoriaus efektyvumą saulės šviesoje skaidant metanolį [119]. [120] darbo autoriams taip pat pavyko pakeisti  $\text{WO}_3$  draustinės juostos plotį legiruojant  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  jonais.

Visgi dažniausiai volframo trioksido paviršius modifikuojamas įvairiais pereinamaisiais metalais. Pavyzdžiui, Hameed su bendraautoriais impregnavimo būdu susintetino Fe, Co, Ni, Cu ir Zn legiruoto  $\text{WO}_3$  katalizatorius [121] ir ištyrė jų fotokatalizinį aktyvumą skaidant vandenį. Rezultatai atskleidė, kad nikelio priedas pagerina vandenilio išsiskyrimą, o geležies priedas – deguonies. Volframo trioksido fotoelektrochemines savybes taip pat galima patobulinti Ti [122], Zn [123], Ag [124], Ga [125] priedais, kurie pagerina regimosios spektro dalies spinduliuotės absorbciją, krūvininkų fotogeneraciją ir sumažina jų rekombinacijos greičius.

Iš kelių komponentų susidedantys mišrūs fotokatalizatoriai taip pat naudojami vandens skaidymui, organinių ir neorganinių teršalų nukenksminimui [19, 126-131]. Dažniausiai tokių katalizatorių sudėtyje būna titano, vario, cinko, volframo ir geležies oksidai, įvairūs selenidai. Pačiausiai tyrinėjami ir tobulinami yra mišrūs  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  fotokatalizatoriai [132].

Mišrių  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  katalizatorių sintezei naudojami įvairūs metodai: impregnacija [133, 134], zolių–gelių [135-137], elektrocheminis nusodinimas [132, 138-140] ar mechaninis komponentų sumaišymas [141]. Nepriklausomai nuo sintezei naudoto būdo, dažniausiai gaunami teigiami rezultatai: dėl sumažėjusios krūvininkų rekombinacijos, mišriems titano dioksido ir volframo trioksido katalizatoriams būdingos geresnės fotokatalizinės ir fotoelektrokatalizinės savybės nei pavieniams jų komponentams.

Impregnacija yra paprastas ir nebrangus metodas. Do su bendradarbiais amoniakiniame  $\text{H}_2\text{WO}_4$  tirpale impregnavo prekybinio P25 titano dioksido miltelius [142] ir nustatė, kad volframo trioksidas pagerino titano dioksido fotokatalizines savybes dėl pagerėjusios elektronų pernašos. [134] darbo autoriai titano dioksido mikrorutuliuokus impregnavo amoniakiniame amonio paravolframato tirpale ir sėkmingai pritaikė selektyviai ciklopentano oksidacijai. Tai, kad volframo trioksidas padidina  $\text{TiO}_2$  katalizatorių selektyvumą, patvirtino ir Ulgen su Hoelderich [133], kurių impregnavimo būdu susintetintas  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  katalizatorius pasižymėjo dideliu selektyvumu ir nedideliu kiekiu susidariusių tarpinių junginių glicerolių konvertuojant į akroleiną.

Mišrių fotokatalizatorių sintezė zolių–gelių metodu turi nemažai privalumų: galima kontroliuoti katalizatorių sudėtį, padidinti produkto homogeniškumą, dangų formavimo procesas yra palyginti nesudėtingas. Be to, šiuo būdu pagamintiems katalizatoriams paprastai reikia mažesnių kaitinimo temperatūrų siekiant padidinti kristališkumo laipsnį bei gauti pakankamai didelio tankio, tačiau porėtą medžiagą. Volframo trioksido priedas sumažina kristalitų dydį mišriame katalizatoriuje [137], taip padidindamas katalizatoriaus paviršiaus plotą. Tai daro teigiamą įtaką

fotokataliziškai skaidant organinius junginius, pavyzdžiui, pesticidus [91, 93]. Delgado [93] su bendraautoriais parodė, kad 2 % volframo trioksido mišriame  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  katalizatoriuje padeda pasiekti net 76 % mineralizavimo laipsnį oksiduojant malationą, kai tuo tarpu naudojant gryną  $\text{TiO}_2$  – pasiekiamas tik 47 % mineralizavimo laipsnis. Be to, gautajam katalizatoriui būdingas didelis atsparumas fotokorozijai – pakartotinai naudojant nebuvo pastebėta žymių aktyvumo pokyčių. Tačiau didesnis  $\text{WO}_3$  kiekis pakenkė katalizatoriui, nes sumažėjo fotogeneruotų elektronų ir skylučių atsiskyrimo efektyvumas.

Zolių–gelių metodu susintetintas  $\text{WO}_x/\text{TiO}_2$  katalizatorius taip pat pasirodė efektyvus oksiduojant organinius dažus [135]. Darbo autoriai teigia, kad redukuotoji volframo forma sumažino draustinės juostos plotį ir elektronų–skylučių rekombinacijos greitį, o fotokatalizinio skaidymo procesą galimą aprašyti naudojantis Lengmiūro–Hinšelvudo modeliu.

Elektrocheminė mišrių  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  fotokatalizatorių sintezė dažniausiai atliekama dviem būdais: paeiliui nusodinant volframo trioksidą ir titano dioksidą iš atitinkamų elektrolitų, pasirenkant tinkamą elektrolizės potencialą arba impulsinės elektrolizės metu iš vieno elektrolito [132]. Pastaruoju atveju, esant teigiamiesiems potencialams ant laidaus paviršiaus nusodinama  $\text{WO}_3$  danga, o neigiamiesiems – mišri  $\text{WO}_3$  ir  $\text{TiO}_2$  danga. Pagrindinis šių dviejų metodų skirtumas yra gaunamų dangų struktūra: jeigu dengiant  $\text{WO}_3$  ir  $\text{TiO}_2$  sluoksnius iš atskirų elektrolitų gaunamos dvisluoksnės dangos su aiškia skiriamąja riba, tai naudojantis impulsine elektrolize – dangų struktūra labiau mišri.

Rajeswhar, Pauporte, Tacconi, Georgieva ir jų bendraautorai plačiai tyrinėjo mišrias  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  dangas, susintetintas elektrocheminiu metodu [138-140, 143-145]. Jų darbuose išsamiai aprašomos metodikos tokioms dangoms formuoti naudojant įvairius elektrolitus. Visi tyrėjai pastebi, kad mišrioms dangoms būdingos geresnės fotoelektrocheminės savybės, manoma, kad jose lengviau atsiskiria fotogeneruoti elektronai ir skylutės, sumažėja jų rekombinacijos greitis. Įdomu tai, kad fotosrovės atsiradimo potencialas gryno  $\text{WO}_3$  katalizatoriams yra apie 0 V,  $\text{TiO}_2$  apie -0,8 V, o mišriems  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  apie -0,2 V lyginamojo sidabro chloridinio elektrodo atžvilgiu [140]. Šie rezultatai leidžia manyti, kad susiformuoja lydinio tipo kompozitai. Georgieva su bendraautoriais sėkmingai pritaikė  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  dangas ant plieno fotoelektrokataliziniam organinių dažų skaidymui [139]. Net 85 % malachito žalumos buvo suskaidyta UV spinduliuotės poveikyje, o 67 % – veikiant regimosios spektro dalies apšvita.

Ne toks populiarus mokslininkų tarpe, bet labai paprastas mišrių katalizatorių ruošimo būdas yra mechaninis sumaišymas, naudojant rutulinius malūnus [141, 146]. Taip pagamintuose katalizatoriuose irgi praplečiamas sužadinančios spinduliuotės spektras ir pagerėja regimosios spinduliuotės absorbcija.

## 1.6. Kobalto fosfatinis katalizatorius

2008 metais Kanan ir Nocera sukūrė deguonies anodinio išsiskyrimo katalizatorių (sutrumpintai žymimą Co–P), kurio sudėtyje yra kobalto fosfatinų junginių [147]. Darbo autoriai nustatė, kad inertinius elektrodus (indžiu ar fluoru legiruoto  $\text{SnO}_2$ /stiklas plokštes) anodiškai poliarizuojant  $\text{Co}^{2+}$  jonų turinčiame

fosfatiniame buferiniame tirpale, jų paviršiuje formuojasi tamsios spalvos danga. Jos struktūros ir sudėties analizė atskleidė, kad dangos yra amorfinės, o santykis Co : P : K yra apytiksliai lygus 2 : 1 : 1. Rentgeno spindulių fotoelektroninės spektroskopijos metodu nustatyta, kad kobaltas šiose dangose egzistuoja  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Co}^{3+}$  jonų pavidalu.  $^{31}\text{P}$  magnetinio branduolių rezonanso tyrimai patvirtino Co–P dangų stabilumą vykdant fosfatinio buferinio tirpalo elektrolizę 1,24 V potencialo (SVE atžvilgiu) sąlygomis. Išsiskyrusio deguonies kiekybiniai matavimai parodė, kad vandens oksidacijos srovinė išeiga yra artima 100 %. Šis darbas sukėlė didelį susidomėjimą, kadangi atrastasis deguonies anodinio išskyrimo katalizatorius efektyviai veikia neutralioje terpėje. Vėlesniuose darbuose parodyta, kad Co–P katalizatorių galima susintetinti naudojant įvairius elektrolitus ir jis veiklus ne tik fosfatiniame, bet ir boratiniame buferiniame tirpale ar metilfosfonatiniame elektrolite [148-152]. Literatūroje šie katalizatoriai dažnai sutrumpintai žymimi Co–OEC (*angl. cobalt-based oxygen evolving catalyst*) ir jų pirminė paskirtis turėtų būti deguonies išskyrimo aktyvavimas fotoelektrocheminio vandens skaidymo metu. Co–OEC katalizatoriai kelia didelį susidomėjimą mokslininkų tarpe, nes deguonies išsiskyrimas yra limituojanti vandens elektrolizės stadija – deguonies molekulės susidarymui reikia net keturių elektronų. Be to, šių katalizatorių dangų sintezei ir naudojimui yra būdingi tokie privalumai: nesudėtinga suformuoti jų dangas ant elektrai laidžių paviršių; Co–OEC katalizatoriams būdingas didelis elektrokatalizinis aktyvumas kambario temperatūros ir atmosferinio slėgio sąlygomis vandeniniuose tirpaluose, kurių pH 7–9; juos galima naudoti užterštame vandenyje; šie katalizatoriai yra palyginti nebrangūs ir gali teigiamai veikti *n*-tipo puslaidininkių fotokatalizines savybes [153-156].

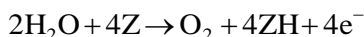
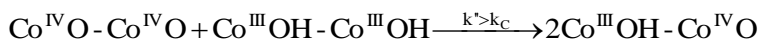
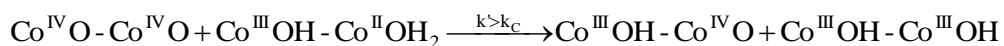
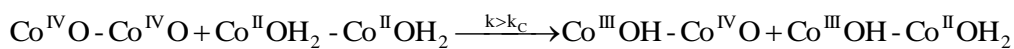
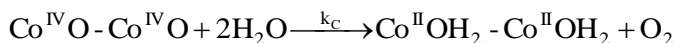
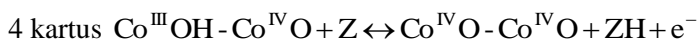
Iš literatūroje pateiktų eksperimentinių duomenų matyti, kad Co–P katalizatoriaus sluoksnį galima suformuoti šiais metodais:

- elektrocheminiu būdu. Elektrocheminė sintezė vykdoma 1 mol/l koncentracijos fosfatiniame buferyje (pH 7), kuriame yra 0,5 mmol/l  $\text{Co}^{2+}$ , pastovaus potencialo sąlygomis (1,1 V) [147-152, 155];
- fotocheminiu būdu. Ruošiamas fotoanodas yra įmerkiamas į 1 mol/l koncentracijos fosfatinį buferį (pH 7), kuriame yra 0,5 mmol/l  $\text{Co}^{2+}$ , ir apšviečiamas UV spinduliuotę skleidžiančia lempa. Šis metodas už elektrocheminę sintezę yra pranašesnis tuo, kad išvengiama besiskiriančio deguonies, ardančio dangos struktūrą [153, 154].

[150] darbo autoriai pabrėžia būtinybę Co–OEC katalizatorių sintezės metu naudoti protonų akceptorinėmis savybėmis pasižyminčius elektrolitus. Priešingu atveju, apsunkinamas dangos formavimosi procesas bei smarkiai nukenčia katalizatoriaus aktyvumas ir stabilumas. Be to, tiriant jūros vandens anodinės oksidacijos galimybes nustatyta, vietoj vandens skilimo vyksta chlorido jonų oksidacija.

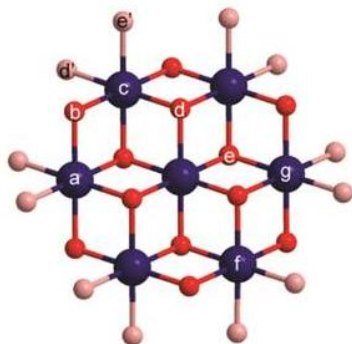
Remiantis [147, 148, 157] darbais sudarytas galimas kobalto fosfatinio (Co–P) katalizatoriaus veikimo mechanizmas deguonies išskyrimo reakcijoje. Visų pirma, remiamasi prielaida, kad Co–P katalizatoriaus susidarymo bei veikimo mechanizme dalyvauja keletas valentingumų kobalto jonai:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  bei  $\text{Co}^{4+}$ . Elektrocheminės

sintezės metu esant fosfato jonams,  $\text{Co}^{2+}$  yra oksiduojamas iš kobalto(II) druskos tirpalo ir nusėda ant elektrodo paviršiaus  $\text{Co}^{3+}$  pavidalu. Nustatyta, kad valentingumui kintant  $\text{Co}^{\text{III/IV}}$ , nusistovi greita vieno elektrono–protono pusiausvyra tarp  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}$  ir  $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-O}$  būsenų. Čia fosfato jonai yra protonų akceptoriai, jungiantys besikeičiančio valentingumo kobalto jonus su elektrodo paviršiumi. Kuomet kobalto valentingumas pasiekia  $\text{Co}^{4+}$  (darbinė katalizatoriaus forma), šie fragmentai oksiduoja vandenį susiformuojant deguonies molekulei, o keturvalentis kobaltas grąžinamas į  $\text{Co}^{2+}$  būseną [148].



\*ZH/Z – protonų donoro–akceptorius pora, pavyzdžiui  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

Nustatyta [158], kad Co–P katalizatoriaus užuomazgos susidaro pagal progresinį mechanizmą, susiformuojant  $\text{Co}^{\text{III/IV}}$  salelėms ant elektrodo paviršiaus ir šių salelių paviršiaus tankį galima kontroliuoti keičiant katalizatoriaus elektrocheminio nusodinimo potencialą bei trukmę. Būtent aktyviųjų centrų pasiskirstymas visame katalizatoriaus paviršiuje yra svarbus aktyvumo faktorius visoje deguonies išskyrimo reakcijoje. 1.8 paveiksle pateikiamas galimas Co–P katalizatoriaus struktūros modelis, siūlomas [149] darbo autorių. Manoma, kad amorfinės būsenos Co–P katalizatorius yra sudarytas iš okso/hidroks jungtimis susietų kobalto jonų ir remiasi molekulinį kobaltato klasterių (*angl. molecular cobaltate cluster, MCC*) modeliu. Pagal šį modelį, Co-okso/hidroks klasteriai atkartoja kobaltatuose sutinkamą motyvą –  $\text{CoO}_6$  oktaedrus, tačiau šiuo atveju jų dimensijos yra molekulinį matmenų. Spėjama, kad būtent dėl šios priežasties Co–P katalizatorius yra toks veiksmingas anodinės vandens oksidacijos procese.



**1.8 pav.** Co–P katalizatoriaus struktūrinis modelis. Jungiantieji okso/hidroksio ligandai vaizduojami raudonai, deguoniniai (vanduo, hidroksilo ir fosfato jonai) ligandai – rausvai, o kobalto jonai – mėlynai



Parodyta, kad  $\text{WO}_3$  fotokorozijos greitį galima sumažinti katalizatorių padengus Co–P sluoksniu [155, 156]. Yra žinoma, kad volframo trioksidas fotoelektrocheminių procesų metu praranda savo aktyvumą, t. y. vyksta fotokorozija. Augustynski su bendraautoriais [159] tai aiškina tuo, kad veikiant spinduliuote katalizatoriaus paviršiuje formuojasi ir kaupiasi laisvieji perhidroksiradikalai. Šie radikalai susidaro oksiduojantis katalizatoriaus paviršiuje esančioms hidroksilo grupėms ir reaguodami su  $\text{WO}_3$  sudaro volframo peroksokompleksus – tirpdo katalizatorių [160]. Seabold ir Choi darbas atskleidžia, kad padengus  $\text{WO}_3$  elektrodą Co–P katalizatoriumi, deguonies konversijos efektyvumas gali pasiekti net 100 %, tuo tarpu naudojant gryno  $\text{WO}_3$  elektrodą, efektyvumas tik 61 %, o likusioji fotogeneruotų skylių dalis sunaudojama perhidroksiradikalų susidarymui [155]. Taigi, kobalto fosfatiniai katalizatoriai ne tik paspartina deguonies išsiskyrimo reakciją, bet ir gali teigiamai modifikuoti kitų fotokatalizatorių savybes – tiek stabilumą, tiek aktyvumą.

## 2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

### 2.1. Naudotos medžiagos

Darbe naudotos cheminės medžiagos buvo chemiškai arba analitiškai grynai prekybiniai reagentai.

2.1.1.  $\text{TiO}_2$  katalizatoriai.  $\text{TiO}_2$  katalizatoriams gauti buvo naudojama metatitanato rūgštis ( $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , 99 %, Reachim, Rusija), kuri kaitinta 200–800 °C temperatūroje 1 h oro aplinkoje. Taip pagaminti  $\text{TiO}_2$  bandiniai tekste žymimi T200, T400, T600 ir T800 (skaičius nurodo  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  kaitinimo temperatūrą). Palyginimui darbe naudotas prekybinis P25 markės (Degussa, Vokietija) titano dioksidas, sudarytas iš anatazo (~80 %), rutilo (~20 %) ir nedidelio kiekio amorfinės fazės (savitasis paviršiaus plotas ~ 50 m<sup>2</sup>/g, vidutinis dalelių dydis ~20 nm).

2.1.2. Mišrūs  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  katalizatoriai. Jų sintezei buvo panaudotas impregnavimo metodas. Metatitanato rūgšties arba T400 katalizatoriaus milteliai buvo 4 val. maišomi amonio paravolfamato tirpale ( $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Reachim, Rusija, tekste žymimas APV) esant 80 °C. Po to perteklinis vanduo nugarintas, o katalizatoriaus bandiniai 1 val. džiovinti 110 °C temperatūroje ir 3 val. kaitinti 600 °C temperatūroje oro aplinkoje. Detalesnė informacija pateikiama 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Pagamintų mišrių  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  katalizatorių sudėtis ir žymėjimas

Bandinio Nr.	$\text{TiO}_2$ žaliava	$\text{WO}_3$ masės dalis katalizatoriuje, %	Bandinio žymėjimas
1	Nekaitinta metatitanato rūgštis ( $\text{H}_2\text{TiO}_3$ )	7,2	$\text{TiO}_2/7\% \text{WO}_3$
2		14,9	$\text{TiO}_2/15\% \text{WO}_3$
3		26	$\text{TiO}_2/26\% \text{WO}_3$
4		31,9	$\text{TiO}_2/32\% \text{WO}_3$
5	400 °C temperatūroje iškaitinta metatitanato rūgštis (T400 katalizatorius)	7,2	T400/7% $\text{WO}_3$
6		14,9	T400/15% $\text{WO}_3$
7		26	T400/26% $\text{WO}_3$
8		31,9	T400/32% $\text{WO}_3$

2.1.3.  $\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  katalizatoriai. Gryno ir seleno turinčios volframo trioksido ( $\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$ ) dangos buvo elektrochemiškai nusodintos ant 0,5 mm storio AISI 304 nerūdijančio plieno plokštelių. Remiantis gamintojo duomenimis, plieno sudėtis (masės %): C – 0,08; Cr – 18–20; Ni – 8–10,5; Mn – 2,0; Si – 1,0; P – 0,045; S – 0,03; likęs kiekis – Fe.

$\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  dangoms nusodinti naudoto elektrolito paruošimo seka: į natrio volframato ( $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99,7 %, Reachim, Rusija) tirpalą pridėta vandenilio peroksido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 %, Reachem, Slovakija); tirpale susidarius volframo (VI)–peroksokompleksams, pilami reikalingi kiekiai selenito ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , > 99,8 %, Reachim, Rusija) ir azoto ( $\text{HNO}_3$ , 65 %, Penta, Čekija) rūgščių.

$\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  dangos pagamintos elektrocheminio nusodinimo metodu pastovaus potencialo sąlygomis esant 20 °C. Sintzei naudota standartinė termostatuojama trijų elektrodų celė (ISE-2, Rusija). Anodas (platinos viela) buvo atskirtas nuo katodo (plieno plokštelė) membranine pertvara. Lyginamasis elektrodas – Ag, AgCl | KCl<sub>(sotus)</sub>. Ieškant tinkamiausių dangų nusodinimo ant plieno

sąlygų, tirtas potencialų intervalas nuo  $-0,2$  V iki  $-0,5$  V. Nustatyta, kad patvariausias ir tolygiausiai plieno paviršių padengiantis  $\text{WO}_3$  sluoksnis gaunamas palaikant pastovų  $-0,35$  V nusodinimo potencialą ir elektrolizę vykdant 20 min. Šiomis sąlygomis nusodinama  $1,3 \pm 0,1$  mg/cm<sup>2</sup>  $\text{WO}_3$ . Volframo trioksido tankis yra  $7,16$  g/cm<sup>3</sup>, todėl apskaičiuotasis vidutinis dangų storis yra apie  $1,8$  μm.

Gautos dangos buvo kaitintos 1 val. oro atmosferoje esant  $400$  °C, atsižvelgiant į ankstesnių tyrimų rezultatus [161], kurių metu nustatyta, kad tokios  $\text{WO}_3$  dangos yra fotoelektrochemiškai aktyviausios.

Gryno seleno dangos taip pat buvo elektrochemiškai nusodintos esant  $-0,35$  V potencialui ir naudojant  $0,01$  mol/l  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  +  $0,3$  mol/l  $\text{HNO}_3$  elektrolitą.

$\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  katalizatoriai taip pat buvo susintetinti ant elektrai laidaus stiklo plokštelių (TEC15). Tai fluoru legiruoto alavo oksido danga (sluoksnio storis  $< 200$  nm) padengtos stiklo plokštelės, kurių storis  $2,2$  mm, paviršinė varža  $\approx 13$  Ω/□, o regimosios spinduliuotės pralaidumas  $82$ – $84,5$  %. Dangų nusodinimui naudota ta pati įranga ir elektrolitai, kaip ir ruošiant katalizatorių dangas ant plieno, tačiau nustatytos optimalios nusodinimo sąlygos buvo  $-0,6$  V elektrolizės potencialas, o trukmė – 20 min.

2.1.4. Kobalto fosfatinis katalizatorius (Co–P). Katalizatoriaus sluoksnis ant elektrodų buvo formuojamas fotocheminiu ir elektrocheminiu būdais.

Fotocheminio nusodinimo metu iš anksto paruošti plienas/ $\text{WO}_3$ , plienas/Se- $\text{WO}_3$ , stiklas/ $\text{WO}_3$ , stiklas/Se- $\text{WO}_3$  elektrodai įmerkami į  $0,1$  mol/l fosfatinį buferinį tirpalą, turintį  $0,5$  mmol/l kobalto nitrato ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $> 99$  %, Chempur, Lenkija) ir  $5$ – $60$  minučių švitinamas  $400$  W galios HPA 400/30S markės lempa, kuri skleidžia  $300$ – $400$  nm bangos ilgio spinduliuotę. Sintzei naudoto tirpalo tūris –  $50$  ml.

Co–P deguonies išskyrimą skatinančio katalizatoriaus dangos ant stiklo bei stiklas/ $\text{WO}_3$  ir stiklas/Se- $\text{WO}_3$  plokštelių elektrochemiškai nusodintos pastovaus potencialo sąlygomis kambario temperatūroje. Sintzė bei elektrocheminiai matavimai buvo atlikti potenciostatu/galvanostatu Autolab PGSTAT12 (Ecochemie, Olandija) naudojant standartinę trijų elektrodų celę (ISE-2, Rusija). Anodas (platinos viela) buvo atskirtas nuo katodo (stiklo bei stiklas/ $\text{WO}_3$  plokštelių) membranine pertvara. Lyginamuoju elektrodu naudotas  $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}_{(\text{sotus})}$  elektrodas. Eksperimentinių tyrimų metu deguonis iš tirpalų nebuvo šalinamas. Atsižvelgiant į preliminarinius tyrimų rezultatus, kobalto fosfatinio katalizatoriaus dangos nusodintos esant  $+1,1$  V potencialui. Dangų sintzei buvo naudojamas  $0,1$  mol/l fosfatinis buferinis tirpalas (pH 7), turintis  $0,5$  mmol/l kobalto nitrato. Bendras sintzei naudoto tirpalo kiekis –  $100$  ml.

Pagamintos Co–P dangos tekste žymimos plienas/ $\text{WO}_3$ /Co–P, plienas/Se- $\text{WO}_3$ /Co–P, stiklas/ $\text{WO}_3$ /Co–P ir stiklas/Se- $\text{WO}_3$ /Co–P.

2.1.5. Fosfatinis buferinis tirpalas. Vienam litrui  $0,1$  mol/l fosfatinio buferinio tirpalo paruošti naudota  $61,5$  ml  $1$  mol/l koncentracijos dikalio hidrofosfato ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $> 98$  %, Reachim, Rusija) ir  $38,5$  ml  $1$  mol/l kalio dihidrofosfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $> 98$  %, Reachim, Rusija) tirpalų. Gauta buferinio tirpalo pH 7.

## 2.2. Tyrimų metodai

### 2.2.1. Katalizatorių struktūros tyrimo metodai

2.2.1.1. *Rentgeno spindulių difrakcinė analizė.* Bandinių rentgenogramos užrašytos DRON 6 (Bourestnik Inc., Rusija) difraktometru naudojant Cu K $\alpha$  spinduliuotę (Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa U $_a$  = 30 kV, srovės stipris I = 20 mA).

Rutilo kiekis katalizatoriuose apskaičiuotas pagal tokią formulę [162]:

$$x = \left( 1 + 0,8 \frac{I_A}{I_R} \right)^{-1}; \quad (2.1)$$

čia  $x$  yra rutilo masės dalis TiO $_2$  dalelėse,  $I_A$  ir  $I_R$  yra atitinkamai anatazo ir rutilo būdingųjų smailių intensyvumai.

Rutilo, anatazo ir volframo trioksido kristalitų dydis apskaičiuotas pagal Šererio formulę [163]:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \theta}; \quad (2.2)$$

čia  $\lambda$  – Cu K $\alpha$  spinduliuotės bangos ilgis (1,54056·10 $^{-10}$  m),  $\theta$  – difrakcijos kampas, laipsniais,  $B_{hkl}$  – atitinkamai anatazo ( $2\theta = 25,3^\circ$ ), rutilo ( $2\theta = 27,5^\circ$ ) ir volframo trioksido ( $2\theta = 24,3^\circ$ ) būdingųjų smailių plotis radianais esant pusei smailės aukščio,  $k$  – konstanta (0,94).

2.2.1.2. *Infraraudonojo (IR) spektro molekulinė absorbcinė analizė* atlikta spektrometru Perkin Elmer FT-IR System (Perkin Elmer, JAV). Analizei naudota vakuume supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro diapazone esant bangos skaičiui nuo 4000 iki 400 cm $^{-1}$ .

2.2.1.3. *Diferencinė skenuojančioji kalorimetrija ir termogravimetrinė (DSK–TG) analizė* atlikta Netzsch STA 409 PC Luxx (Netzsch GmbH, Vokietija) aparatu. Analizės parametrai: temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – azotas. Temperatūros matavimų tikslumas  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

2.2.1.4. *Paviršiaus struktūros nustatymas elektroninės mikroskopijos metodu.* Katalizatorių paviršiaus nuotraukos gautos skenuojančiais elektroniniais mikroskopais (SEM) Hitachi S-4800 (Hitachi, Japonija) ir Helios Nanolab 650 (FEI, Olandija). Elektroninės dispersinės spektroskopijos (EDS) metodas pritaikytas naudojant integruotą EDS detektorių (Oxford Instruments, Didžioji Britanija).

2.2.1.5. *Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos metodas (RFES)* buvo pritaikytas susintetintų dangų elementinei sudėčiai tirti. Spektrai gauti Kratos Axis Ultra X-ray (Kratos Analytical Ltd, Didžioji Britanija) aparatu naudojant aliuminio anodo spinduliuotę (Al K $\alpha$  – 1486,6 eV). Visi spektrai buvo sukalibruoti C1s smailės, esančios ties 285 eV verte, atžvilgiu. Duomenys apdoroti CasaXPS programine įranga.

2.2.1.6. *Atominė absorbcinė spektroskopinė analizė (AAS)* buvo atlikta naudojantis *AAAnalyst 400* (Perkin Elmer, JAV) spektrometru. Volframo koncentracija nustatyta matuojant optinį tankį esant 268,14 nm bangos ilgio spinduliuotei. Atomizacija vykdyta liepsnoje naudojant acetileno ir azoto suboksido mišinį.

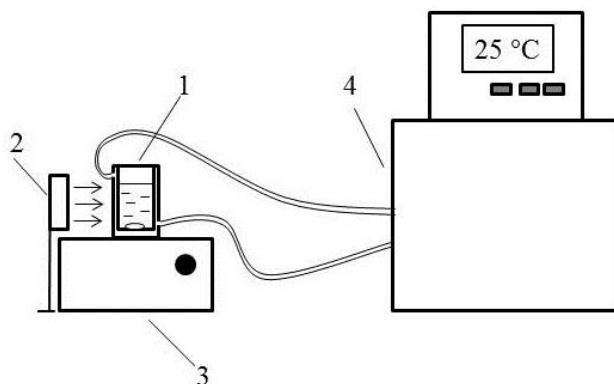
Tirpalų pH buvo išmatuotas naudojant pH-metrą 673 M.

## 2.2.2. Katalizatorių aktyvumo tyrimo metodai

2.2.2.1. *Kalio bichromato fotokatalizinė redukcija*. Pagamintų fotokatalizatorių aktyvumas buvo įvertintas kalio bichromato fotocheminės redukcijos reakcijoje. Tyrimų objektu ši reakcija buvo pasirinkta dėl dviejų priežasčių:

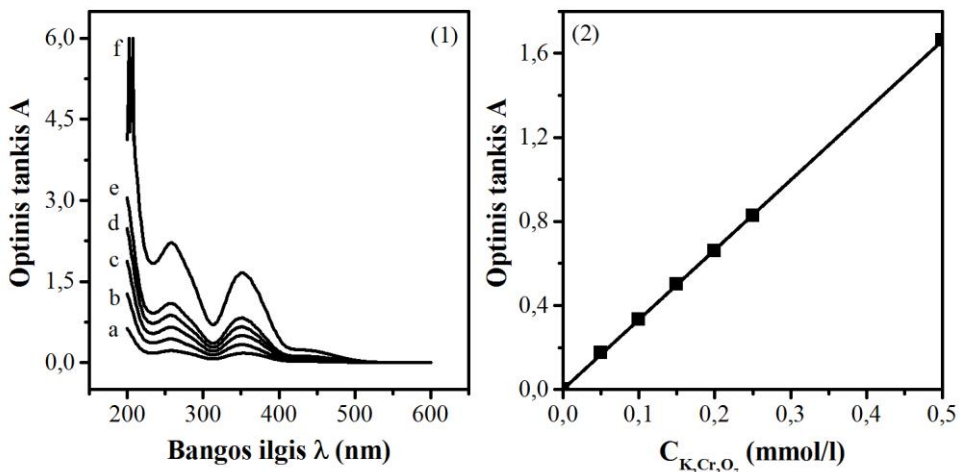
- Cr(VI) jonų redukcija suteikia informacijos apie pagaminto fotokatalizatoriaus redukcines savybes veikiant UV spinduliuotei ir gali būti naudojama kaip etaloninė reakcija įvairių fotokatalizatorių aktyvumui palyginti. Šios žinios yra labai svarbios ieškant efektyvių fotokatalizatorių vandeniu skaidyti į elementus ar anglies dioksidui redukuoti. Literatūroje daugiausiai pateikta duomenų apie TiO<sub>2</sub> oksidacines savybes, kurios įvertinamos įvairių organinių junginių oksidacijos procesuose.
- Cr(VI) jonai yra pavojingi teršalai, todėl jų šalinimas iš nutekamųjų vandenų yra aktuali aplinkosauginė problema. Vienas iš būdų ją išspesti – taikyti heterogeninius fotokatalizacinius procesus, kurių metu Cr(VI) jonai redukuojami iki Cr(III) jonų. Pastarieji neutralioje arba šarminėje terpėje nusėda Cr(OH)<sub>3</sub> pavidalu.

Bandymai atlikti 2.1 paveiksle pateiktame fotocheminiame reaktoriuje. Šių bandymų metu pradinė kalio bichromato koncentracija buvo keičiama 0,1–0,25 mmol/l ribose, katalizatoriaus kiekis – 5 g/l, tirpalo pradinis pH 5,2 (titano dioksido katalizatorių atveju) arba 1,2 (mišrių TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> katalizatorių atveju), temperatūra – 25 °C. Bandymuose naudotos suspensijos tūris buvo 50–100 ml. Jų metu suspensija maišoma pastoviu greičiu magnetinės maišyklės pagalba. Atitinkamais laiko momentais paimti suspensijos pavydžiai buvo centrifuguojami 4000 aps./min greičiu siekiant atskirti katalizatorių daleles.



2.1 pav. Fotocheminio reaktoriaus schema: 1 – reaktorius, 2 – UV lempa, 3 – elektromagnetinė maišyklė, 4 – termostatas

Kalio bichromato koncentracijos kitimas buvo sekamas spektrofotometru *Perkin Elmer Lambda25* (Perkin Elmer, JAV) naudojant 1 cm storio kvarco kiuvetę. Kalio bichromato koncentracija nustatyta matuojant tirpalų absorbciją esant 352 nm bangos ilgio spinduliuotei.



**2.2 pav.** UV-regimosios spinduliuotės absorbcijos spektrai (1) esant skirtingoms K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> koncentracijoms (mmol/l): 0,05 (a), 0,1 (b), 0,15 (c), 0,2 (d), 0,25 (e) ir 0,5 (f); gradavimo grafikas (2) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> koncentracijai nustatyti esant 352 nm bangos ilgiui

Remiantis Bugero, Lamberto ir Bero dėsniumi (2.3 lygtis), sudarytas gradavimo grafikas (2.2 pav.) nežinomai kalio bichromato koncentracijai apskaičiuoti:

$$C_X = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{\varepsilon \cdot l}; \quad (2.3)$$

čia  $C_X$  – kalio bichromato koncentracija, mmol/l;  $I_0$  – krintančios spinduliuotės stipris;  $I$  – perėjusios spinduliuotės stipris;  $\varepsilon$  – molinis absorbcijos koeficientas, (mmol/l)<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>;  $l$  – sluoksnio storis, cm.

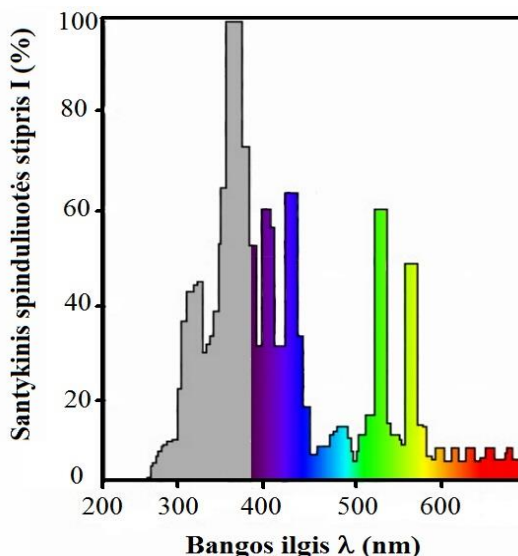
Kalio bichromato fotokatalizinės redukcijos greičiui įvertinti apskaičiuotas konversijos laipsnis  $X$ :

$$X = \frac{C_{K_2Cr_2O_7}^0 - C_{K_2Cr_2O_7}^t}{C_{K_2Cr_2O_7}^0} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

čia  $C_{K_2Cr_2O_7}^0$  ir  $C_{K_2Cr_2O_7}^t$  – kalio bichromato koncentracijos vertės atitinkamai reakcijos pradžioje ir laiko momentu  $t$ .

Fotokatalizatorių aktyvumo lyginamųjų tyrimų metu reakcijos mišinio temperatūra buvo 25±2 °C. UV spinduliuotės šaltiniu naudota *HPA 400/30S* (Philips, Olandija) lempa. Jos nustatytas emisinis spektras pasižymi dideliu spinduliuotės stipriu 300–400 nm bangos ilgių intervale (2.3 pav.). Bandymais nustatytas maksimalus lempos spinduliuotės stipris 9,03·10<sup>18</sup> fotonai/s [164]. Lempa

buvo laikoma apie 2 cm atstumu nuo reaktoriaus. Bandymu metu suspensija buvo intensyviai maišoma magnetine maišykle.



2.3 pav. Lempos HPA 400/30S emisinis spektras

2.2.2.2. *Elektrocheminių matavimų metodika.* Paruoštų dangų fotoaktyvumui tirti buvo naudota kvarcinė fotoelektrocheminė celė (2.4 pav.). Eksperimentiniams duomenims gauti ir apdoroti buvo naudojama GPES<sup>®</sup> 4.9 kompiuterinė programa. Lyginamasis elektrodas – Ag|AgCl|KCl<sub>(sotus)</sub>. Visos darbe pateiktos elektrodų potencialų vertės yra nurodytos šio lyginamojo elektrodo atžvilgiu. Pagalbinis elektrodas – platinos viela (geometrinis paviršiaus plotas apie 15 cm<sup>2</sup>). Matavimus atliekant su elektrodais, kurių pagrindas buvo AISI 304 plienas, viena elektrodo pusė buvo padengta laku siekiant eliminuoti jos įtaką matavimų rezultatams. Visi matavimai atlikti 22 ± 2 °C temperatūroje. Eksperimentinių tyrimų metu deguonis iš tirpalų nebuvo šalinamas. UV spinduliuotės šaltiniu buvo naudojama *General Electric F8W/BLB* markės lempa (λ<sub>max</sub> = 366 nm), sumontuota 2 cm atstumu nuo elektrodo. Nustatytas vidutinis spinduliuotės stipris esant 366 nm bangos ilgiui yra 1,8 mW/cm<sup>2</sup> [165].

Gautų dangų fotoelektrocheminis efektyvumas (*angl.* incident photon-to-current efficiency, IPCE) įvertintas pagal tokią formulę [139]:

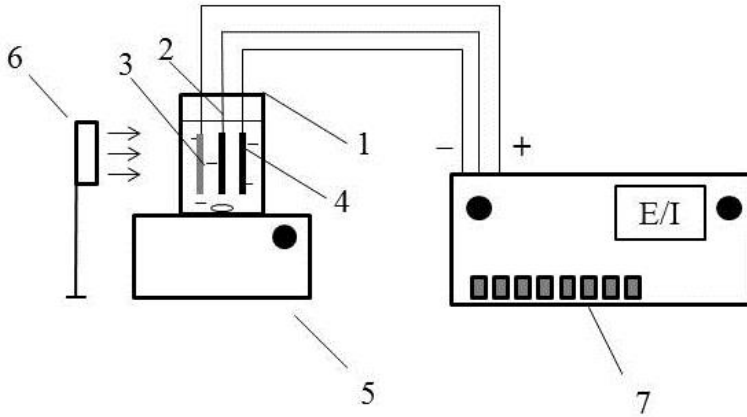
$$\text{IPCE}(\%) = 100 \frac{1240 j_{ph}}{\lambda P}, \quad (2.5)$$

čia  $j_{ph}$  – fotosrovės tankis (mA/cm<sup>2</sup>),  $\lambda$  – krintančios spinduliuotės bangos ilgis (nm),  $P$  – krintančios spinduliuotės galios tankis (mW/cm<sup>2</sup>).

Susintetintų katalizatorių fotokonversijos efektyvumas  $\varepsilon$  (*angl.* *photoconversion efficiency*) buvo įvertintas pagal tokią formulę [156]:

$$\varepsilon = \frac{(1,23 - E_{eksp}) j_{ph}}{P}, \quad (2.6)$$

čia  $E_{\text{exp}}$  – bandymuose naudoto potencialo vertė (V) standartinio vandenilio elektrodo atžvilgiu;  $j_{\text{ph}}$  – fotosrovės tankis ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ); P – krintančios spinduliuotės galios tankis ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ).



**2.4 pav.** Fotoelektrocheminių tyrimų aparatūra: 1 – fotoelektrocheminė celė; 2 – lyginamasis elektrodas; 3 – darbinis elektrodas; 4 – Pt elektrodas; 5 – elektromagnetinė maišyklė; 6 – UV lempa; 7 – potenciostatas/galvanostatas

2.2.2.3. *Cheminio deguonies suvartojimo (ChDS) nustatymas.* Metodas taikytas metanolio mineralizavimo laipsniui įvertinti ir yra pagrįstas organinių junginių visiška oksidacija kalio bichromatu rūgščioje terpėje. ChDS vertė – tai deguonies kiekis miligramais, reikalingas visiškai suoksiduoti 1 mg medžiagos (dimensija –  $\text{mg O}_2/\text{l}$ ) [166]. Mineralizavimo laipsnis  $X_m$  apskaičiuojamas pagal tokią formulę:

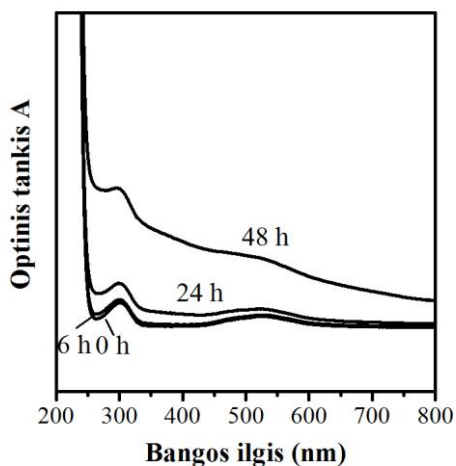
$$X_m = \frac{ChDS_0 - ChDS_t}{ChDS_0} \cdot 100\% ; \quad (2.7)$$

čia  $ChDS_0$  ir  $ChDS_t$  – cheminio deguonies suvartojimo vertės atitinkamai reakcijos pradžioje ir laiko momentu  $t$ .

2.2.2.4. *Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tirpalų stabilumo tyrimai.* Ruošiant Co–P katalizatoriaus sintezei reikalingus tirpalus buvo pastebėta, kad fosfatiname buferiniame tirpale esant didesnėms kaip 1 mmol/l Co(II) jonų koncentracijoms po kurio laiko iškrenta nuosėdos, o tirpalo optinis tankis mažėja (2.5 pav.). Susidariusios nuosėdos nebuvo tiriamos, tačiau tikėtina, kad susidaro kobalto fosfatas.

Tiriant Co–P katalizatoriaus sintezei naudotą 0,1 mol/l fosfatinį buferinį tirpalą su 0,5 mmol/l Co(II) nitrato druskos priedu, pokyčiai UV–regimosios spinduliuotės absorbcijos spektruose neužfiksuoti.





**2.5 pav.** 2,5 mmol/l koncentracijos  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  tirpalo UV–regimosios spinduliuotės absorbcijos spektrai, skirtingais laiko momentais po tirpalo paruošimo

### 2.3. Eksperimentinių duomenų statistinio apdorojimo metodika

Skaičiuojant kinetinius parametrus buvo naudojamos Microsoft® Excel 2010 ir OriginLab Corporation® OriginPro 8.5 programos. Pasirinkto matematinio modelio adekvatumui įvertinti buvo skaičiuojamos determinacijos koeficiento ( $R^2$ ) vertės esant 95 % pasikliovimo tikimybei.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. $\text{TiO}_2$ ir $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ fotokatalizatorių struktūra ir aktyvumas

Literatūroje pateiktų duomenų analizė parodė, kad oksidinių fotokatalizatorių aktyvumui didelę reikšmę turi pradinės medžiagos, iš kurios sintetinamas katalizatorius, prigimtis ir sintezės sąlygos. Literatūroje nerasta eksperimentinių duomenų apie metatitanato rūgšties taikymą mišriems oksidiniams katalizatoriams gauti terminio skaidymo metodu. Metatitanato rūgštis ( $\text{H}_2\text{TiO}_3$ ) yra pagrindinis tarpinis produktas, susidarantis pramonėje sulfatinu metodu perdirbant ilmenitą ( $\text{FeTiO}_3$ ) į titano dioksidą. Priklausomai nuo metatitanato rūgšties apdorojimo sąlygų (kaitinimo temperatūros, priedų rūšies ir kiekio), galima gauti įvairios struktūros, morfologijos ir sudėties titano dioksidą, o tai, tikėtina, gali lemti skirtingą fotokatalizatoriaus aktyvumą. Dėl šių priežasčių pradinis šio darbo etapas buvo gryno ir W(VI) oksidu modifikuoto titano dioksido sintezė iš metatitanato rūgšties, jo struktūros ir fotokatalizinių bei adsorbcinių savybių tyrimas.

##### 3.1.1. Titano dioksido, gauto termiškai skaidant metatitanato rūgštį, struktūra ir savybės

###### 3.1.1.1. Struktūra

Metatitanato rūgšties  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  bandiniai buvo iškaitinti esant 200, 400, 600 ir 800 °C temperatūrai 1 valandą oro aplinkoje. Gauti katalizatoriaus pavyzdžiai tekste žymimi T200, T400, T600 ir T800 (čia skaičius nurodo kaitinimo temperatūrą).

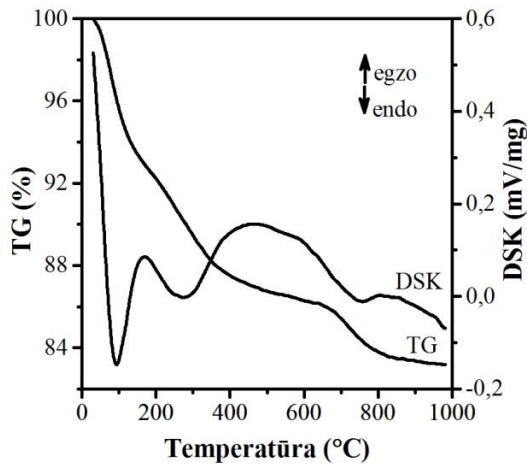
Kaitinimo metu vykstantiems metatitanato rūgšties struktūriniais pokyčiams įvertinti buvo naudojama termogravimetrinė (TG) ir diferencinė skenuojamoji kalorimetrinė (DSK) analizė (3.1 pav.). DSK kreivėje stebimos endoterminės smailės esant 93 ir 273 °C temperatūroms gali būti siejamos su tokiais vykstančiais procesais:

- fiziškai adsorbuoto vandens molekulių desorbcija 30–150 °C intervale;
- kristalizacinio vandens pašalinimas esant 180–350 °C temperatūrai.

DSK kreivėje užfiksuotas egzoterminis efektas 800–900 °C intervale sietinas su rutilo susidarymu. Yra žinoma [167], kad amorfinio titano dioksido fazinis virsmas į anatazą dažniausiai vyksta 350–600 °C intervale. Aukštesnių kaip 600 °C temperatūrų sąlygomis formuojasi termodinamiškai stabili  $\text{TiO}_2$  kristalinė fazė – rutilas. Pažymėtina, kad fazinio virsmo anatazas → rutilas temperatūra labai priklauso nuo pradinės medžiagos charakteristikų (dalelių dydis ir jų forma, priemaišos, savitasis paviršiaus plotas) ir kaitinimo sąlygų (kaitinimo aplinka, jo greitis ir kt.). Eksperimentiškai užfiksuota, kad rutilas gali susidaryti labai plačiame temperatūrų intervale – nuo 400 iki 1200 °C [167].

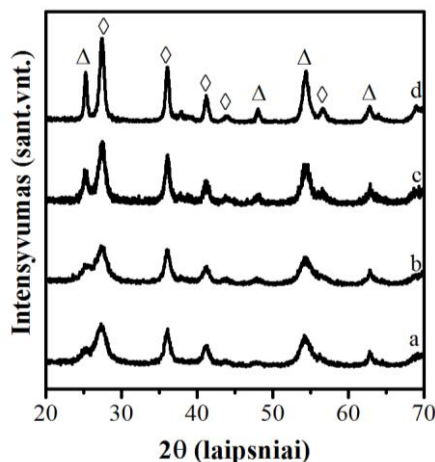
Iš termogravimetrinės analizės duomenų matyti, kad bendri masės nuostoliai metatitanato rūgštį kaitinant iki 1000 °C siekia 16,8 %. Didžiausias masės sumažėjimas susijęs su fiziškai adsorbuoto vandens pašalinimu (apie 7,1 %). Su kristalizacinio vandens netekimu sietini masės nuostoliai 180–350 °C intervale lygūs apie 5 %. Bandinio masės sumažėjimas aukštesnių kaip 700 °C temperatūrų

sąlygomis gali būti siejamas su sulfato jonų ir kitų priemaišų, atsirandančių metatitanato rūgštį gaminant sulfatiniu metodu, pašalinimu.



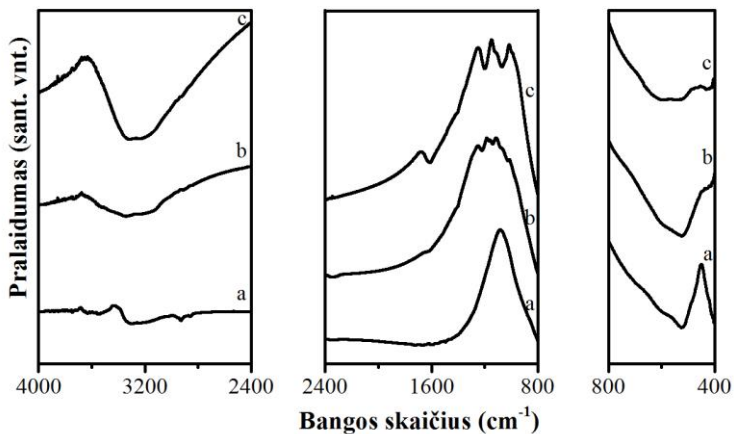
**3.1 pav.** Metatitanato rūgšties TG–DSK analizės duomenys

Iš rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenų (3.2 pav., a) matyti, kad sintezei naudotoje pradinėje medžiagoje – metatitanato rūgštyje – jau yra rutilo ir anatazo. Tai dera su literatūroje [168] pateikta informacija, pagal kurią sulfatiniu metodu pagamintoje metatitanato rūgštyje, priklausomai nuo proceso sąlygų ir ilmenito sudėties, gali būti skirtingos amorfinės ir kristalinės (anatazo, rutilo) fazių koncentracijos. Nustatyta, kad 400 ir 600 °C temperatūrose pagamintuose katalizatoriuose rutilo kiekis yra praktiškai vienodas (~70 %), o jo kristalitų dydis nuo kaitinimo temperatūros nepriklauso: pagal Šererio formulę apskaičiuotas rutilo kristalitų dydis yra 19 nm. Tačiau anatazo kristalitų dydis, keliant kaitinimo temperatūrą, didėja: T400 katalizatoriuje anatazo kristalitai yra 24 nm dydžio, o T600 – 27 nm.



**3.2 pav.** Metatitanato rūgšties (a), T200 (b), T400 (c) ir T600 (d) katalizatorių rentgenogramos. Žymėjimai: Δ – anatazas, ◇ – rutilas

Metatitanato rūgšties ir pagamintų T400 ir T800 katalizatorių FTIR spektrai pateikti 3.3 paveiksle. Jame stebimos Ti–O jungtims būdingos absorbcijos juostos 450–800  $\text{cm}^{-1}$  intervale (absorbcijos maksimumai ties 525 ir 545  $\text{cm}^{-1}$ ) [169]. Plati absorbcijos juosta (maksimumas esant 3310  $\text{cm}^{-1}$ ) yra susijusi su OH grupės buvimu metatitanato rūgšties bandinyje (adsorbuotos hidroksilo grupės ir vandens molekulės  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  paviršiuje). Absorbcijos smailė esant 1614  $\text{cm}^{-1}$  gali būti siejama su kristalinio vandens molekulės deformaciniais virpesiais. Absorbcijos smailės esant 1200–1071  $\text{cm}^{-1}$  gali būti siejamos su sulfato jonų buvimu bandinyje [169]. Jų intensyvumas sumažėja metatitanato rūgštį iškaitinus 400  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje. 800  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje iškaitinto katalizatoriaus atveju šių absorbcijos juostų neužfiksuota.



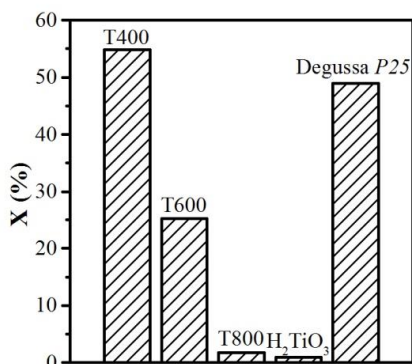
**3.3 pav.** T800 (a), T400 (b) katalizatorių ir metatitanato rūgšties (c) infraraudonųjų spindulių spektrai

Yra žinoma [170], kad vanduo ant Ti(IV) centrų gali chemisorbuotis dvejose formose – molekulinėje arba  $\text{OH}^-$  jonų, kurie susidaro  $\text{TiO}_2$  paviršiuje disocijuojant vandens molekulei. Molekulinio vandens adsorbcija  $\text{TiO}_2$  paviršiuje yra labai greitas procesas, tuo tarpu vandens molekulės skilimas kambario temperatūroje yra palyginti lėtas procesas. Svarbu yra tai, jog  $\text{OH}^-$  jonų koncentracija  $\text{TiO}_2$  paviršiuje gali būti tiesiogiai siejama su  $\text{TiO}_2$  fotokataliziniu aktyvumu, nes tai įtakoja susidarančių  $\text{HO}^\bullet$  radikalų kiekį katalizatoriaus paviršiuje. Lyginant su rutilu, anatazui būdinga didesnė geba paviršiuje koncentruoti  $\text{OH}^-$  jonus, o tai gali būti viena iš anatazo didesnio fotokatalizinio aktyvumo, palyginus su rutilu, priežasčių [3].

### 3.1.1.2. Suspensijų fotokatalizinis aktyvumas

Fotokatalizinio aktyvumo tyrimai atlikti 2.1 paveiksle pateiktame fotocheminiame reaktoriuje. Skirtingų bandinių fotokatalizinis aktyvumas išreikštas Cr(VI) konversijos į Cr(III) laipsniu X (%), apskaičiuotu pagal 2.4 lygtį.

Iš 3.4 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad po 15 min kalio bichromato konversijos laipsnis yra lygus 55 %, t.y. Cr(VI) jonų koncentracija sumažėjo nuo 0,25 iki 0,11 mmol/l. Nesant katalizatoriaus reakcijos mišinys, fotocheminė Cr(VI) jonų redukcija neužfiksuota.



**3.4 pav.** Įvairių katalizatorių aktyvumas fotokataliziškai redukuojant chromato jonus. X – chromato jonų konversijos laipsnis po 15 min

Aukštesnių nei 400 °C temperatūrų sąlygomis gautų katalizatorių aktyvumas yra žymiai mažesnis. Pavyzdžiui, nustatyta, kad T600 katalizatoriui yra būdingas daugiau kaip du kartus mažesnis aktyvumas lyginant su T400 katalizatoriumi, o 800 °C temperatūroje iškaitinto TiO<sub>2</sub> bandinio atveju chromato jonų konversijos laipsnis tesiekė 1,8 %, t.y. aktyvumas sumažėjo apie 30 kartų lyginant su T400 bandiniu. Nustatyta, kad metatitanato rūgštis fotokataliziškai neaktyvi Cr(VI) jonų redukcijos reakcijoje. Pagamintų katalizatorių aktyvumas palygintas su prekybinio Degussa P25 markės TiO<sub>2</sub> katalizatoriaus aktyvumu (3.4 pav.). Šios markės titano dioksidas visuotinai naudojamas kaip etaloninis fotokatalizatorius, kurio atžvilgiu vertinamas kitų katalizatorių aktyvumas veikiant UV spinduliuotei. Iš gautų eksperimentinių duomenų matyti, kad šiame darbe pagamintas T400 katalizatorius yra aktyvesnis už Degussa P25 markės TiO<sub>2</sub>.

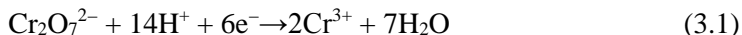
Pagamintų TiO<sub>2</sub> bandinių fotokatalizinio aktyvumo sumažėjimą didinant sintezės temperatūrą visų pirma galima sieti su katalizatoriaus dalelių kristalinės struktūros pokyčiais kaitinimo metu. Didesnių kaip 600 °C temperatūrų sąlygomis paprastai vyksta anatazo kristalografinės formos transformacija į rutilą, kuri yra mažiau fotochemiškai aktyvi TiO<sub>2</sub> forma. Tokią TiO<sub>2</sub> aktyvumo priklausomybę nuo terminio apdorojimo temperatūros galima paaiškinti remiantis Ohtani modeliu [171]. Pagal šį modelį, didelį titano dioksido fotokatalizinį aktyvumą galima pasiekti išpildžius tokius reikalavimus:

1. didelis savitasis paviršiaus plotas, nuo kurio priklauso efektyvi neorganinių ar organinių junginių adsorbcija;
2. aukštas kristališkumo laipsnis, kuris sumažina fotogeneruotų elektronų ir skylių rekombinacijos greitį.

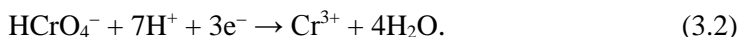
Abu šie reikalavimai sunkiai suderinami tarpusavyje, kadangi didinant terminio apdorojimo temperatūrą kristališkumo laipsnis didėja, bet tuo pačiu metu mažėja savitasis paviršiaus plotas. Todėl šias sąlygas galima išpildyti tik palyginti neaukštose temperatūrose (< 500°C).

Kalio bichromato koncentracijos sumažėjimą galima aiškinti remiantis literatūros apžvalgoje pateiktu TiO<sub>2</sub> vandeninėje suspensijoje vykstančių fotokatalizinių procesų mechanizmu (1.1 skyrelis). Veikiant UV spinduliuotei, TiO<sub>2</sub>

dalelėje susidaro fotoelektronai ( $e^-$ ) ir skylutės ( $h^+$ ), kuriems būdingos stiprios redukcinės ir oksidacinės savybės. Fotoelektronams  $e^-$  sąveikaujant su  $Cr_2O_7^{2-}$  susidaro Cr(III) jonai [18]:



Pažymėtina, kad vandeniniuose tirpaluose, priklausomai nuo terpės pH, Cr(VI) jonai gali egzistuoti įvairiose formose:  $H_2CrO_4$ ,  $HCrO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ . Šiame darbe Cr(VI) jonų fotokatalizinės redukcijos tyrimai atlikti esant pradiniam pH 5,2. Remiantis termodinaminių skaičiavimų duomenimis [164] tai reiškia, kad šiomis sąlygomis vyrauja  $HCrO_4^-$  (75 %) jonai.  $Cr_2O_7^{2-}$  ir  $CrO_4^{2-}$  jonų kiekiai žymiai mažesni, atitinkamai 10 % ir 15 %. Todėl (3.1 lygtį) galima užrašyti taip:



Susidarę teigiamos skylutės  $h^+$  geba oksiduoti vandens molekules, susidarant laisviesiems hidroksiradikalams  $HO^\bullet$ :



arba molekuliniam deguoniui  $O_2$ :



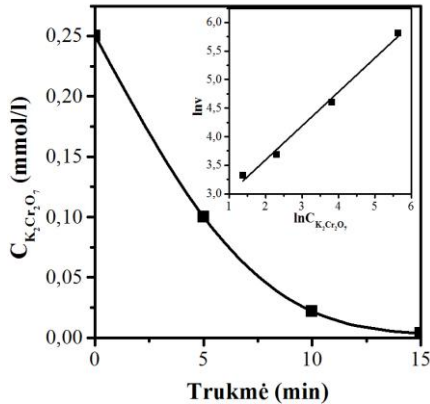
Tokiu būdu pagrindiniai procesai, vykstantys šioje sistemoje, yra chromato jonų redukcija iki  $Cr^{3+}$  jonų ir deguonies skyrimasis. Kinetiniu požiūriu, šie procesai yra lėti, kadangi jų metu vyksta kelių elektronų pernaša.

Bandymų metu pastebėta, kad  $TiO_2$  dalelės įgyja žalsvą atspalvį. Yra žinoma, kad žalia spalva būdinga  $Cr_2O_3$  ir kitiems Cr(III) junginiams [44], todėl tai gali būti siejama su Cr(III) junginių susidarymu fotokatalizatoriaus paviršiuje, tačiau jų struktūra detaliau nebuvo tiriama.

Visuotinai priimta [3], kad fotogeneruotų skylių reakcija su vandens molekulėmis (3.3 ir 3.4 reakcijos) yra fotokatalizinių procesų limituojanti stadija. Lyginant su elektronų ir skylių rekombinacija, tai lėtas procesas, todėl šviesos poveikyje susidarę krūvininkai linkę greitai rekombinuoti, o tai labai mažina fotokatalizinių procesų efektyvumą. Vienas iš galimų būdų rekombinacijos greičiui sumažinti – į redukcijos mišinį pridėti organinių junginių, kurie  $TiO_2$  paviršiuje oksiduojasi iki  $CO_2$  ir  $H_2O$ .

Atlikti eksperimentiniai tyrimai patvirtino, kad chromato jonų fotokatalizinės redukcijos greitis žymiai padidėja, kuomet reakcijos mišinyje yra metanolio (3.5 pav). Palyginus gautuosius kinetinius duomenis su pateiktaisiais 3.4 paveiksle matome, kad reakcijos mišinyje esant metanolio priedui chromato jonų fotokatalizinės konversijos laipsnis tomis pačiomis eksperimento sąlygomis padidėja nuo 55 iki 99 %. Šie rezultai gerai dera su kitų autorių paskelbtais duomenimis [171-173]. Pavyzdžiui, [171] darbe ištirta įvairių organinių junginių (p-hidroksibenzoinės rūgšties, fenolio, salicilo ir citrinos rūgščių) įtaka chromato jonų fotokatalizinės redukcijos greičiui. Autoriai nustatė, kad organinių junginių priedas padidina redukcijos greitį, tačiau jis priklauso nuo organinio junginio prigimties. Didžiausias teigiamas poveikis būdingas citrinos rūgščiai: redukcijos greičio konstanta padidėjo

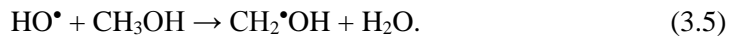
daugiau kaip 20 kartų. Wang su bendraautoriais [173] nustatė, kad bespalvių organinių rūgščių priedas sąlygoja krūvio pernašos kompleksų susidarymą, kurie yra jautrūs regimosios šviesos spinduliuotei ir skatina sinerginį fotokatalizinės organinio junginio oksidacijos ir chromato jonų redukcijos vyksmą. Jų atliktų eksperimentų metu pati aktyviausia pasirodė vyno rūgštis.



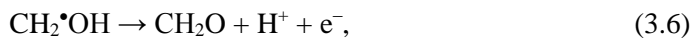
**3.5 pav.** Chromato jonų fotokatalizinės redukcijos naudojant T400 katalizatorių kinetinė kreivė.  $C_{K_2Cr_2O_7}^0 = 0,25$  mmol/l,  $C_{CH_3OH}^0 = 10$  mmol/l, pH = 5,2. Intarpas: priklausomybė  $\ln C = f(\ln v)$  tariamajam reakcijos laipsniui apskaičiuoti

3.5 paveikslo intarpe pateikti duomenys, kuriais remiantis buvo apskaičiuotas tariamasis reakcijos laipsnis  $n$  kalio bichromato koncentracijos atžvilgiu. Tuo tikslu buvo sudaryta chromato jonų redukcijos greičio ( $v$ ) priklausomybė nuo jų koncentracijos logaritminėse koordinatėse. Gautoji vertė  $n = 0,6$  dera su Alam ir Montalvo rezultatais [174]. Jie nustatė, kad priklausomai nuo reakcijos terpės pH,  $n$  gali kisti 0,5–1 ribose.

Teigiamas metanolio poveikis chromato jonų redukcijai aiškintinas jo sąveika su skylutėmis, nes tai sumažina puslaidininkio dalelėje fotogeneruotų krūvininkų rekombinaciją. Metanolio fotokatalizinei oksidacijai būdingas vadinamasis „srovės dvigubėjimo“ efektas (*angl.* „current doubling“) [175], kurį sąlygoja metanolio oksidacijos ypatumai.  $TiO_2$  paviršiuje susidarę laisvieji hidroksiradikalai  $HO^\bullet$  reaguoja su metanolio molekulėmis susidarant  $CH_2^\bullet OH$  radikalams:

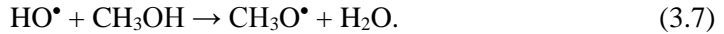


Šie radikalai toliau reaguoja pagal reakciją:



kurios metu susidaro formaldehido molekulė ( $CH_2O$ ) ir dar vienas elektronas, galintis dalyvauti redukcijos procesuose, peršoka į  $TiO_2$  laidumo juostą. Tai reiškia, kad vienas absorbuotos šviesos kvantas gali inicijuoti dviejų elektronų susidarymą, t.y. kvantinis našumas lygus 2. Tačiau toks teorinis kvantinis našumas retai pasiekiamas, nes gali vykti kiti procesai, pavyzdžiui, reakcijos su paviršiuje

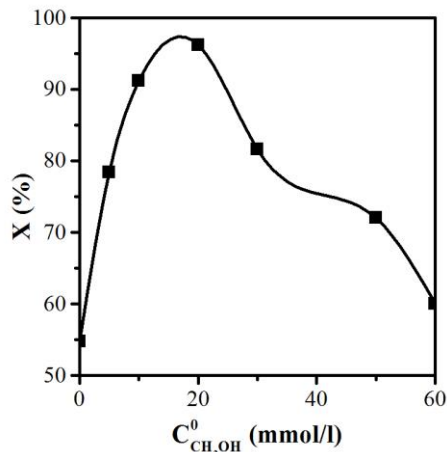
esančiomis priemaišomis, kristalo defektais ir pan. Be to, laisvieji hidroksiradikalai su metanolio molekule gali reaguoti susidarant  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  radikalui:



Manoma, kad  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  radikalas neturi įtakos „srovės dvigubinimo“ fenomenui, nes linkęs dimerizuotis:



Paprastai fotokatalizinių procesų kinetikai aprašyti yra taikomas Lengmiūro–Hinšelvudo modelis [3], pagal kurį reakcija vyksta katalizatoriaus paviršiuje reaguojančioms medžiagoms adsorbuojantis ant aktyviųjų centrų. Priklausomai nuo medžiagų ir aktyviųjų centrų prigimties gali vykti nekonkurencinė adsorbicija (reaguojančios medžiagos adsorbuojasi ant skirtingų aktyviųjų centrų) arba konkurencinė adsorbicija (reaguojančios medžiagos adsorbuojasi ant tų pačių aktyviųjų centrų). Pastarosios adsorbicijos atveju stebimas katalizinės reakcijos greičio maksimumas, kuris atitinka tam tikrą reaguojančių medžiagų koncentracijų tarpusavio santykį. Didėjant vienos iš reaguojančių medžiagų koncentracijai greitis pradeda mažėti, nes viena reaguojanti medžiaga katalizatoriaus paviršiuje yra pakeičiama kitos medžiagos molekulėmis. Tokia priklausomybė nustatyta ir šiame darbe. Keičiant metanolio koncentraciją 0–60 mmol/l ribose didžiausias Cr(VI) redukcijos greitis pasiekiamas, kai pradinė metanolio koncentracija yra 20 mmol/l (3.6 pav.). Šie rezultatai gali būti aiškinami konkurencine metanolio ir kalio bichromato adsorbicija T400 katalizatoriaus paviršiuje. Jie patvirtina didelę adsorbicijos svarbą fotokataliziniuose procesuose. Dėl šios priežasties buvo iširta įvairių katalizatorių geba adsorbuoti kalio bichromatą tamsoje (nesant UV spinduliuotei).



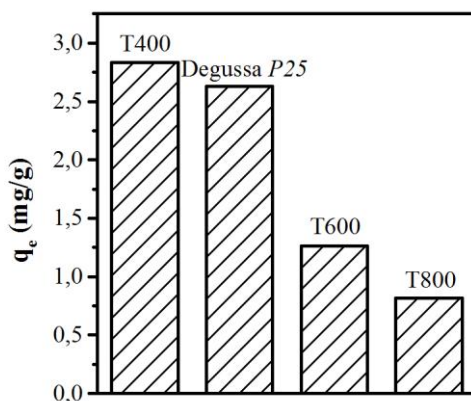
**3.6 pav.** Chromato jonų fotokatalizinės konversijos laipsnio priklausomybė nuo pradinės metanolio koncentracijos. T400 katalizatorius,  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^0 = 0,25 \text{ mmol/l}$ , trukmė – 10 min



### 3.1.1.3. Suspensijų adsorbcinės savybės

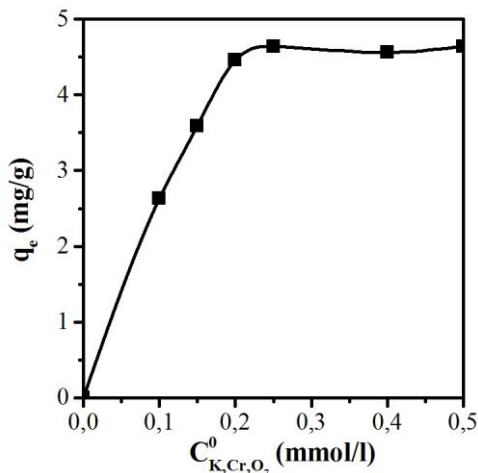
Preliminariais tyrimais nustatyta, kad kalio bichromato adsorbcijos pusiausvyra nusistovi per 20 minučių. Tai galima paaiškinti stipria elektrostataine sąveika tarp neigiamų chromatų ( $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ir teigiamai įkrauto titano dioksido paviršiaus [176]. Atsižvelgiant į šiuos rezultatus, įvairių katalizatorių adsorbcijos geba buvo tiriama tokiais eksperimento sąlygomis:  $t = 25^\circ\text{C}$ , trukmė – 30 minučių, katalizatoriaus kiekis – 5 g/l. Kalio bichromato adsorbcijos matavimai atlikti naudojant reakcijos mišinį be metanolio priedo, nes jis sumažina adsorbuoto  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  kiekį dėl vykstančios konkurencinės adsorbcijos.

Eksperimento rezultatai pateikiami 3.7 paveiksle. Jų metu nustatyta, kad didžiausią chromato jonų kiekį ( $q_e$ ) pusiausvyrosiomis sąlygomis adsorbuoja T400 katalizatorius (2,84 mg/g), šiek tiek mažiau pramoninis Degussa P25 markės titano dioksidas (2,63 mg/g). Palyginus 3.4 ir 3.7 paveiksluose pateiktus rezultatus matyti, kad katalizatoriaus geba adsorbuoti kalio bichromatą vaidina didelį vaidmenį fotokatalizinės redukcijos greičiui. Vis dėlto, tiesinės priklausomybės tarp adsorbcinės gebos ir redukcijos greičio išvesti negalima, nes, pavyzdžiui, T800 katalizatorius adsorbuoja pakankamai gerai, tačiau jo fotokatalizinis aktyvumas yra labai mažas. Tai galima paaiškinti tuo, kad fotokataliziniuose procesuose labai svarbus ne tik katalizatoriaus savitasis paviršiaus plotas ir geba adsorbuoti, tačiau ir kiti veiksniai, nulemiantys fotofizikinių ir fotocheminių procesų efektyvumą (dalelės dydis, priemaišų kiekis, defektai, kristalografinė forma ir t.t.).

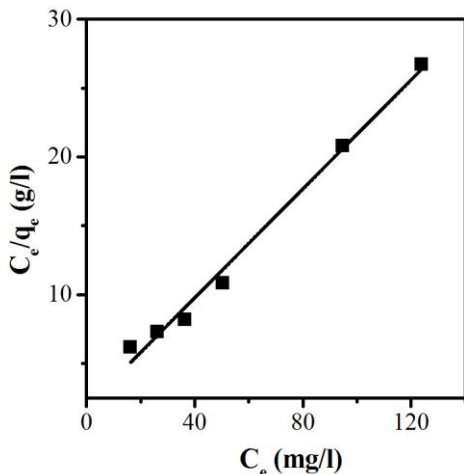


3.7 pav. Įvairių katalizatorių geba adsorbuoti  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Eksperimento sąlygos:  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^0 = 0,1 \text{ mmol/l}$ , trukmė – 30 min

3.8 paveiksle pateikta kalio bichromato adsorbcijos ant  $\text{TiO}_2$  izoterma ( $q_e$  – adsorbuotas kalio bichromato kiekis pusiausvyros sąlygomis). Iš jos matyti, kad duotosiomis eksperimento sąlygomis adsorbuotas kalio bichromato kiekis didėja, didinant jo pradinę koncentraciją iki 0,25 mmol/l, kol pasiekama maksimali adsorbcijos gebos vertė. Šiuos rezultatus geriausiai matematiškai aprašo Lengmiūro adsorbcijos izoterma. Remiantis 3.9 paveiksle pateikta grafine priklausomybe  $C_e/q_e = f(C_e)$ , apskaičiuoti tokie adsorbcijos parametrai: maksimalus adsorbato kiekis – 5,05 mg/g, adsorbcijos pusiausvyros konstanta – 0,11 l/mg.



**3.8 pav.** Titano dioksidu adsorbuoto kalio bichromato kiekio priklausomybė nuo jo pradinės koncentracijos



**3.9 pav.** Lengmiūro izotermos tiesinė priklausomybė adsorbcijos parametrams apskaičiuoti. Skaičiavimams naudoti 3.8 paveiksle pateikti eksperimentiniai duomenys

### 3.1.2. Mišrių $TiO_2/WO_3$ katalizatorių struktūra ir fotokatalizinės savybės

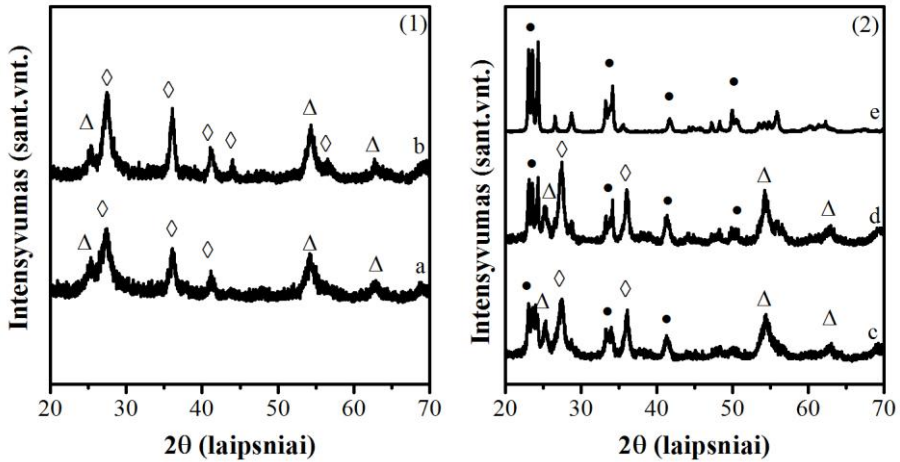
Mišrūs  $TiO_2/WO_3$  fotokatalizatoriai buvo susintetinti pagal 2.1 skyrelyje pateiktą metodiką (2.1 lentelė).

#### 3.1.2.1. Struktūra

Pagamintų bandinių rentgenogramos (3.10 pav.) atskleidė, kad visuose bandiniuose titano dioksidas egzistuoja anatazo ir rutilo kristalografinėse modifikacijose.

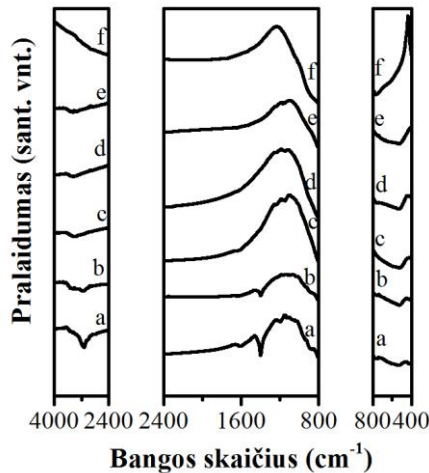
Mišrių katalizatorių atveju rentgenogramose išryškėja volframo trioksidui būdingos difrakcijos smailės. Apskaičiuotas vidutinis  $WO_3$  kristalitų dydis šiuose

katalizatoriuose yra dvigubai mažesnis (18 nm) nei iškaitintame amonio paravolframate (36 nm).



**3.10 pav.** Šviežiai pagamintų (1) ir 600 °C temperatūroje iškaitintų mišrių TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> katalizatorių rentgenogramos: TiO<sub>2</sub>/32% WO<sub>3</sub> (a), T400/32% WO<sub>3</sub> (b), TiO<sub>2</sub>/32% WO<sub>3</sub> (c), T400/32% WO<sub>3</sub> (d) ir APV (e). Žymenys: Δ – anatazas, ◇ – rutilas, ● – volframo trioksidas

Infraraudonųjų spindulių analizės rezultatai yra pateikti 3.11 paveiksle. Jame matomos absorbcijos smailės, esant 525 ir 545 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiams yra būdingos Ti–O ir Ti–OH virpesiams, kurie paprastai stebimi 450–800 cm<sup>-1</sup> diapazone [177]. Mišrių katalizatorių atveju infraraudonųjų spindulių absorbcija 1200–1071 cm<sup>-1</sup> ribose gali būti siejama su sulfato jonų buvimu bandiniuose [169]. Šie jonai bandiniuose atsiranda dėl priemaišų, esančių naudojamoje titano dioksido žaliavoje – metatitanato rūgštyje.



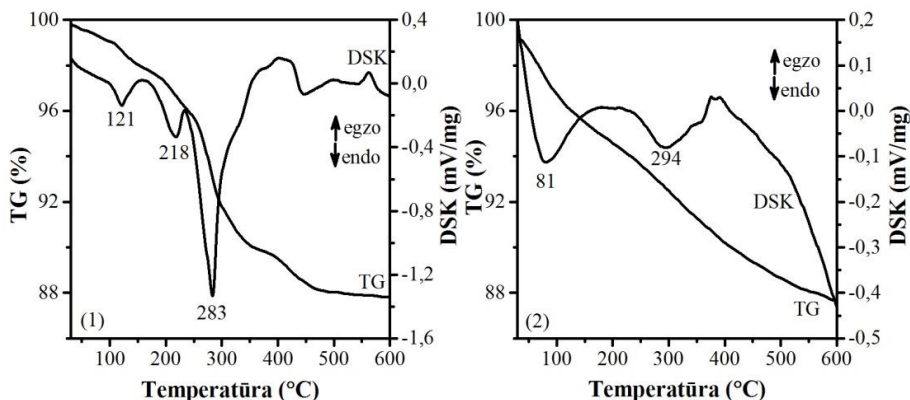
**3.11 pav.** TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> katalizatorių infraraudonųjų spindulių spektrai. Nekaitinti bandiniai: TiO<sub>2</sub>/32% WO<sub>3</sub> (a) ir T400/32% WO<sub>3</sub> (b). 600 °C temperatūroje kaitinti bandiniai TiO<sub>2</sub>/15% WO<sub>3</sub> (c), TiO<sub>2</sub>/32% WO<sub>3</sub> (d), T400/32% WO<sub>3</sub> (e) ir APV (f)

Nekaitintų bandinių FTIR spektruose ties  $1400\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičiumi matyti absorbcijos smailė, priklausanti deformaciniams amonio grupės virpesiams [178]. Taip pat stebimos absorbcijos juostos ties  $938\text{ cm}^{-1}$  ir  $663\text{ cm}^{-1}$ , atitinkamai priklausančios valentiniams  $\text{W}=\text{O}$  ir amorfinės būsenos volframo trioksido  $\text{W}-\text{O}$  virpesiams, kurios išnyksta bandinius iškaitinus. Kristaliniam  $\text{WO}_3$  būdingi valentiniai  $\text{W}-\text{O}$  virpesiai atsiranda kaitintuose katalizatoriuose ir analizės metu yra stebimi kaip absorbcijos juostos ties  $750\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ . Šie rezultatai atitinka pateiktuosius kituose darbuose [179].

Analizuojant bandinius taip pat buvo užfiksuotos absorbcijos smailės, siejamos su OH grupės ir vandens molekulių adsorbcija metatitanato rūgšties paviršiuje ( $3310\text{ cm}^{-1}$  ir  $1600\text{ cm}^{-1}$ ), kurių intensyvumas sumažėja po terminio apdorojimo.

Diferencinė skenuojančioji kalorimetrinė–termogravimetrinė analizė (3.12 pav.) atspindi literatūroje aprašytas amonio paravolframato skilimo stadijas [178, 180–183]. Pirmiausia jis netenka dalies kristalizacinio vandens (apytiksliai 2 molekulių) ir tai atspindi pirmasis endoterminis efektas ties  $121\text{ }^\circ\text{C}$ , vėliau dalies amoniako ( $218\text{ }^\circ\text{C}$ ). Trečiasis endoterminis efektas ( $283\text{ }^\circ\text{C}$ ) siejamas su vienu metu išsiskiriančiu vandeniu ir amoniaku. Remiantis šios analizės duomenimis buvo paskaičiuotas kristalizacinio vandens kiekis APV žaliavoje (4 molekulės).

T400/32% $\text{WO}_3$  katalizatoriaus DSK–TG kreivėje aiškiai išskiriami tik du endoterminiai efektai, kurie gali būti siejami su fiziškai adsorbuotų vandens molekulių, kristalizacinio vandens ir amoniako netekimu.



**3.12 pav.** Amonio paravolframato (1) ir T400/32%  $\text{WO}_3$  (2) DSK–TG kreivės

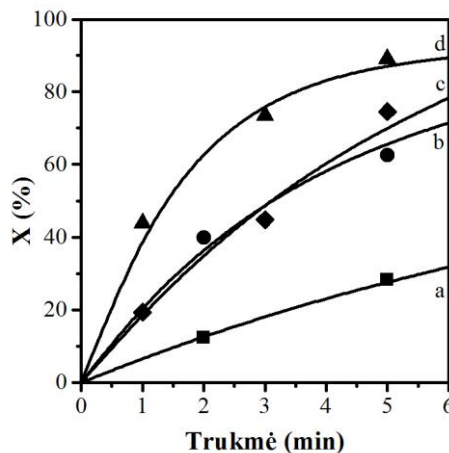
### 3.1.2.2. Suspensijų fotokatalizinis aktyvumas

Susintetintų katalizatorių aktyvumas buvo įvertintas Cr(VI) jonų redukcijos reakcijoje naudojant 2.1 paveiksle pateiktą fotocheminį reaktorių. Šių bandymų metu pradinė kalio bichromato  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  koncentracija buvo  $0,25\text{ mmol/l}$ , katalizatoriaus –  $5\text{ g/l}$ , azoto rūgšties  $\text{HNO}_3$  –  $100\text{ mmol/l}$ . Reakcijos mišinio pH  $1,2$ . Pradinė metanolio koncentracija buvo keičiama  $0\text{--}20\text{ mmol/l}$  ribose.

Titano dioksidas yra inertiška, fotokorozijai atspari medžiaga, todėl siekiant išsiaiškinti paruoštų katalizatorių stabilumą eksperimento sąlygomis, pradžioje buvo ištirtas  $\text{WO}_3$  stabilumas rūgštiniuose tirpaluose esant skirtingoms pH vėrtėms. Tuo

tikslu, grynus volframo trioksidas buvo pagamintas amonio paravolframatą skaidant 600 °C 1 val. oro atmosferoje. Pradinė WO<sub>3</sub> koncentracija – 20 g/l. Tirpalas buvo 3 val. maišomas rūgštiniame tirpale tamsoje arba veikiant UV spinduliuotei. Ištirpusio volframo koncentracija buvo analizuojama atominės absorbcinės spektroskopijos (AAS) metodu. Nustatyta, kad volframo trioksidas stabilus, kai tirpalo pH 1,3 ir 2,6, net ir veikiant UV spinduliuotei. Didėjant tirpalo pH vertei katalizatoriaus stabilumas mažėja: kai pH 5,2, tamsoje ištirpusio W koncentracija buvo 139,8 mg/l, o veikiant UV spinduliams – 294,2 mg/l.

3.13 paveiksle pateikiami Cr(VI) sureagavimo laipsnio kitimo laike kinetiniai duomenys, naudojant T400 ir T400/32%WO<sub>3</sub> katalizatorius. Iš šių preliminarių bandymų rezultatų matyti, kad grynas titano dioksidas yra aktyvesnis fotokatalizatorius. Nustatyta, kad reakcijos mišinyje nesant metanolio ir jį veikiant UV spinduliuote, po 5 min Cr(VI) jonų sureagavimo laipsnis pasiekia 62,6 % (bichromato koncentracija sumažėja iki 0,094 mmol/l), tuo tarpu naudojant T400/32%WO<sub>3</sub> – tik 28,2 %. Nors literatūroje [184, 185] teigiama, kad stipriai rūgščioje terpėje gali vykti fotocheminė chromato jonų redukcija, tačiau atlikus tyrimus homogeninėje terpėje (be katalizatoriaus), nebuvo užfiksuotas kalio bichromato koncentracijos pokytis, tai yra eksperimentinėmis sąlygomis šių jonų redukcija nevyksta. Tačiau nustatyta, kad chromato jonų fotocheminė redukcija vykta, kai reakcijos mišinyje yra metanolio priedo: konversijos laipsnis po 10 minučių yra lygus 10,8 %, kai pradinė metanolio koncentracija yra 5 mmol/l (3.1 lentelė). Vadinasi, tiriant katalizatorių aktyvumą, chromato jonų koncentracijos pokytis daugiausia priklauso nuo fotokatalizinių oksidacijos–redukcijos reakcijų, vykstančių katalizatoriaus paviršiuje [186].



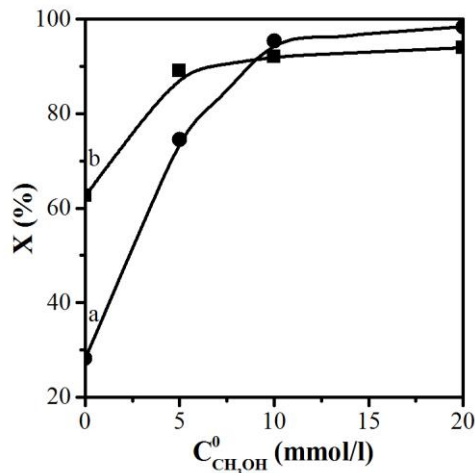
**3.13 pav.** Metanolio priedo įtaka chromato jonų konversijos laipsniui (X) esant skirtingiems katalizatoriams: (a) T400/32%WO<sub>3</sub>, be metanolio, (b) T400, be metanolio, (c) T400/32%WO<sub>3</sub>, 5 mmol/l metanolio, (d) T400, 5 mmol/l metanolio. t = 25 °C,

$$C_{K_2C_2O_7}^0 = 0,25 \text{ mmol/l}, C_{HNO_3} = 100 \text{ mmol/l}$$

Metanolio priedas paspartina ir chromato jonų fotokatalizinę redukciją, ypač mišrių TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> katalizatorių atveju. Reakcijos mišinyje esant 5 mmol/l metanolio

koncentracijai, po 5 min apšvietos UV spinduliuote chromato jonų konversijos laipsnis, naudojant T400 katalizatorių, išauga nuo 62,6 % iki 89 %. T400/32%WO<sub>3</sub> katalizatoriaus atveju metanolio priedo įtaka dar didesnė, nes chromato jonų konversijos laipsnis padidėjo daugiau kaip 2,6 karto – nuo 28,2 % iki 74,5 %.

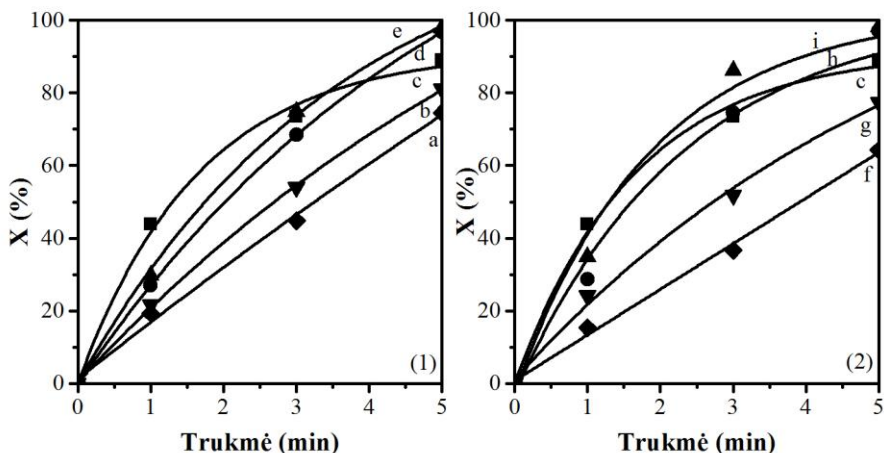
Konversijos laipsnio priklausomybės nuo pradinės metanolio koncentracijos tyrimai (3.14 pav.) parodė, kad didesnių kaip 5 mmol/l metanolio koncentracijų sąlygomis chromato jonų fotoredukcija sparčiau vyksta naudojant mišrų T400/32%WO<sub>3</sub> katalizatorių. Po 5 min poveikio UV spinduliais, konversijos laipsniai T400/32%WO<sub>3</sub> ir T400 bandinių atvejais atitinkamai pasiekia 95,4 % ir 92,1 %. Eksperimento metu taip pat pastebėta, kad UV spinduliuotės poveikyje mišrių katalizatorių milteliai įgyja tamsiai mėlyną spalvą, jei reakcijos mišinyje yra metanolio. Šis katalizatoriaus spalvos pakitimas gali atsirasti dėl volframo redukcijos – WO<sub>3</sub> virsmo į nestechiometrinės sudėties volframo oksidą WO<sub>3-x</sub> [187, 188].



**3.14 pav.** Chromato jonų sureagavimo laipsnio (X) priklausomybė nuo pradinės metanolio koncentracijos, naudojant T400/32%WO<sub>3</sub> (a) ir T400 (b) katalizatorius.  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,

$$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^0 = 0,25\text{ mmol/l}, C_{\text{HNO}_3} = 100\text{ mmol/l}, \text{ trukmė} - 5\text{ min}$$

Tolesniuose tyrimuose buvo ištirti visi paruošti bandiniai naudojant tokios sudėties suspensiją: 0,25 mmol/l K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 100 mmol/l HNO<sub>3</sub>, 5 mmol/l metanolio ir 5 g/l katalizatoriaus. Eksperimento rezultatai pateikti 3.15 paveiksle bei 3.2 lentelėje. Iš jų matyti, kad didžiausias chromato jonų konversijos laipsnis gautas, kai naudojami TiO<sub>2</sub>/15%WO<sub>3</sub> ir T400/15%WO<sub>3</sub> katalizatoriai (pradinis žaliavų santykis APV/TiO<sub>2</sub>=1/4). TiO<sub>2</sub>/7%WO<sub>3</sub> ir T400/7%WO<sub>3</sub> fotokatalizatoriai taip pat yra aktyvesni nei T400 (tuo pačiu ir prekybinis Degussa P25 titano dioksidas), jei poveikio UV spinduliuote trukmė ilgesnė nei 3 min. Naudojant katalizatorius su didesne WO<sub>3</sub> masės dalimi, taip pat galima pasiekti konversijos laipsnius virš 90 %, bet tam reikalinga ilgesnė reakcijos trukmė.



**3.15 pav.** Chromato jonų konversijos laipsnio ( $X$ ) kinetinės kreivės skirtingų katalizatorių atveju: a) T400/32%  $\text{WO}_3$ , b) T400/26%  $\text{WO}_3$ , c) T400, d) T400/7%  $\text{WO}_3$ , e) T400/15%  $\text{WO}_3$ , f)  $\text{TiO}_2$ /32%  $\text{WO}_3$ , g)  $\text{TiO}_2$ /26%  $\text{WO}_3$ , h)  $\text{TiO}_2$ /7%  $\text{WO}_3$ , i)  $\text{TiO}_2$ /15%  $\text{WO}_3$ . Eksperimento sąlygos:  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^0 = 0,25 \text{ mmol/l}$ ,  $C_{\text{HNO}_3} = 100 \text{ mmol/l}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = 5 \text{ mmol/l}$

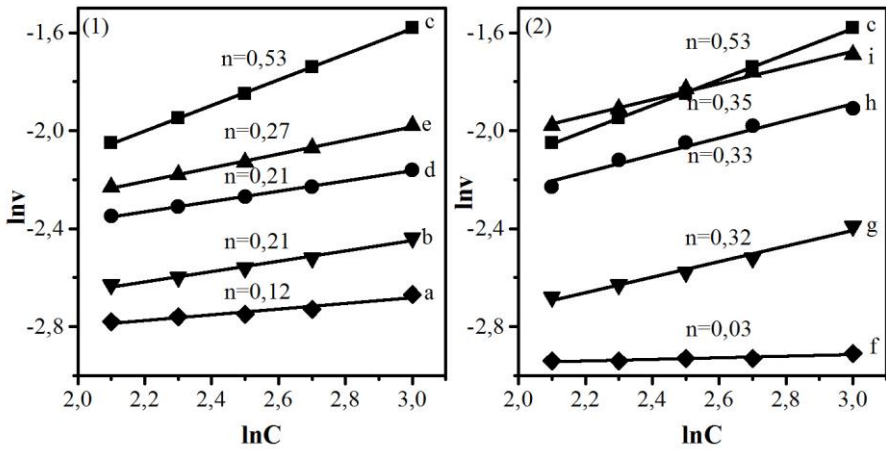
**3.1 lentelė.** Apibendrinti duomenys apie mišrių  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  katalizatorių aktyvumą. Eksperimento sąlygos:  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^0 = 0,25 \text{ mmol/l}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = 5 \text{ mmol/l}$

Bandinio pavadinimas	Kaitinimo temperatūra, $^\circ\text{C}$	Chromato jonų konversijos laipsnis po 5 min $X$ , %	Chromato jonų konversijos laipsnis po 10 min $X$ , %
<i>Be katalizatoriaus</i>	–	6,9	10,8
APV	400	56,3	85,9
	600	62,1	90,1
T400	400	89	91,8
$\text{TiO}_2/7\% \text{WO}_3$	400	79,9	82,5
	600	97	97,7
$\text{TiO}_2/15\% \text{WO}_3$	400	70,7	80,6
	600	98,1	98,5
$\text{TiO}_2/26\% \text{WO}_3$	600	77,4	98,2
$\text{TiO}_2/32\% \text{WO}_3$	600	64,3	97,4
T400/7% $\text{WO}_3$	400	80,7	87
	600	96,5	98,7
T400/15% $\text{WO}_3$	400	83,1	86,1
	600	97,8	98
T400/26% $\text{WO}_3$	600	81	97,5
T400/32% $\text{WO}_3$	600	74,5	98,6

3.16 paveiksle pateikti duomenys, kuriais remiantis buvo apskaičiuoti chromato jonų redukcijos tariamieji reakcijos laipsniai. Pagal gautuosius rezultatus matyti, kad didėjant volframo trioksido masės daliai katalizatoriuje, reakcijos laipsnis  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  koncentracijos atžvilgiu kinta ribose nuo 0,5 iki 0. Tai leidžia



daryti prielaidą, kad keičiant katalizatoriaus sudėtį, kinta ir chromato fotoredukcijos mechanizmas.



**3.16 pav.** Grafinės priklausomybės tariamajam reakcijos laipsniui  $n$   $K_2Cr_2O_7$  koncentracijos atžvilgiu apskaičiuoti, skirtingų katalizatorių atveju: a) T400/32%  $WO_3$ , b) T400/26%  $WO_3$ , c) T400, d) T400/7%  $WO_3$ , e) T400/15%  $WO_3$ , f)  $TiO_2$ /32%  $WO_3$ , g)  $TiO_2$ /26%  $WO_3$ , h)  $TiO_2$ /7%  $WO_3$ , i)  $TiO_2$ /15%  $WO_3$ . Skaičiavimams naudoti 3.15 paveiksle pateikti eksperimentiniai duomenys

\*\*\*

Apibendrinant šiame darbo etape gautus rezultatus galima teigti, kad termiškai apdorojant metatitanato rūgštį gaunamas titano dioksidas, kuriam būdingas didesnis fotokatalizinis aktyvumas už prekybinio Degussa P25 markės  $TiO_2$  – visuotinai naudojamo etaloninio fotokatalizatoriaus – aktyvumą. Dar didesnis efektas pasiektas mišrių  $TiO_2/WO_3$  katalizatorių atveju, kuomet stebimas sinergizmas tarp  $TiO_2$  ir  $WO_3$ . Tačiau bendruoju atveju, atliktų eksperimentinių tyrimų metu nepavyko gauti ypač aktyvių ir praktikoje pritaikomų fotokatalizatorių, todėl buvo nuspręsta tolesniame darbo etape didžiausią dėmesį skirti volframo trioksido sintezei ir charakterizavimui. Jo gamybai parinktas elektrocheminis metodas, kurio svarbiausi privalumai – galimybė gauti plonasluoksnės dangas, kurių morfologiją ir struktūrą galima tikslingai reguliuoti tinkamai parinkus elektrolizės sąlygas (potencialą ar srovės tankį, elektrolito sudėtį bei pH, temperatūrą). Be to, viena iš svarbiausių techninių problemų, iškylančių taikant praktikoje fotokatalizatorių suspensijas, yra nanometrinių katalizatoriaus dalelių atskyrimas nuo reakcijos mišinio. Šiuo požiūriu didesnę perspektyvą turi katalizatorių imobilizavimas ant įvairių nešiklių (stiklo, ceolitų, aktyvintosios anglies ir pan.). Jeigu nešiklis yra elektrai laidi medžiaga, tuomet galima sukurti fotoelektrocheminę sistemą, kurioje ne tik išsprendžiamas katalizatoriaus atskyrimo klausimas, bet ir atsiranda galimybė išorinio elektrinio lauko pagalba sumažinti fotogeneruotų elektronų ir skylių rekombinaciją, o tai padidina bendrą vykstančių procesų efektyvumą.

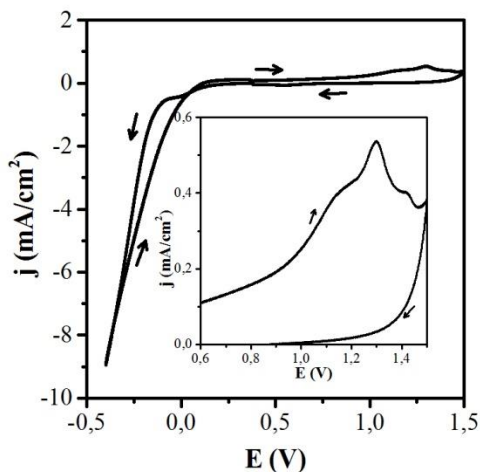


### 3.2. WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangos ant AISI 304 markės plieno

Šiame skyrelyje pateikiami eksperimentiniai duomenys apie gryno ir seleno turinčių WO<sub>3</sub> dangų ant AISI 304 markės nerūdijančio plieno elektrocheminę sintezę, struktūrą ir fotoelektrochemines savybes. AISI 304 markės plienas yra labiausiai paplitęs ir naudojamas austenitinės klasės (chromo–nikelio) plienas, sudarantis apie pusę pagaminamo nerūdijančio plieno kiekio pasaulyje. Selenui ir jo junginiams su įvairiais metalais (selenidams) yra būdingos geros puslaidininkinės savybės, todėl ieškant būdų padidinti WO<sub>3</sub> aktyvumą buvo pabandyta įterpti Se priedą.

#### 3.2.1. Volframo(VI)–peroksokompleksų elektrocheminės redukcijos kinetiniai dėsningumai

Pradinis šio darbo etapas buvo volframo(VI)–perokso kompleksų elektrocheminės redukcijos ant nerūdijančio plieno tyrimai, siekiant nustatyti bendruosius proceso kinetinius dėsningumus. 3.17 paveiksle pateikta AISI 304 markės plieno elektrodo ciklinė voltamperograma 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 0,1 mol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,3 mol/l HNO<sub>3</sub> elektrolite.

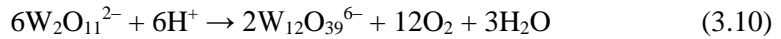
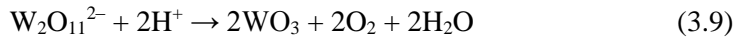


**3.17 pav.** Nerūdijančio plieno elektrodo ciklinė voltamperograma 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 0,1 mol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,3 mol/l HNO<sub>3</sub> elektrolite. Potencialo skleidimo greitis  $v = 50$  mV/s

Skleidžiant elektrodo potencialą nuo pradinio (0,38 V) neigiamų potencialų link stebimas srovės padidėjimas neigiamesnių nei 0 V potencialų srityje. Tai galima sieti su keliais procesais: volframo(VI)–peroksokompleksų ir laisvo vandenilio peroksido redukcija bei vandenilio išsiskyrimu. Šie rezultatai gerai dera su gautaisiais [99] darbe. Gautoji histerezės kilpa galima būti siejama su netirpių junginių susidarymu elektrodo paviršiuje.

Yra žinoma, kad priklausomai nuo tirpalo pH volframoto WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonams sąveikaujant su vandenilio peroksidu gali susidaryti įvairūs kompleksiniai junginiai [189]. Nustatyta, kad pH 5–9 sąlygomis tirpale egzistuoja [W(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> junginiai. Rūgščioje terpėje vyrauja peroksovolframoto W<sub>2</sub>O<sub>11</sub><sup>2-</sup> kompleksai. Termodinaminiai

požiūriu peroksovolframatai yra nestabilūs junginiai ir gali lėtai skilti pagal tokias reakcijas:



Priimta, kad  $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$  kompleksai nedalyvauja  $\text{WO}_3$  elektrocheminio susidarymo procesuose, o amorfinė oksidinė danga susidaro pagal tokią lygtį [99, 190]:



Sintezės metu pastebėta, kad pradžioje dangos yra tamsiai mėlynos spalvos, kuri oro aplinkoje palapsniui išnyksta ir dangos įgyja gelsvą spalvą. Tamsi spalva gali būti siejama su  $\text{W}^{5+}$  ir  $\text{W}^{4+}$  junginių susidarymu elektrocheminės redukcijos metu (pavyzdžiui,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_{3-x}$ ,  $\text{H}_x\text{WO}_{3-x}$  [50]).

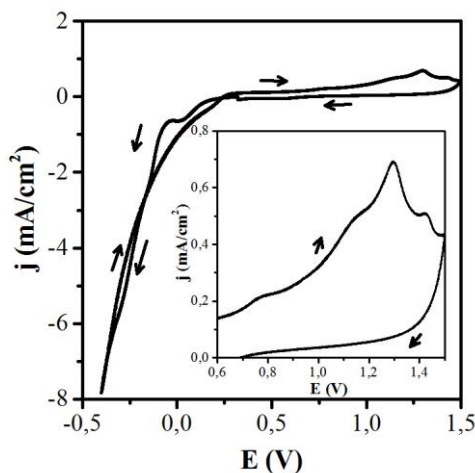
Skleidžiant potencialą nuo  $-0,45$  V teigiamų potencialų kryptimi, stebimas srovės padidėjimas teigiamesnių kaip  $0,7$  V potencialų srityje. Tai gali būti siejama su elektrodo paviršiuje susidariusių volframo junginių daline oksidacija bei paties nerūdijančio plieno tirpimu, į elektrolitą atsipalaiduojant  $\text{Cr(VI)}$  ir  $\text{Fe(III)}$  jonams [191].

Į paruoštą elektrolitą pridėjus  $0,01$  mol/l selenito rūgšties gauta panaši nerūdijančio plieno elektrodo ciklinė voltamperograma (3.18 pav.). Vienintelis skirtumas – anodinėje srityje stebimas srovės padidėjimas, esant  $0,8$  V potencialui. Tai galima sieti su nusėdusių seleno junginių oksidacija. Volframo selenito susidarymą patvirtino dangų struktūros tyrimai rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos metodu (3.2.2 skyrelis). Yra žinoma [192], kad selenito rūgšties elektrocheminės redukcijos tarpiniai produktai yra  $\text{Se(II)}$  junginiai, kurie gali sąveikauti su  $\text{W(VI)}$  jonais susidarant volframo selenidui:

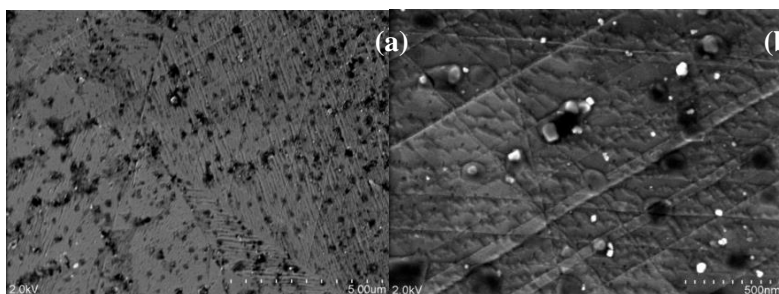


Esant selenito rūgšties priedui taip pat gali sudaryti seleno-volframo heteropolirūgštis  $\text{H}_4\text{SeW}_{12}\text{O}_{40}$ . Be to, selenito rūgštis vandenilio peroksidu gali būti oksiduojama iki selenato rūgšties  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  [193].

Naudojamų elektrolitų elektrocheminės redukcijos mechanizmas yra labai sudėtingas, nes analizė SEM metodu atskleidė (3.19 pav.), kad plieno paviršius yra nevienalytis. Be to, tirpale susidarę įvairūs jonai gali skirtingai sąveikauti su nerūdijančio plieno paviršiumi. 3.2 lentelėje yra pateiktos tirpalų pH vertės esant  $18$  °C.



**3.18 pav.** Nerūdijančio plieno elektrodo ciklinė voltamperograma 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3$  + 0,01 mol/l  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  elektrolite. Potencialo skleidimo greitis  $v = 50 \text{ mV/s}$



**3.19 pav.** AISI 304 markės nerūdijančio plieno SEM nuotraukos esant skirtingiems didinimams: a –  $\times 10\,000$ ; b –  $\times 60\,000$

**3.2 lentelė.** Dangų sintezei naudotų tirpalų pH esant  $18\text{ }^\circ\text{C}$

Tirpalas	pH
0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{WO}_4$	8,5
0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{WO}_4$ + 0,1 mol/l $\text{H}_2\text{O}_2$	10,8
0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{WO}_4$ + 0,1 mol/l $\text{H}_2\text{O}_2$ + 0,3 mol/l $\text{HNO}_3$	0,8
0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{WO}_4$ + 0,1 mol/l $\text{H}_2\text{O}_2$ + 0,3 mol/l $\text{HNO}_3$ + 0,01 mol/l $\text{H}_2\text{SeO}_3$	0,75

Siekiant suformuoti  $\text{WO}_3$  ir  $\text{Se-WO}_3$  dangas ant nerūdijančio plieno buvo vykdoma elektrolizė pastovaus potencialo sąlygomis. Elektrodas buvo polarizuojamas 10–45 min., nusodinimo potencialą keičiant nuo  $-0,1 \text{ V}$  iki  $-0,7 \text{ V}$ . Eksperimento rezultatai parodė, kad kokybiškiausios dangos gaunamos, kai elektrodo potencialas yra  $-0,35 \text{ V}$ , o elektrolizės trukmė – 20 min. Sintezę vykdant neigiamesnių potencialų srityje gautosios dangos buvo labai netolygios, suskilusios, blogai sukibusios su plieno paviršiuje dėl šiomis sąlygomis intensyviai vykstančio vandenilio išsiskyrimo.

WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangų formavimosi mechanizmui įvertinti buvo taikomas chronoamperometrinis analizės metodas. Keičiant elektrocheminio nusodinimo potencialą nuo -0,2 V iki -0,5 V gautos chronoamperogramos (3.20 pav.), kuriose stebimas labai staigus katodinės srovės padidėjimas per labai trumpą laiką. Po kurio laiko srovė pasiekia ribinę vertę, kuri rodo, kad elektrocheminė redukcija yra limituojama redukuojamos medžiagos difuzijos. Šias eksperimentines kreives lyginant su teorinėmis, gautomis naudojant atitinkamus modelius, galima gauti svarbios informacijos apie dangų užuomazgų susidarymo mechanizmą ir tipą. Plačiausiai naudojamas teorinis modelis, taikomas metalų užuomazgų elektrocheminio susidarymo mechanizmui nustatyti ir augimo parametrus apskaičiuoti, yra Sharifker ir Hills modelis [194]. Remiantis šiuo modeliu yra nagrinėjami du ribiniai užuomazgų susidarymo atvejai: momentinis (*angl. instantaneous*) ir progresinis arba tolydusis (*angl. progressive*). Momentinio augimo atveju visi elektrodo paviršiuje esantys aktyvūs centrai yra labai greitai užimami, kuomet elektrodai suteikiamas potencialas ir po to užuomazgos toliau auga. Tai reiškia, kad momentinis augimas vyksta, kuomet užuomazgų susidarymo greitis yra labai didelis. Jeigu užuomazgų susidarymas vyksta lėtai, tuomet turime progresinį mechanizmą. Suteikus potencialą per visą šio proceso laiką nuolat formuojasi medžiagos užuomazgos.

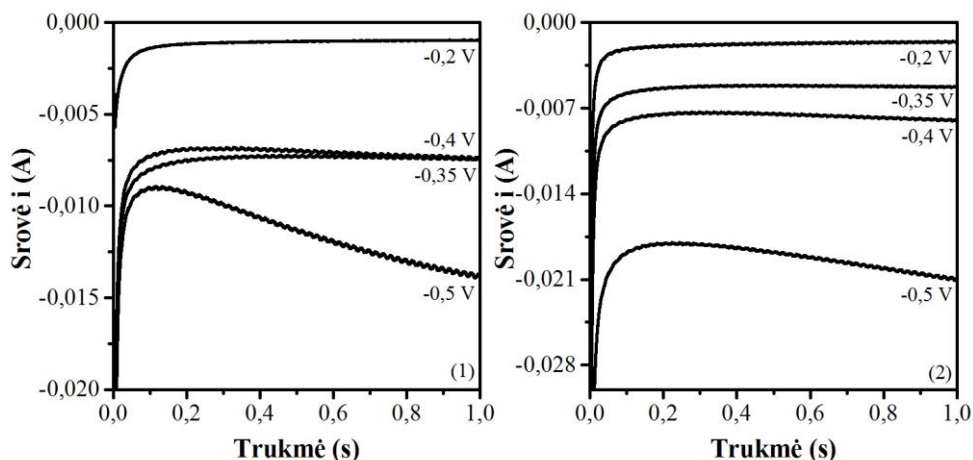
Šiems dviems mechanizmom aprašyti taikomos tokios matematinės lygtys [194]:

$$\text{Momentinis: } \frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 ; \quad (3.13)$$

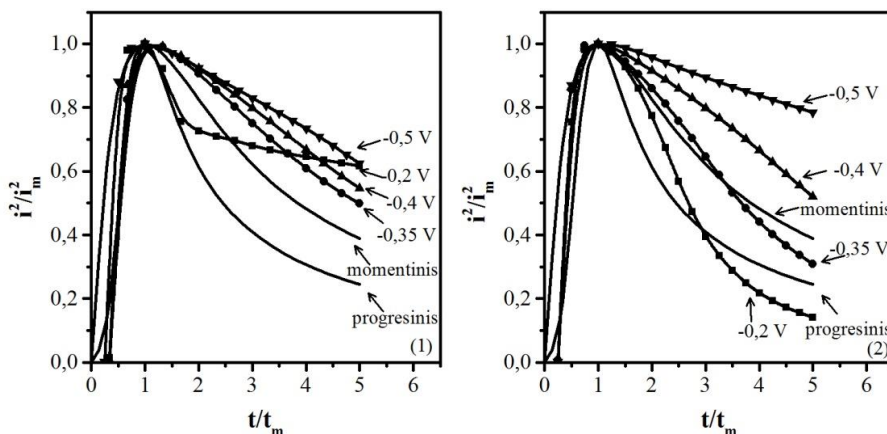
$$\text{Progresinis: } \frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 ; \quad (3.14)$$

čia  $i$  – srovė;  $i_m$  – didžiausia srovės vertė;  $t$  – trukmė;  $t_m$  – laiko momentas, atitinkantis didžiausią srovę.

Siekiant nustatyti užuomazgų augimo mechanizmą sudaromos grafinės priklausomybės  $\left( \frac{i}{i_m} \right)^2 = f \left( \frac{t}{t_m} \right)$  eksperimentiniams ir teoriniams duomenims. Gauti eksperimentiniai duomenys pateikti 3.20 paveiksle. Remiantis skaičiavimų rezultatais (3.21 pav.) galima teigti, kad WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> kristalinių užuomazgų mechanizmas tirtų potencialų sąlygomis yra artimas momentiniam, tačiau stebimi nukrypimai nuo šio teorinio modelio. Šio neatitikimo priežastis – Šarifker ir Hills modelis geriausiai tinka metalų nusodinimui, tuo tarpu šiame darbe pagamintos dangos susidaro dėl sudėtingų elektrocheminių ir cheminių procesų, galinčių vykti elektrolituose.



**3.20 pav.** AISI 304 markės plieno elektrodo chronoamperogramos esant skirtingiems elektrolizės potencialams ir tirpalams: 1 – 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3$ , 2 – 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3$  + 0,01 mol/l  $\text{H}_2\text{SeO}_3$



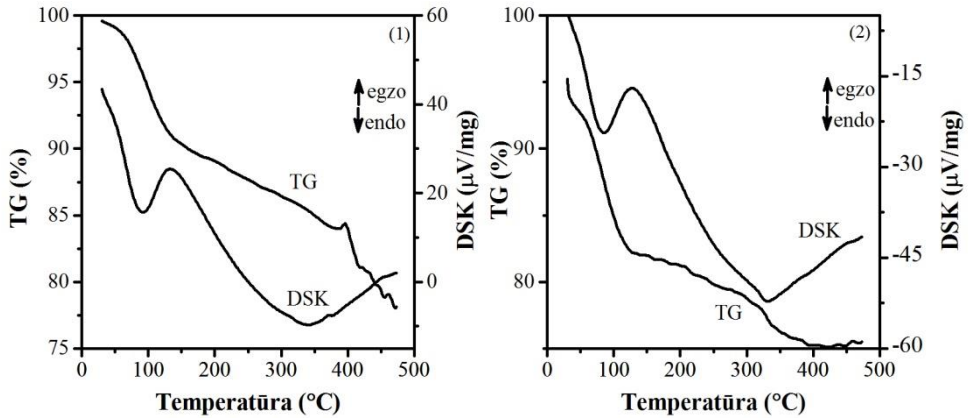
**3.21 pav.** Santykinės srovės priklausomybė nuo santykinės trukmės Sharifker ir Hills koordinatėse: 1 – 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3$ , 2 – 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3$  + 0,01 mol/l  $\text{H}_2\text{SeO}_3$

### 3.2.2. $\text{WO}_3$ ir $\text{Se-WO}_3$ dangų struktūra

Paruoštų dangų terminis stabilumas oro aplinkoje buvo nustatytas naudojantis diferencine skenuojančiąja kalorimetrija (DSK) ir termogravimetrija (TG) (3.22 pav.).

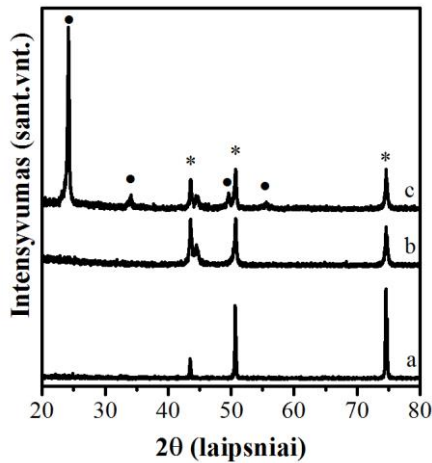
30–400 °C temperatūrų intervale stebimi du endoterminiai procesai, kartu su masės sumažėjimu atitinkamai apie 28 % grynam  $\text{WO}_3$  ir 21 %  $\text{WO}_3$  su seleno priedu. Masės praradimas 30–120 °C intervale gali būti siejamas su fiziškai adsorbuotų vandens molekulių netekimu, o aukštesnėse temperatūrose (130–400 °C) prarandamas chemisorbuotas (kristalizacinis) vanduo.  $\text{Se-WO}_3$  dangų atveju matome (3.22 pav. 1), kad bandinio masė mažėja ir didesnių kaip 400 °C sąlygomis. Tai gali būti siejama su dangoje esančių seleno junginių netekimu. Literatūroje yra

pateikiami duomenys, kad elektrocheminis nusodinimas lemia hidratuoto volframo trioksido formavimąsi, kuriame yra įvairūs kiekiai chemisorbuoto vandens, pavyzdžiui,  $\text{WO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [48].



**3.22 pav.** Se-WO<sub>3</sub> (1) ir WO<sub>3</sub> (2) dangų DSK–TG kreivės

Šviežiai paruoštų bandinių rentgenogramose aptinkamos tik nerūdijančiam plienui būdingos difrakcijos smailės (3.23 pav. b). Šie rezultatai patvirtina, kad gautosios dangos yra amorfinės.



**3.23 pav.** Nerūdijančio plieno (a), šviežiai pagamintos (b) ir 400 °C temperatūroje iškaitintos (c) Se-WO<sub>3</sub> dangos rentgenogramos. Žymėjimai: ● – volframo trioksidas, \* – nerūdijantis plienas

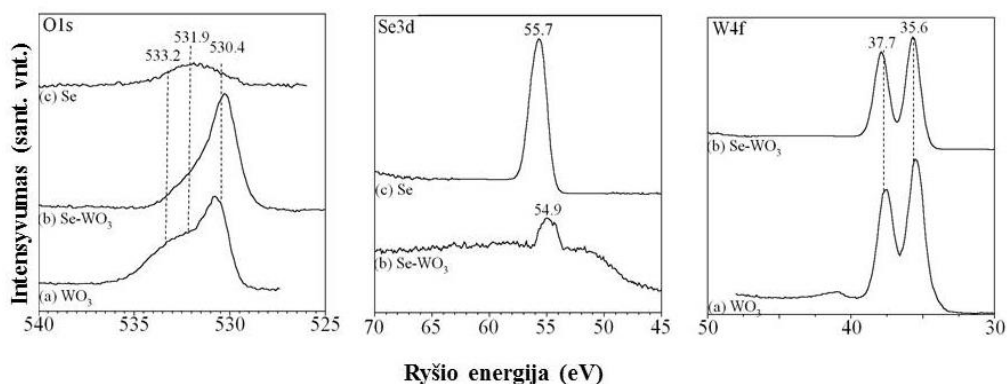
Po 1 val. pagamintų dangų kaitinimo 400 °C temperatūroje, rentgenogramose atsiranda difrakcijos smailės priklausančios kristalinės būsenos monoklininiam WO<sub>3</sub>. Pagal Šererio lygtį apskaičiuotas vidutinis WO<sub>3</sub> kristalitų dydis yra 32,4 nm.

Cheminė WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangų sudėtis buvo charakterizuota naudojant rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos (RFES) metodą. O1s, Se3d ir W4f

spektrai užrašyti  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Se-WO}_3$  ir gryno Se dangoms yra pateikiami 3.24 paveiksle. Visų dangų cheminė sudėtis yra apibendrinta 3.3 lentelėje.

Visoms tirtosioms dangoms O1s spektruose stebimos smailės esant 530,4; 531,9 ir 533,2 eV ryšio energijai. Pirmoji smailė ypač ryški  $\text{WO}_3$  ir  $\text{Se-WO}_3$  dangų atveju. Šios trys smailės atitinkamai gali būti priskirtos deguonies atomams volframo trioksido [195, 196], paviršiuje esančioms hidroksilo grupėms ir adsorbuotam vandeniui. Šios eksperimentiškai nustatytos deguonies ryšio energijos yra labai artimos pateikiamoms [197, 198] darbuose.

W4f spektras buvo užrašytas siekiant nustatyti volframo oksidacijos laipsnį. W4f spektre matome du ryškius  $W4f_{7/2}$  ir  $W4f_{5/2}$  dubletus.  $W4f_{7/2}$  smailė užfiksuota esant 35,6 eV ryšio energijai, ši vertė atitinka literatūroje [197] pateiktus duomenis: tiriant volframo trioksidą smailė fiksuojama esant 35,5 eV ryšio energijai, o volframo dioksidą – 32,5 eV. Tai rodo, kad  $\text{WO}_3$  ir  $\text{Se-WO}_3$  dangose volframo oksidacijos laipsnis yra 6+.



**3.24 pav.** O1s, Se3d ir W4f spektrai  $\text{WO}_3$  (a),  $\text{Se-WO}_3$  (b) ir gryno Se (c) dangoms. Kiekybiniai duomenys pateikti 3.3 lentelėje

**3.3 lentelė.** Įvairių dangų, gautų naudojant skirtingas  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  koncentracijas 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0,1$  mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2 + 0,3$  mol/l  $\text{HNO}_3$  elektrolite, RFES analizės rezultatai

Danga	$\text{H}_2\text{SeO}_3$ koncentracija, mol/l	Sudėtis, % (at.)		
		O1s	Se3d	W4f
$\text{WO}_3$	–	74,4	0,0	25,6
$\text{Se-WO}_3$	0,01	70,5	5,1	24,5
$\text{Se-WO}_3$	0,005	74,5	0,9	24,7
$\text{Se-WO}_3$	0,002	76,2	0,0	23,8
$\text{Se-WO}_3$	0,001	76,0	0,0	24,0
$\text{Se}^a$	0,01	48,6	51,4	0,0

<sup>a</sup> nusodinta naudojant 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3 + 0,01$  mol/l  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  elektrolitą esant 18 °C

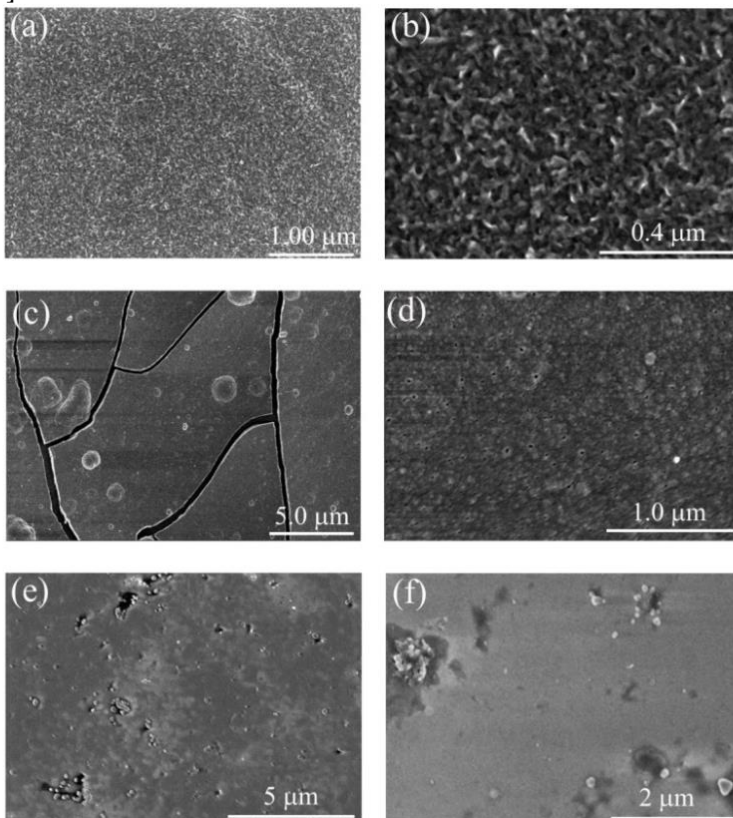
Siekiant įvertinti  $\text{WO}_3$  dangoje įterpto seleno oksidacijos laipsnį buvo užrašyti Se3d spektrai. Juose matyti, kad gryno seleno atveju smailė registruojama esant 55,7 eV ryšio energijai, o  $\text{Se-WO}_3$  dangos atveju ji pasislenka iki 54,9 eV. Šis poslinkis gali būti siejamas su jungčių tarp seleno ir volframo atomų atsiradimu. Pavyzdžiui, [199] darbe nustatyta, kad  $\text{WSe}_2$  atveju Se3d spektre smailė gaunama esant 54,5 eV ryšio energijai. Šie rezultatai leidžia teigti, kad pagamintose  $\text{Se-WO}_3$

dangose selenas egzistuoja  $WSe_2$  formoje. Tuo tarpu smailė registruojama gryno seleno dangose esant 55,7 eV ryšio energijai yra susijusi su elementiniu selenu, o ne su  $SeO_2$ , kuriam nustatyta šios smailės padėtis yra ties 58,5 eV [200].

Iš 3.3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad į  $WO_3$  dangas gali buvo iki 5,1 % seleno. Seleno neaptikta tose  $Se-WO_3$  dangose, kurių sintezei naudotos  $H_2SeO_3$  koncentracijos buvo mažesnės nei 0,005 mol/l. Tai gali būti siejama su naudoto aparato jautrumo riba (~0,5 %).

Visose  $WO_3$  ir  $Se-WO_3$  dangose santykis O1s/W4f yra ~ 3/1, o tai atitinka empirinę volframo trioksido formulę ( $WO_3$ ). Gryno seleno dangoms nustatyta, kad santykis O1s/Se3d yra artimas 1/1. Tai gali būti siejama su plono (~3 nm) absorbuoto hidroksido arba mišraus Se-O sluoksnio susidarymu sintezės metu.

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu gautos volframo oksido, seleno ir  $Se-WO_3$  dangų nuotraukos pateikiamos 3.25 paveiksle. Visos dangos pasižymi skirtinga paviršiaus struktūra.  $WO_3$  dangose stebime netvarkingai išsidėsčiusias <50 nm dydžio daleles (tai atitinka duomenis gautus rentgeno difrakcinės analizės metu),  $Se$  dangos yra vienalytės, be ypatingai išsiskiriančių sričių.  $Se-WO_3$  dangoms būdinga panaši struktūra kaip ir  $WO_3$  dangoms, tačiau jose yra įsiterpusių nedidelių cilindrinų skylių. Jos greičiausiai atsiranda dėl vandenilio dujų, susidarančių vykstant selenito rūgšties elektrocheminei redukcijai, išsiskyrimo dengimo proceso metu [192].



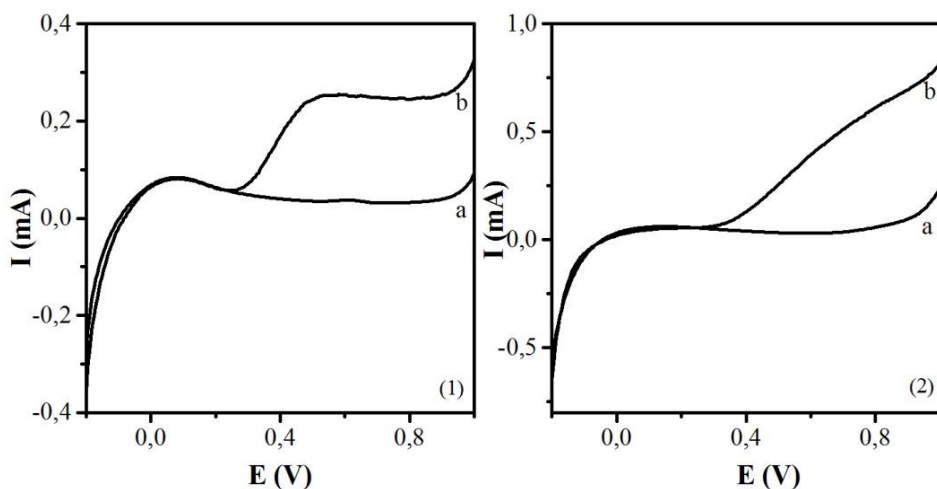
**3.25 pav.**  $WO_3$  (a, b),  $Se-WO_3$  (c, d) ir  $Se$  (e, f) dangų SEM nuotraukos



### 3.2.3. WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangų fotoelektrokatalizinės savybės

#### 3.2.3.1. Fotoelektrokatalizinis aktyvumas Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale

3.26 paveiksle pateiktos voltamperogramos, gautos WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> elektrodus polarizuojant 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale tamsoje ir veikiant UV spinduliuotei. Bandymų metu potencialas buvo keičiamas nuo -0,2 iki +1,0 V esant 10 mV/s skleidimo greičiui. Iš pateiktųjų duomenų matyti, kad veikiant UV spinduliuotei gaunamas ženklus srovės padidėjimas anodinėje srityje. Skirtumas tarp dviejų srovės verčių yra fotosrovė (3.27 pav.). Gautos kreivės yra būdingos n-tipo puslaidininkinėms medžiagoms [107]. Kaip ir titano dioksido atveju (1.1 skyrelis, 1.1–1.7 lygtys) registruojama anodinė fotosrovė gali būti siejama su laisvųjų hidroksilo radikalų (HO•) ir kitų oksidacijos produktų (pvz., H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) susidarymu ant WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> elektrodų paviršiaus [201].

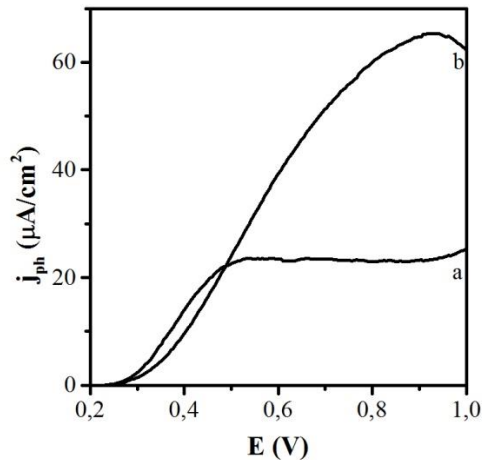


**3.26 pav.** 400 °C temperatūroje iškaitintų WO<sub>3</sub> (1) ir Se-WO<sub>3</sub> (2) elektrodų būdingosios voltamperogramos tamsoje (a) ir UV spinduliuotės poveikyje (b). Potencialo skleidimo greitis  $v = 10$  mV/s, elektrodo paviršiaus plotas – 9,25 cm<sup>2</sup>

Iš 3.27 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad WO<sub>3</sub> elektrodai teigiamiau kaip +0,5 V potencialų srityje fotosrovės tankis pasiekia ribinę vertę. Ši ribinė fotosrovė apibūdina bendrą dangų fotoelektrokatalizinį aktyvumą, kurį įtakoja įvairūs veiksniai: katalizatoriaus struktūra, sudėtis, dalelių dydis ir forma, elektrinis laidumas ir kt. [202, 203]. Elektronų pernaša fotoelektrocheminės oksidacijos procesuose susideda iš dviejų pagrindinių stadijų. Pirmoji – elektronų judėjimas puslaidininkio sluoksnyje link elektrai laidaus pagrindo (mūsų atveju – nerūdijančio plieno). Antroji – elektronų pernaša fazių sąlyčio paviršiuje, t.y. skylių reakcijos su paviršiuje absorbuotomis molekulėmis. Svarbiausia pridėto išorinio elektrinio lauko funkcija yra palengvinti fotogeneruotų elektronų pernašą dangose, kad jie greičiau pasiektų plieno plokštelę ir išorinę elektrinę grandinę. Kai tik elektronų pernašos greitis sluoksnyje tampa artimas fotogeneruotų skylių reakcijų katalizatoriaus dalelės paviršiuje greičiui, tuomet fotosrovės pasiekia ribinę vertę.

Tokiomis sąlygomis viso fotoelektrocheminio proceso limituojančia stadija tampa skylių reakcijos su absorbuotais junginiais (pavyzdžiui, vandens molekulėmis, organiniais junginiais) dalelės paviršiuje. Neigiamesnių potencialų srityje elektronų judėjimas fotokatalizatoriaus sluoksnyje limituoja viso katalizinio proceso greitį, todėl fotosrovės didėja didėjant potencialui.

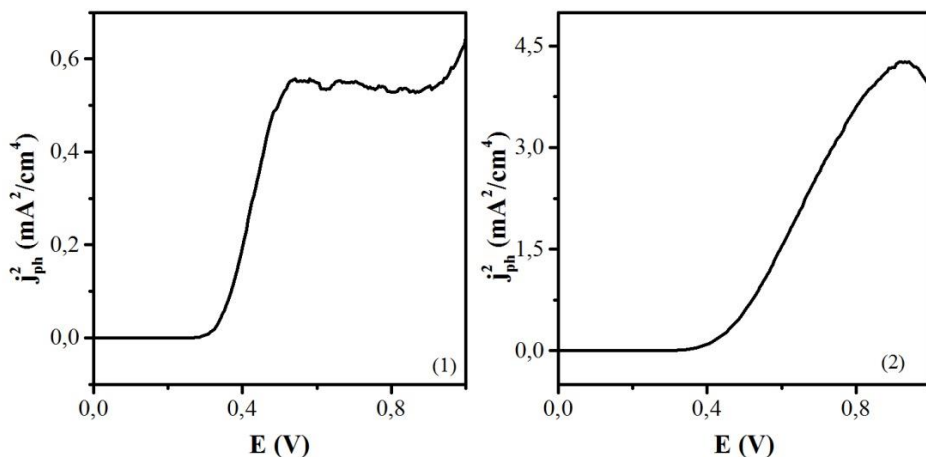
Fotosrovės atsiradimas n-tipo puslaidininkiuose aiškinamas krūvio nešėjų difuzija arba migracija priklausomai nuo to, ar danga yra sudaryta iš aglomeruotų nanodalelių, ar tolygi. Storoms ir tolygioms dangoms sąveikaujant su elektrolitu gali susiformuoti erdvinio krūvio sluoksnis, palengvinantis fotogeneruotų skylių ir elektronų atsiskyrimą. Pagal Gartnerio–Batlerio modelį [145], erdvinio krūvio sluoksnio buvimas gali būti įrodomas sudarant fotosrovės tankio kvadrato  $j_{ph}^2$  priklausomybę nuo elektrodo suteikto potencialo  $E$ .



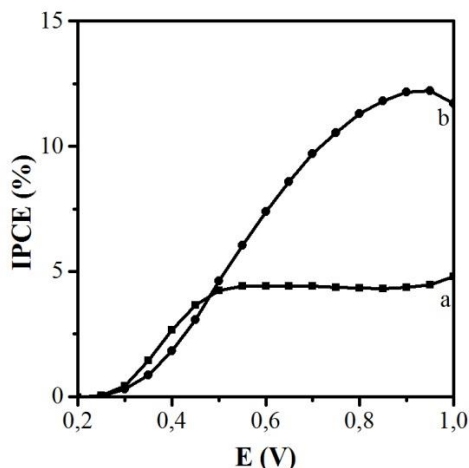
**3.27 pav.** Generuojamos fotosrovės tankio priklausomybė nuo  $WO_3$  (a) ir  $Se-WO_3$  (b) elektrodų potencialo 0,1 mol/l  $Na_2SO_4$  tirpale

3.28 paveiksle pateikiamos voltamperogramos, kurių kylančiose srityse  $j_{ph}^2$  su  $E$  sieja tiesinė priklausomybė, patvirtinanti erdvinio krūvio sluoksnio formavimąsi gautose dangose. Tyrimų rezultatai taip pat rodo, kad seleno turintis volframo trioksido elektrodas generuoja didesnės vertės fotosrovę negu grynas  $WO_3$ . Pastarajame fotosrovė atsiranda ties +0,23 V ir ji greitai pasiekia ribinę vertę. Lyginant su  $TiO_2$  dangomis fotosrovės atsiradimo potencialas yra teigiamesnių potencialų srityje dėl skirtingų valentinės ir laidumo juostų padėčių [165].

Remiantis eksperimentiškai išmatuotų fotosrovių vertėmis, pagal (2.5) formulę buvo apskaičiuotas abiejų ( $WO_3$  ir  $Se-WO_3$ ) elektrodų fotoelektrocheminis efektyvumas (IPCE). Skaičiavimų rezultatai pateikti 3.29 paveiksle. Gautosios IPCE reikšmės yra didesnės nei gautos tomis pačiomis sąlygomis tiriant Degussa P25  $TiO_2$  elektrodą (2,88 % esant +0,6 V potencialui [165]).



**3.28 pav.** Fotosrovės tankio priklausomybė nuo  $\text{WO}_3$  (1) ir  $\text{Se-WO}_3$  (2) elektrodų potencialo Gartnerio–Batlerio koordinatėse

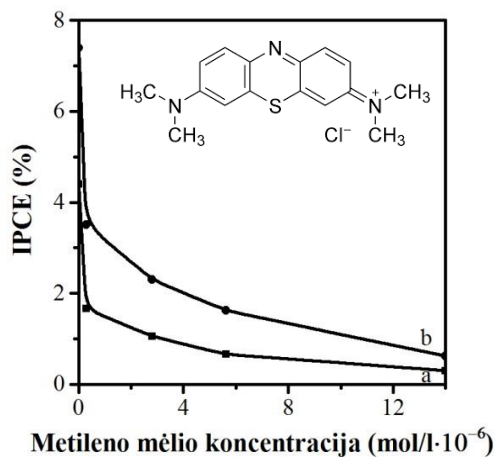


**3.29 pav.**  $\text{WO}_3$  (a) ir  $\text{Se-WO}_3$  (b) dangų fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) priklausomybė nuo elektrodo potencialo 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrolite

### 3.2.3.2. Fotoelektrokatalizinis aktyvumas įvairių organinių junginių atžvilgiu

$\text{WO}_3$  ir  $\text{Se-WO}_3$  dangų aktyvumas buvo įvertintas tiriant etaloninių junginių (metileno mėlio, fenolio, bei metanolio) oksidaciją 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpale. Šiuos tyrimus paskatino siekis palyginti gautų  $\text{WO}_3$  ir  $\text{Se-WO}_3$  dangų aktyvumą su ankstesniame darbe [203] ištirto  $\text{TiO}_2$  elektrodo savybėmis tomis pačiomis eksperimento sąlygomis. Gautieji eksperimentiniai rezultatai apibendrinti 3.4 lentelėje ir 3.30–3.32 paveiksluose.

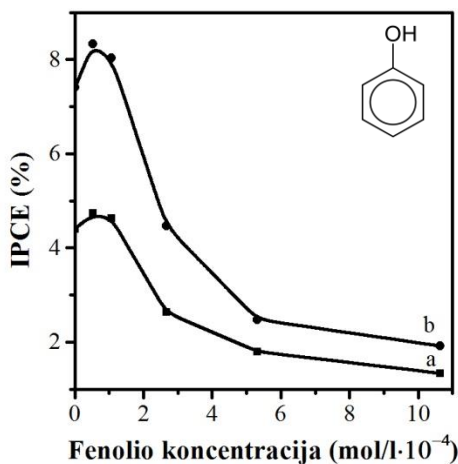
Atlikti tyrimai parodė, kad metileno mėlis ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL}$ ) turi neigiamą poveikį fotosrovių vertėms tirtame koncentracijų intervale. Dėl to fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE), apskaičiuoto pagal 2.5 lygtį, vertės mažėjo, didinant metileno mėlio kiekį elektrolite (3.30 pav.).



**3.30 pav.** WO<sub>3</sub> (a) ir Se-WO<sub>3</sub> (b) elektrodų fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) esant +0,6 V įtampai priklausomybė nuo pradinės metileno mėlio koncentracijos 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite

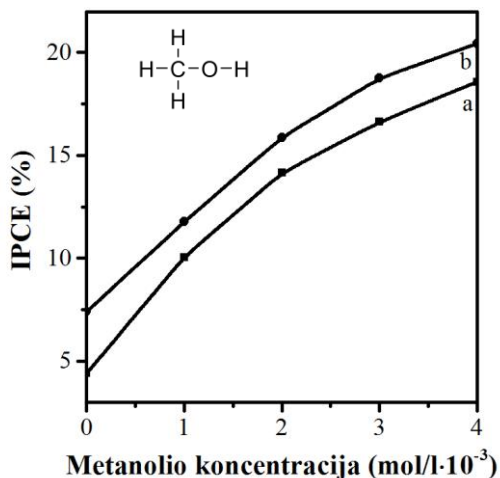
Analogišku poveikiu generuojamoms fotosrovėms pasižymi ir ftalio bei salicilo rūgštys [204], kurios stipriai adsorbuojasi metalų oksidų paviršiuje. Jis aiškinamas įvairių aromatinių junginių susidarymu ir kaupimusi ant elektrodo paviršiaus. Šie tarpiniai junginiai gali skatinti fotogeneruotų skylių ir elektronų rekombinaciją, mažindami fotokatalizinių procesų efektyvumą. Žinoma, kad oksiduojantis metileno mėliui susidaro įvairūs tarpiniai junginiai [205], kurie gali skirtingai sorbuotis oksidų paviršiuje ir ženkliai įtakoti fotogeneruotų skylių ir elektronų reakcijas. Nustatyta, kad pirminė metileno mėlio oksidacijos stadija yra C-S<sup>+</sup>=C funkcinės grupės ryšių suardymas ir sulfoksido susidarymas. [206] darbo autoriai teigia, kad šiame etape tarpusavyje sąveikauja hidroksilo radikalai, o fotogeneruotos skylutės dalyvauja oksidacijos procesu metu susidariusių tarpinių produktų dekarboksilinime. Užfiksuoti oksidacijos produktai (anglies dioksidas, nitrato, sulfato bei amonio jonai) rodo, kad gali būti pasiekta visiška metileno mėlio oksidacija (mineralizacija), tačiau šis procesas yra kinetiškai lėtas. Fotosrovių sumažėjimą galima sieti ir su UV spinduliuotės absorbcija metileno mėlio molekulėmis. Nustatytas metileno mėlio molinis absorbcijos koeficientas esant 366 nm bangos ilgiui yra 1130 l/(mol·cm) [203], o tai reiškia, kad 1 cm storio 1,4·10<sup>-5</sup> mol/l koncentracijos tirpalas absorbuos apie 3,6 % krintančios UV spinduliuotės. Dar labiau didinant metileno mėlio koncentraciją, tirpalas absorbuos vis daugiau šviesos, todėl mažes fotogeneruotų skylių ir elektronų skaičius elektrodo paviršiuje.

Eksperimento metu nustatyta, kad nedidelės (<1,10·10<sup>-4</sup> mol/l) fenolio koncentracijos ženklus poveikio fotosrovės vertėms neturi. Didinant koncentraciją, IPCE vertė krenta, kaip ir metileno mėlio atveju (3.31 pav.). Tai taip pat gali būti paaiškinta tarpinių oksidacijos produktų sąveika su aktyviais centrais ant WO<sub>3</sub> ar Se-WO<sub>3</sub> paviršiaus. Vykstant fenolio oksidacijai, pradžioje susidaro hidrochinonas ir *p*-benzochinonas [207], kurie vėliau virsta įvairiomis mažamolekulinėmis organinėmis rūgštimis, o galutiniai oksidacijos produktai yra anglies dioksidas ir vanduo.



**3.31 pav.** WO<sub>3</sub> (a) ir Se-WO<sub>3</sub> (b) elektrodų fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) esant +0,6 V įtampai priklausomybė nuo pradinės fenolio koncentracijos 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite

Iš 3.32 paveiksle pateiktų duomenų matome, kad fotoelektrocheminio efektyvumo vertės tolygiai didėja, didinant metanolio koncentraciją. Tai reiškia, kad nei metanolis, nei tarpiniai jo oksidacijos produktai, sąlytyje su metalo oksido paviršiumi, nelėtina fotogeneruotų skylių reakcijų greičio [204]. Siekiant nustatyti vandenyje ištirpusių teršalų fotoelektrocheminės oksidacijos mechanizmą, pasiūlytas kinetinis modelis [208], kuris numato, kad metanolio oksidacija vyksta pagal netiesioginės oksidacijos skylytėmis mechanizmą, t.y. metanolio skilimas vyksta dėl sąveikos su OH• radikalais. Taip sudaromos sąlygos vykti srovės „dvigubimo“ efektui (*angl.* „current doubling“) [175], kuris plačiau aptartas 3.1.1.2 skyrelyje (3.5–3.8 lygtys).



**3.32 pav.** WO<sub>3</sub> (a) ir Se-WO<sub>3</sub> (b) elektrodų fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) esant +0,6 V įtampai priklausomybė nuo pradinės metanolio koncentracijos 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite

**3.4 lentelė.** WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> elektrodų generuojamos fotosrovės tankio  $j_{ph}$  esant +0,6 V potencialiui priklausomybė nuo organinių junginių koncentracijos 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale

Organinis junginys	Koncentracija 0,1 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale, mol/l	$j_{ph}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	
		WO <sub>3</sub> elektrodas	Se-WO <sub>3</sub> elektrodas
Fenolis	0	23,4	39,3
	$0,53 \cdot 10^{-4}$	25,2	44,3
	$1,06 \cdot 10^{-4}$	24,6	42,7
	$2,66 \cdot 10^{-4}$	14,0	23,7
	$5,32 \cdot 10^{-4}$	9,6	13,2
	$10,64 \cdot 10^{-4}$	7,1	10,2
Metileno mėlis	0	23,4	39,3
	$0,281 \cdot 10^{-6}$	8,8	18,6
	$2,81 \cdot 10^{-6}$	5,6	12,2
	$5,62 \cdot 10^{-6}$	3,5	8,6
	$14 \cdot 10^{-6}$	1,6	3,3
Metanolis	0	23,4	39,3
	$1 \cdot 10^{-3}$	53,4	62,5
	$2 \cdot 10^{-3}$	75,2	84,3
	$3 \cdot 10^{-3}$	88,3	99,6
	$4 \cdot 10^{-3}$	98,7	108,6

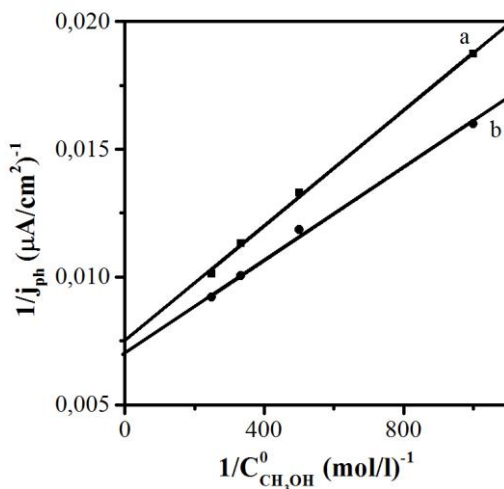
Visuotinai priimta, kad metanolio molekulės silpnai sąveikauja su oksidų paviršiumi, jos nėra atrankiai adsorbuojamos ir nekonkuruoja su vandens molekulėmis, kad būtų adsorbuotos [204, 208]. Tačiau, stipri ir atranki adsorbicija yra būtina sąlyga tiesioginiam skylių mechanizmui vykti, kaip yra skruzdžių rūgšties atveju [208].

Organinių junginių fotokatalizinės oksidacijos greičiui įvertinti dažniausiai taikomas Lengmiūro–Hinšelvudo kinetinis modelis (1.2 skyrelis). Fotoelektrocheminės sistemos atveju šis modelis gali būti išreikštas lygtimi [145]:

$$j_{ph} = \frac{A'C^0}{C'+B'C^0},$$

čia  $j_{ph}$  – fotosrovės tankis,  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  – konstantos,  $C^0$  – pradinė tirpalo koncentracija.

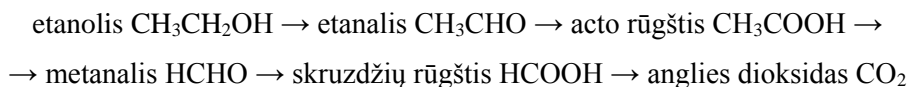
3.33 paveiksle pateikta priklausomybė  $1/j_{ph} = f(1/C^0)$  metanolio oksidacijos atveju. Gautieji rezultatai patvirtina, kad metanolio fotoelektrocheminę oksidaciją galima aprašyti Lengmiūro–Hinšelvudo modeliu.



**3.33 pav.** Lengmiūro ir Hinšelvudo lygties tiesinė priklausomybė  $\text{WO}_3$  (a) ir  $\text{Se-WO}_3$  (b) elektrodams

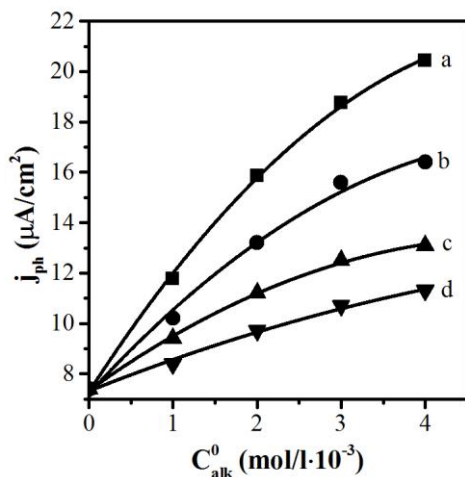
Iš 3.34 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad generuotų fotosrovių vertės didėja ne tik didinant metanolio, bet ir kitų alkoholių koncentraciją elektrolite. Nustatyta, kad daugėjant anglies atomų alkoholio molekulėje, fotosrovės vertė mažėja. Tokia tendencija gali būti aiškinama tuo, kad fotosrovės dydį daugiausia įtakoja skylių sureagavimo greitis, kuris savo ruožtu priklauso nuo katalizatoriaus paviršiuje esančių organinių junginių koncentracijos ir jų sąveikos su dalelės paviršiumi. Pavyzdžiui, yra žinoma [209], kad titano dioksido paviršiuje adsorbuojasi mažesni 2-propanolio ar 1-butanolio kiekiai lyginant su etanoliumi. Vykstant oksidaciniams procesams susidaro įvairūs tarpiniai junginiai, kurie skirtingai sorbuojasi fotokatalizatoriaus paviršiuje, o tai tiesiogiai įtakoja skylių sureagavimo greitį.

Nustatyta [210], kad etanolio fotokatalizinė oksidacija  $\text{TiO}_2$  paviršiuje vyksta pagal tokią schemą:

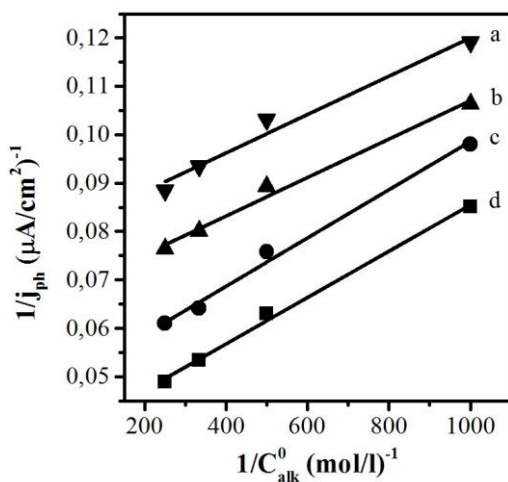


Svarbiausias 2-propanolio ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) tarpinis oksidacijos produktas yra acetonas ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) [211], kuris oksiduojasi iki  $\text{CO}_2$  ir  $\text{H}_2\text{O}$ . Pagrindiniai butanolio oksidacijos tarpiniai produktai yra butanolis ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ ), propanolis ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ) ir etanolis, tačiau buvo pastebėta, kad susidaro ir didesnės molekulinės masės medžiagos, tokios kaip 2-butenolis ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ ) ar 2-etil-2-heksenolis [212].

3.35 paveiksle parodyta priklausomybė  $1/j_{\text{ph}} = f(1/C^0)$  alkoholių oksidacijos atveju. Gautieji rezultatai patvirtino, kad tirtų alkoholių fotoelektrokatalizinę oksidaciją galima aprašyti Lengmiūro–Hinšelvudo modeliu.



**3.34 pav.** Se–WO<sub>3</sub> elektrodo generuojamos fotosrovės tankio  $j_{ph}$  esant +0,6 V potencialui priklausomybė nuo pradinės alkoholio koncentracijos  $C_{alk}^0$ : a – metanolis; b – etanolis; c – 2-propanolis; d – 1-butanolis



**3.35 pav.** Lengmiūro ir Hinšelvudo lygties tiesinės priklausomybės skirtingiems alkoholiams: a – 1-butanoliui; b – 2-propanoliui; c – etanoliui; d – metanoliui. Skaičiavimams naudoti 3.34 paveiksle pateikti eksperimentiniai duomenys

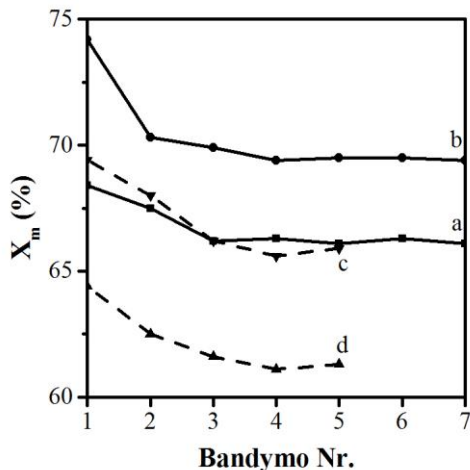
### 3.2.3.3. Metanolio fotoelektrokatalizinio mineralizavimo tyrimas

Siekiant nustatyti fotoelektrocheminės metanolio oksidacijos proceso efektyvumą, buvo atlikti metanolio mineralizavimo 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale tyrimai, naudojant paruoštus WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> elektrodus. Šių bandymų metu pradinė metanolio koncentracija buvo 3 · 10<sup>-3</sup> mol/l. Norint įvertinti fotoanodų stabilumą, tomis pačiomis sąlygomis buvo atliekami keli iš eilės eksperimentai, kurių trukmė buvo po 2 h. Oksidacijos potencialas buvo palaikomas pastovus (+0,6 V). Pradiniai



tyrimai parodė, kad šiomis sąlygomis tamsoje metanolio oksidacija praktiškai nevyksta.

Rezultatai pateikiami 3.36 paveiksle. Iš jų matyti, kad tiek naudojant  $\text{WO}_3$ , tiek Se- $\text{WO}_3$  elektrodus, stebimas nedidelis (2–4 %) aktyvumo sumažėjimas pirmų trijų bandymų metu. Vėliau metanolio mineralizavimo laipsnis išlieka pastovus, t.y. paruošti elektrodai yra pakankamai fotostabilūs. 3.36 paveiksle taip pat pateikti metanolio mineralizacijos, naudojant  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  elektrodus, tyrimų rezultatai, gauti identiškais eksperimento sąlygomis [203]. Iš pateiktųjų rezultatų matyti, kad šiame darbe susintetinti  $\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  fotokatalizatoriai yra aktyvesni už Degussa P25 markės  $\text{TiO}_2$  pagrindu pagamintus katalizatorius.



**3.36 pav.** Metanolio fotoelektrokatalizinio mineralizavimo laipsnio ( $X_m$ ) vertės  $\text{WO}_3$  (a), Se- $\text{WO}_3$  (b),  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (c) [203] ir  $\text{TiO}_2$  (d) [203] dangoms pakartotinių bandymų metu.  $E = +0,6 \text{ V}$

\*\*\*

Iš šiame skyriuje pateiktų duomenų matome, kad elektrocheminiu metodu pagamintoms volframo trioksido dangoms ant nerūdijančio plieno yra būdingas didelis fotoelektrocheminis aktyvumas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vandeniniuose tirpaluose. Palyginus su  $\text{TiO}_2$  ar  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  dangų ant AISI 304 markės plieno fotoelektrocheminių matavimų rezultatais, gautais identiškais sąlygomis, nustatyta, kad gautosios  $\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  dangos yra žymiai aktyvesnės. Tačiau elektrocheminiai tyrimai atskleidė, kad tokių elektrodų praktinį taikymą vandens ar organinių junginių oksidacijos procesuose gali riboti nerūdijančio plieno anodinis tirpimas. Dėl šios priežasties buvo nutarta tolesniame darbo etape susintetinti  $\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  dangas ant elektrai laidaus stiklo bei pabandyti jas modifikuoti neseniai atrastu Co-P katalizatoriumi, spartinančiu deguonies anodinį išsiskyrimą.

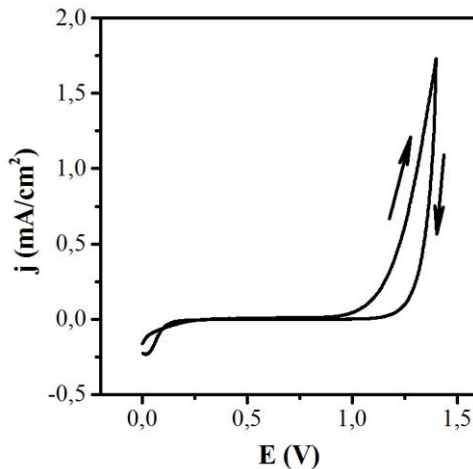
### 3.3. Co–P katalizatoriaus įtaka WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangų elektrocheminėms savybėms

Šiame darbo etape buvo pagamintos Co–P katalizatoriumi modifikuotos WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangos ant nerūdijančio plieno bei elektrai laidaus stiklo, ištirta jų struktūra ir elektrocheminės savybės.

Darbo pradžioje buvo suformuotos gryno Co–P dangos ant platinos ir TEC15 markės stiklo siekiant įvertinti jų elgseną fosfatiniame buferiniame tirpale.

#### 3.3.1. Pt/Co–P elektrodo elgsena fosfatiniame buferiniame tirpale

3.37 paveiksle pateikta ciklinė voltamperograma, gauta 5 mV/s potencialo skleidimo greičiu poliarizuojant platinos elektrodą fosfatiniame buferiniame tirpale. Iš pateiktų eksperimentinių duomenų matyti, kad skleidžiant elektrodo potencialą nuo 0 iki +0,9 V užfiksuotos tik labai mažos (~0,001 mA/cm<sup>2</sup> eilės) srovės. Didesnių kaip +0,9 V potencialų sąlygomis stebimas staigus anodinės srovės padidėjimas. Tai gali būti siejama su elektrocheminiu deguonies išsiskyrimu.



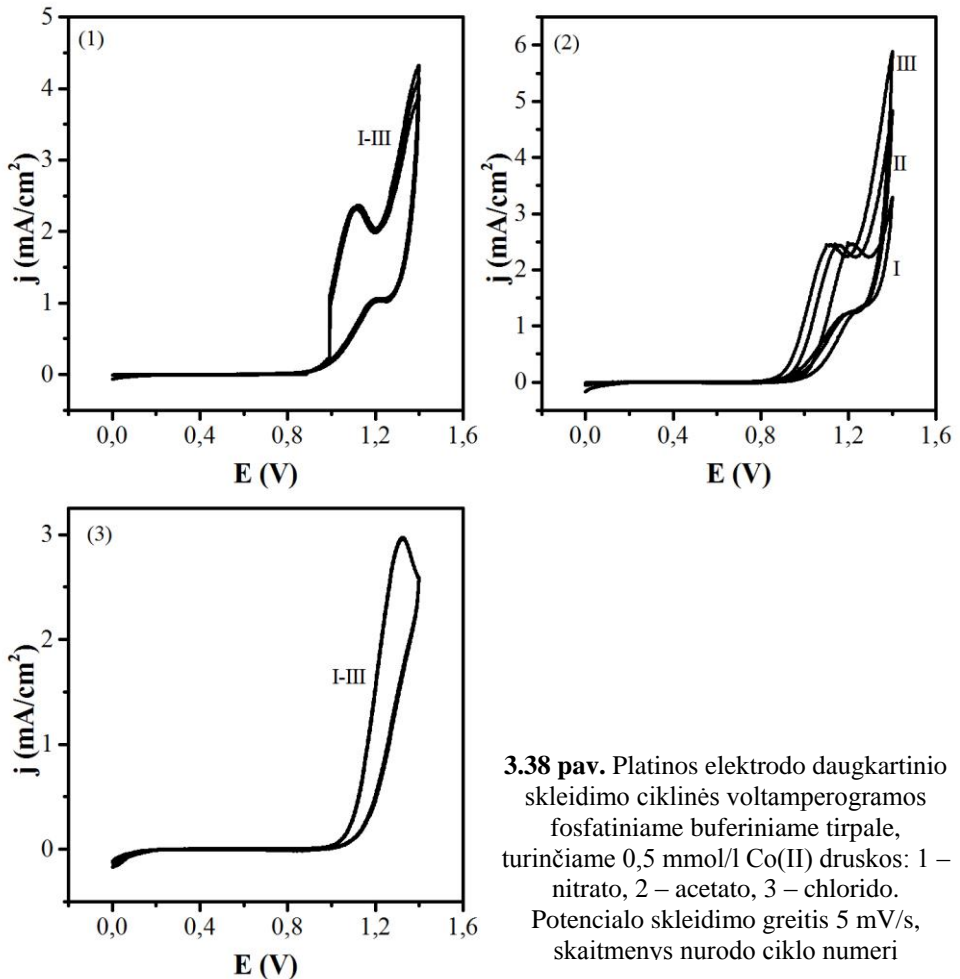
**3.37 pav.** Platinos elektrodo ciklinė voltamperograma fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7). Potencialo skleidimo greitis 5 mV/s

3.38 paveiksle pateiktos platinos elektrodo voltamperometrinės kreivės, gautos elektrodą poliarizuojant fosfatiniuose buferiniuose tirpaluose, turinčiuose įvairių Co(II) druskų priedų. Iš gautų duomenų matyti, kad priklausomai nuo Co(II) druskos, šiek tiek keičiasi voltamperometrinių kreivių pobūdis. Pakartotinai užrašant ciklinės voltamperometrijos kreives užfiksuota, kad kobalto(II) nitrato ir kobalto(II) chlorido atvejais srovės tankio vertės išlieka pastovios tirtame potencialų intervale. Tuo tarpu kobalto(II) acetato atveju stebimas srovės tankio verčių padidėjimas didinant skleidimo ciklų skaičių. Tai rodo, kad platinos paviršiuje, priklausomai nuo elektrolito, formuojasi skirtingos sudėties ir aktyvumo junginiai.

Anodinėje kreivėje, gautoje poliarizuojant Pt elektrodą 0,5 mmol/l Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> turinčiame buferiniame tirpale, užfiksuota smailė esant +1,1 V potencialui (3.38 pav., 1). Kanan ir Nocera [151] šią smailę sieja su vienelektronine Co<sup>2+</sup> jonų oksidacija iki Co<sup>3+</sup> jonų, kurios metu elektrai laidaus stiklo paviršiuje formuojasi

tamsios spalvos junginiai. Panašius rezultatus gavo ir [213] darbo autoriai, kurie taikydami elektrocheminės kvarco kristalo mikrogravimetrijos metodą nustatė bendruosius Co–P katalizatoriaus elektrocheminio nusodinimo ant Au elektrodo dėsningumus. Šių autorių nuomone, 0,87–1 V potencialų intervale vyksta ne tik  $\text{Co}^{2+}$  jonų oksidacija susidarant katalizatoriaus sluoksniui, bet ir katalizinė deguonies išsiskyrimo reakcija. Bendruoju atveju, 3.38 paveiksle pateiktos anodinės kreivės gali būti siejamos su tokiais procesais:

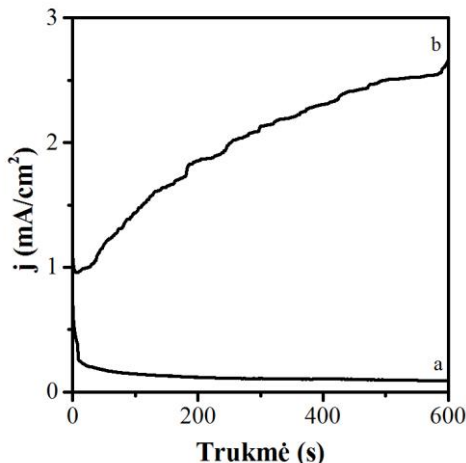
1. deguonies išsiskyrimu;
2. Co–P katalizatoriaus sluoksnio formavimusi;
3. acetato ir chlorido jonų oksidacija.



**3.38 pav.** Platinos elektrodo daugkartinio skleidimo ciklinės voltamperogramos fosfatiniame buferiniame tirpale, turinčiame 0,5 mmol/l Co(II) druskos: 1 – nitrato, 2 – acetato, 3 – chlorido. Potencialo skleidimo greitis 5 mV/s, skaitmenys nurodo ciklo numeri

Siekiant suformuoti Co–P dangas ant platinos elektrodo, 0,5 mmol/l kobalto(II) jonų turintys fosfatiniai buferiniai tirpalas buvo elektrolizuojami 10 minučių esant + 1,1 V potencialui, tirpalą intensyviai maišant magnetine maišykle. Iš 3.39 paveiksle pateiktų chronoamperometrinių kreivių matyti, kad Co–P dangos

formavimosi metu stebimoji anodinė srovė nuolatos augo, o po 10 min užfiksuotas srovės tankis buvo  $\sim 2,6 \text{ mA/cm}^2$ . Tuo tarpu srovės tankis, išmatuotas tomis pačiomis sąlygomis buferiniame tirpale, neturinčiame Co(II) jonų, buvo apie 10 kartų mažesnis. Toks kreivių pobūdis paaiškinamas tuo, kad elektrolizės metu platinos paviršiuje formuojasi katalizinė danga, kuri skatina anodinę vandens oksidaciją, t.y. deguonies išsiskyrimą [151, 213].



**3.39 pav.** Chronoamperometrinės kreivės, gautos platinos elektrodą polarizuojant gryname (a) ir turinčiame 0,5 mmol/l  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (b) fosfatiniame buferiniame tirpale. Elektrolizės potencialas  $E=+1,1 \text{ V}$

Visuotinai priimta [214], kad Tafelio lygties konstanta  $b$  priklauso tik nuo vykstančių reakcijų mechanizmo, todėl yra svarbiausias kinetinis parametras tiriant deguonies anodinio išsiskyrimo procesą. Siekiant įvertinti pagamintų Co–P dangų elektrokatalizinį aktyvumą buvo apskaičiuotos Tafelio lygties konstantos  $b$  vertės. Tuo tikslu atlikti fosfatinio buferinio tirpalo elektrolizės bandymai, kurių metu Pt/Co–P elektrodas buvo polarizuojamas 5 minutes esant skirtingiems potencialams. Elektrolizės potencialas buvo 0,02 V žingsneliu keičiamas 1–1,2 V ribose. Bandymų metu elektrolitas buvo intensyviai maišomas. Tyrimuose naudotos Co–P dangos, gautos iš skirtingų Co(II) druskas turinčių fosfatinių elektrolitų. Šios dangos buvo pagamintos tokiomis eksperimento sąlygomis: elektrolizės trukmė – 10 min esant + 1,1 V elektrolizės potencialui, elektrolitas – fosfatinis buferis su 0,5 mmol/l Co(II) druskos priedu. Gauti chronoamperometrinių matavimų rezultatai pateikti 3.40 paveiksle. Iš šių matavimų rezultatų matyti (3.40 pav.), kad didžiausios anodinės srovės yra būdingos Co–P katalizatoriui, kuris pagamintas naudojant kobalto(II) nitratą. Dėl šios priežasties tolesniuose tyrimuose Co–P katalizatoriui gauti buvo naudojami 0,5 mmol/l  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  tirpalai.

Eksperimentiškai nustatytos nuostoviosios srovės tankio vertės (3.40 pav.) buvo panaudotos tolesniuose skaičiavimuose taikant Tafelio lygtį:

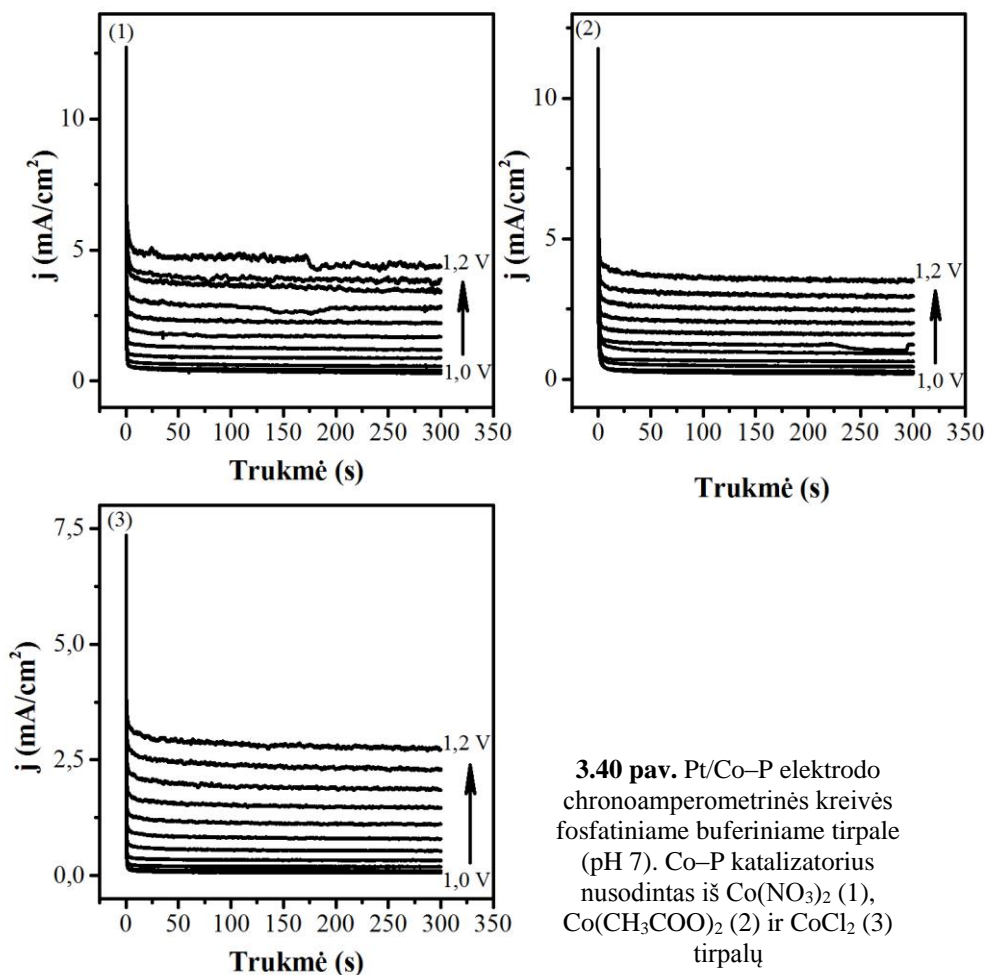
$$\eta = a + b \ln j$$

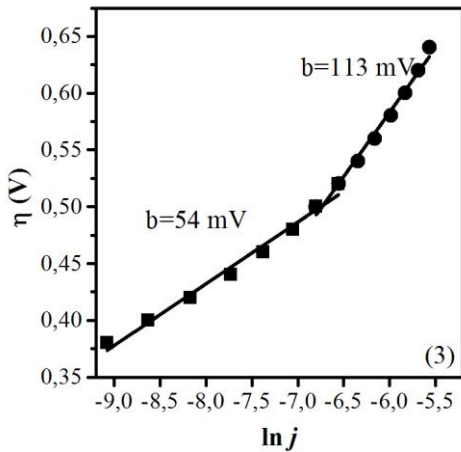
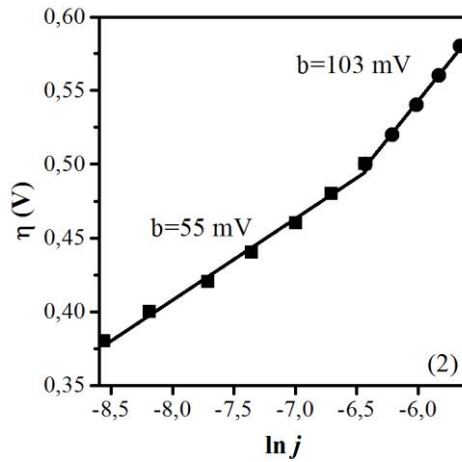
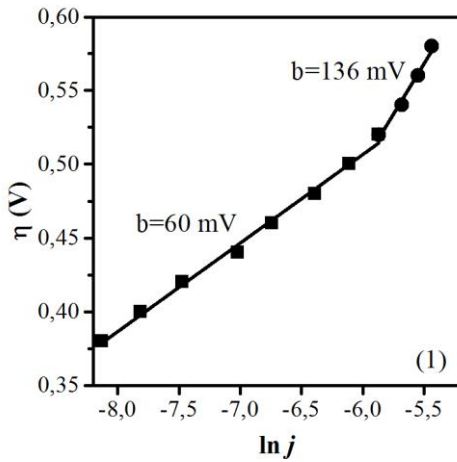
čia  $\eta$  – deguonies anodinio išskyrimo viršitampis,  $a$  – konstanta, priklausanti nuo elektrodo medžiagos, jo paviršiaus būsenos ir nuo elektrolito priemaišų,  $b$  – konstanta, įvertinanti deguonies išskyrimo mechanizmo ypatumus.

Tafelio lygties konstantos  $a$  ir  $b$  apskaičiuojamos atidėjus abscisių ašyje anodinės srovės tankio logaritmą  $\ln j$ , o ordinačių ašyje – viršitampį  $\eta$  (3.41 pav.). Viršitampis buvo apskaičiuotas pagal tokią formulę [147]:

$$\eta = E_{eksp} - 0,62$$

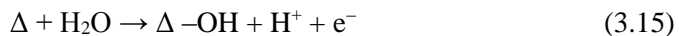
čia  $E_{eksp}$  – bandymuose naudoto potencialo vertė (V) Ag, AgCl | KCl<sub>(sotus)</sub> lyginamojo elektrodo atžvilgiu; 0,62 – vandens oksidacijos pusiausvirasis potencialas Ag, AgCl | KCl<sub>(sotus)</sub> lyginamojo elektrodo atžvilgiu, kuomet tirpalo pH 7.





**3.41 pav.** Tafelio lygties priklausomybės Pt/Co–P elektroda poliarizuojant fosfatiniame buferiniame tirpale. Co–P katalizatorius nusodintas iš  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (1),  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (2) ir  $\text{CoCl}_2$  (3) tirpalų esant + 1,1 V potencialui

Gauti skaičiavimų rezultatai parodė, kad Co–P katalizatoriams yra būdingas kreivės lūžis. Apskaičiuota konstantos  $b$  vertė mažesnių kaip 0,5 V viršįtampio sąlygomis svyruoja nuo 54 iki 60 mV, priklausomai nuo naudoto Co(II) šaltinio. Didesnio viršįtampio sąlygomis konstantos vertė išauga iki 103–136 mV. Šie konstantos vertės kitimai gali būti siejami su deguonies išskyrimo reakcijos mechanizmo pokyčiais. Priimta [214–216], kad deguonies išskyrimo reakciją galima apibendrintai išreikšti šiomis lygtimis:



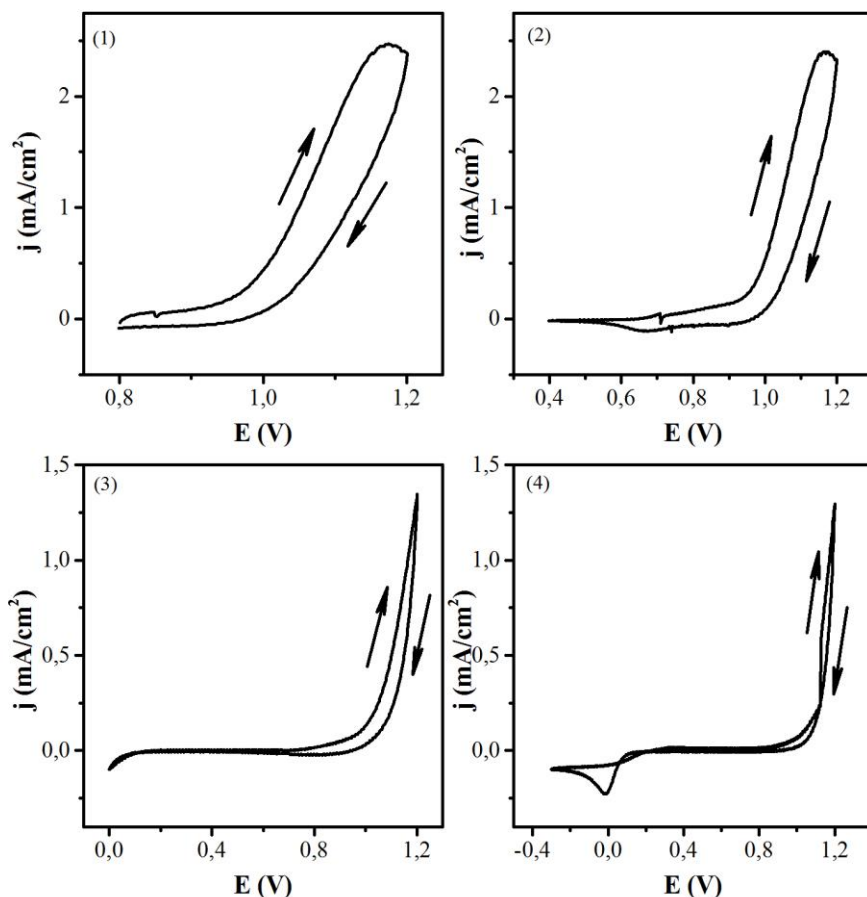
čia  $\Delta$  – aktyvusis centras elektrodo paviršiuje.

Eksperimentiškai nustatyta, kad nedidelių viršįtampių sąlygomis konstantos  $b$  vertė yra apie 40–60 mV, o esant didesnėms  $\eta$  vertėms – apie 120 mV. Šie verčių

pokyčiai paprastai siejami su reakcijos greitį limituojančios stadijos arba reakcijos mechanizmo pokyčiais.

Pagrindinis veiksnys, kuris įtakoja konstantos  $b$  vertę yra sąveikos jėga tarp katalizatoriaus paviršiuje esančių aktyviųjų centrų ir procese susidarantių deguoninių tarpinių produktų. Jeigu šie yra stipriai adsorbuojami, tuomet (3.15) reakcija yra labai greita ir deguonies išsiskyrimo greitį limituoja (3.16) arba (3.17) stadija. Jeigu konstanta  $b \approx 40$  mV, tuomet limituojanti stadija yra (3.17) reakcija. Jeigu limituojanti yra (3.16) stadija, tuomet aktyviausiems katalizatoriams rasta, kad  $b \approx 60$  mV. Jeigu sąveika tarp aktyvaus centro ir deguoninių junginių yra silpna, t.y. proceso limituojanti stadija yra (3.15) reakcija, tuomet  $b \approx 120$  mV.

Praktikoje labai svarbu, kad katalizatorius išliktų veiklus ir stabilus ilgą laiką jį naudojant anodinės oksidacijos procese. Todėl siekiant preliminariai įvertinti Co–P dangų katalizinio aktyvumo priklausomybę nuo darbinio potencialo, buvo užrašytos ciklinės voltamperometrinės kreivės. Šių bandymų metu buvo keičiamos potencialo skleidimo ribos (3.42 pav.).

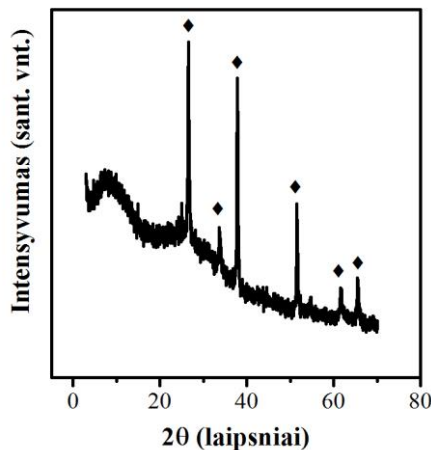


**3.42 pav.** Co–P dangų ant platinos stabilumo tyrimas. Eksperimento metu ciklinių voltamperogramų ribos buvo keičiamos nuo  $-0,3$  iki  $+1,2$  V; voltamperogramos užrašytos (1) → (4) seka. Potencialo skleidimo greitis 10 mV/s, fosfatinis buferinis tirpalas (pH 7)

Nustatyta, kad anodinės srovės vertės išlieka stabilios, jeigu matavimai atliekami +0,6–1,2 V ribose. Tai dera su [217] darbo autorių gautais rezultatais. Remiantis elektrocheminės kvarco kristalo mikrogravimetrijos duomenimis autoriai nustatė, kad Co–P katalizatorius stabiliausias yra 0,8–1,2 V intervale (Ag, AgCl | KCl<sub>(3 mol/l)</sub> elektrodo atžvilgiu). Neigiamesnių kaip +0,6 V potencialų srityje vyksta nors ir lėtas, tačiau pastovus dangos tirpimas dėl Co<sup>3+</sup> jonų redukcijos iki Co<sup>2+</sup> jonų. Priešingai, teigiamesnių kaip +1,2 V potencialų sąlygomis gali vykti Co<sup>3+</sup> jonų oksidacija iki Co<sup>4+</sup> jonų. Tai patvirtina elektronų paramagnetinio rezonanso (EPR) tyrimai, kurių metu nustatyta, kad didėjant anodiniam potencialui, intensyvėja su Co<sup>4+</sup> jonais siejamo EPR signalo intensyvumas [218]. Pastariesiems yra būdingas didesnis tirpumas, todėl mažėja dangos stabilumas. Be to, šiomis sąlygomis ypač sparčiai skiriasi deguonis, o tai, savo ruožtu, dar labiau mažina katalizatoriaus sluoksnio stabilumą.

### 3.3.2. Co–P dangų ant stiklo struktūra ir elektrocheminės savybės

Co–P katalizinės dangos TEC15 markės stiklo paviršiuje suformuotos potenciostatininiu metodu naudojant Co(II) nitrato turinčius buferinius tirpalus. Preliminariais bandymais buvo nustatyta, kad tolygios ir mechaniškai stabiliausios dangos susidaro, kuomet elektrolizės potencialas yra +1,1 V, o sintezės trukmė – 10–60 min. Šiomis sąlygomis nusodintos dangos rentgenograma pateikta 3.43 paveiksle. Joje stebimos tik SnO<sub>2</sub> būdingosios smailės. Šie rezultatai patvirtino, kad Co–P danga yra amorfinė.

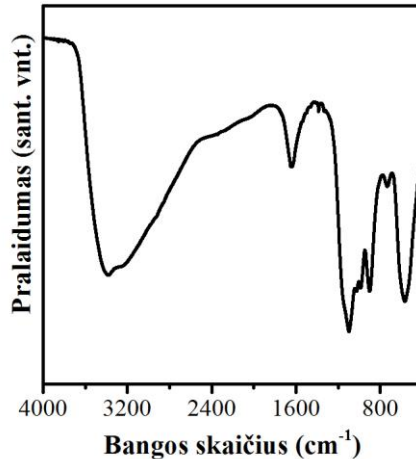


3.43 pav. Stiklas/Co–P elektrodo rentgenograma. Žymenys: ◆ – SnO<sub>2</sub>

3.44 paveiksle pateikti šviežiai pagaminto Co–P katalizatoriaus infraraudonųjų spindulių absorbcijos spektras. Plati absorbcijos juosta (ties ~3400 cm<sup>-1</sup>) priskirtina OH grupių valentiniams virpesiams [219]. Platus absorbcijos juostos spektro intervalas rodo tai, kad tiriamojame medžiagoje yra didelis OH grupių kiekis. Šių grupių buvimą taip pat patvirtina juosta ~1640 cm<sup>-1</sup> srityje, priklausanti vandens molekulių deformaciniams virpesiams. Co–O jungčių virpesiai gali būti siejami su absorbcijos juosta 550–562 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje [220]. Absorbcijos juosta 1000–

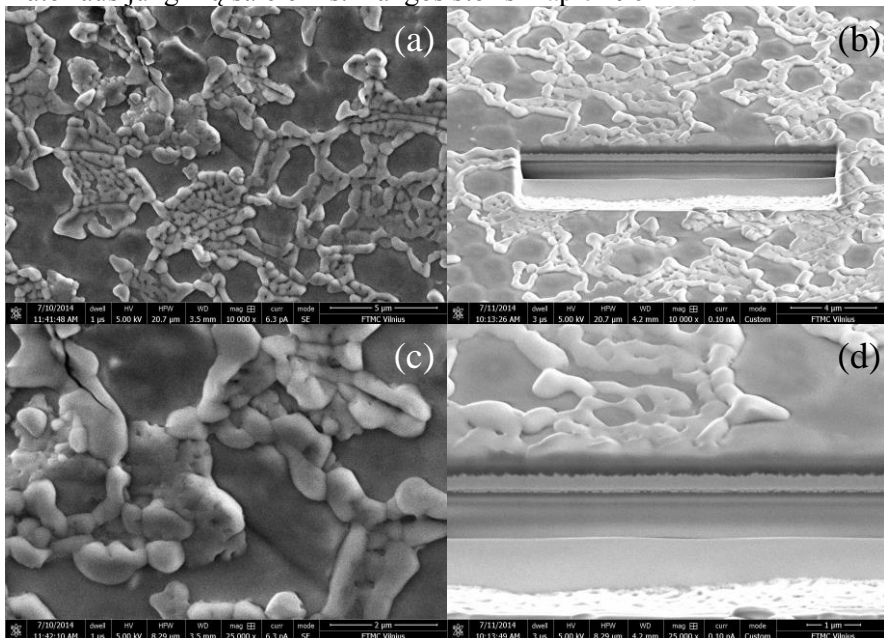


1100  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje daugiausia gali būti siejama su fosfato jonų buvimu [221]. Remiantis [222] darbo autorių duomenimis, šiame intervale stebimi P=O grupių virpesiai  $\text{PO}_4^{3-}$  fosfato jonų formoje bei P–O–P grupių virpesiai  $\text{HPO}_4^{2-}$  formoje. P–O grupių virpesiai, patvirtinantys  $\text{PO}_4^{3-}$  fosfato jonų buvimą, randami 580–525  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityje ir mūsų atveju, matomai, persidengia su intensyvia Co–O ryšių absorbcijos juosta.



**3.44 pav.** Elektrocheminiu metodu nusodinto Co–P katalizatoriaus FTIR spektras

3.45 paveiksle pateiktos stiklas/Co–P elektrodo SEM nuotraukos, kuriose matyti, kad elektrodo paviršius padengtas nenuosekliai išsidėsčiusiomis Co–P katalizatoriaus junginių salelėmis. Dangos storis – apie 490 nm.



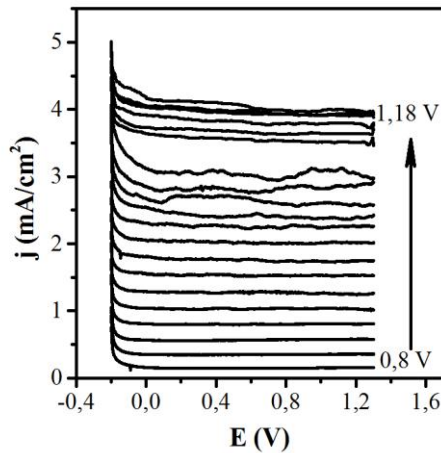
**3.45 pav.** Stiklas/Co–P elektrodo SEM nuotraukos esant skirtingiems didinimams

Dangų elementinės sudėties analizės EDS metodu rezultatai yra pateikti 3.5 lentelėje. Iš jų matyti, kad atominių koncentracijų santykis Co/P yra apie 2,5. Panašius rezultatus gavo ir [150] darbo autoriai.

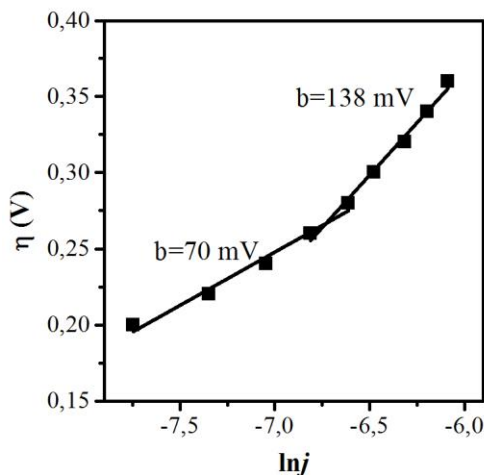
**3.5 lentelė.** Co–P dangos ant TEC15 markės stiklo elementinė sudėtis

Atominė sudėtis (%)				
O	Na	P	K	Co
62,71	1,23	8,03	8,21	19,82

Siekiant preliminariai įvertinti stiklas/Co–P elektrodo elektrocheminį aktyvumą deguonies išsiskyrimo procese, buvo užrašytos chronoamperometrinės kreivės, gautos elektrolizuojant buferinį tirpalą skirtingų potencialų sąlygomis (3.46 pav.) ir sudaryta Tafelio lygties priklausomybė (3.47 pav.).



**3.46 pav.** Stiklas/Co–P elektrodo chronoamperometrinės kreivės fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7)



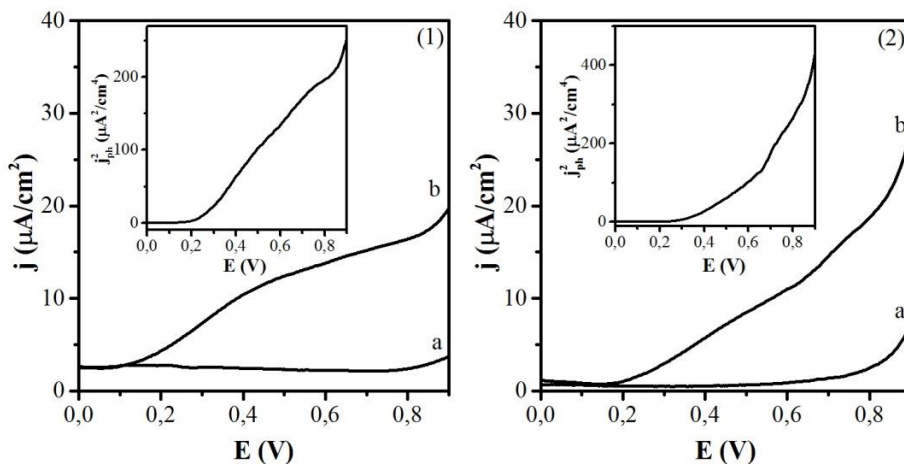
**3.47 pav.** Tafelio lygties priklausomybė stiklas/Co–P elektroda poliarizuojant fosfatiniame buferiniame tirpale

Palyginus nuostoviosios srovės tankių vertes elektrolizuojant Pt/Co–P ir stiklas/Co–P elektrodus esant 1,18 V potencialui matyti, kad jos skiriasi nežymiai (atitinkamai 3,9 mA/cm<sup>2</sup> ir 3,8 mA/cm<sup>2</sup>). Taip pat ir Tafelio lygties konstantos *b* vertės abiemis šiems elektrodams yra panašios.

Ištyrus UV spinduliuotės įtaką Co–P katalizatoriaus ant TEC 15 markės stiklo generuojamoms srovės, buvo nustatyta, kad Co–P dangos nėra fotochemiškai aktyvios potencialų intervale, kuriame yra stabilios (0,6–1,2 V).

### 3.3.3. WO<sub>3</sub>/Co–P ir Se-WO<sub>3</sub>/Co–P dangų ant plieno fotoelektrocheminės savybės

Iš 3.48 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad elektrocheminiu būdu paruoštoms WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangoms fosfatiniame buferyje būdingos n-tipo puslaidininkinės savybės. Remiantis Gartnerio–Batlerio modeliu [145] galima spręsti, kad ir naudojant fosfatinį elektrolitą susidaro erdvinio krūvio sluoksnis, kurio dėka lengviau atsiskiria fotogeneruoti krūvininkai. Co–P katalizatorius ant WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangų buvo nusodintas taikant fotocheminį metodą (1.8 skyrelis). Nusodinto Co–P katalizatoriaus kiekis priklauso nuo sintezės trukmės, tačiau kiekybiškai tai nebuvo tiriama, kadangi buvo siekiama eksperimentiškai įvertinti sintezės sąlygų įtaką dangų fotocheminėms savybėms.

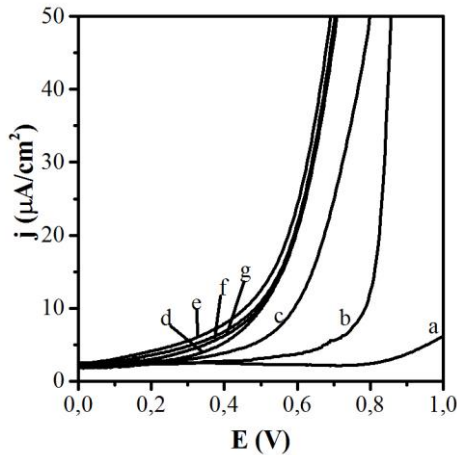


**3.48 pav.** WO<sub>3</sub> (1) ir Se-WO<sub>3</sub> (2) dangų ant AISI 304 plieno voltamperogramos tamsoje (a) ir UV spinduliuotės poveikyje (b) 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7).

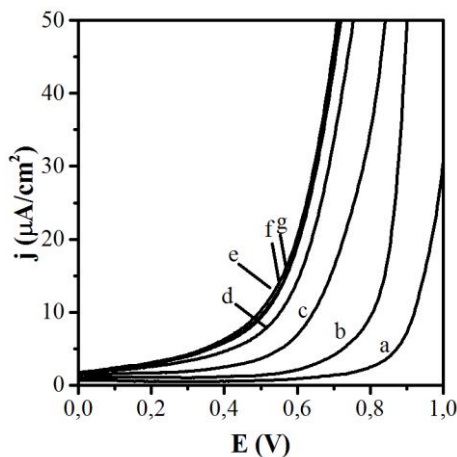
Potencialo skleidimo greitis *v* = 10 mV/s. Intarpuose: fotosrovės tankio priklausomybė nuo elektrodo potencialo Gartnerio–Batlerio koordinatėse

Siekiant ištirti kobalto fosfatinų junginių įtaką deguonies išsiskyrimo reakcijai tamsoje buvo užrašytos paruoštų fotoanodų voltamperogramos 0,1 mol/l fosfatiniame buferyje, potencialą skleidžiant nuo 0 iki 1 V (3.49 ir 3.50 pav.) Gautieji rezultatai atskleidė, kad Co–P katalizatorius skatina deguonies išsiskyrimą. Lyginant gryno WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangas su WO<sub>3</sub>/Co–P ir Se-WO<sub>3</sub>/Co–P dangomis, šios reakcijos pradžios potencialas pasislenka apie 600 mV neigiamesnių potencialų kryptimi. Analogiškus rezultatus gavo ir [155] darbo autoriai. Taip pat galima teigti, kad esant ilgesnei kaip 40 min Co–P fotocheminio nusodinimo trukmei, WO<sub>3</sub> ir Se-

WO<sub>3</sub> dangos pasidengia tolygiu Co–P katalizatoriaus sluoksniu, nes anodinių srovių pobūdis nebesikeičia.



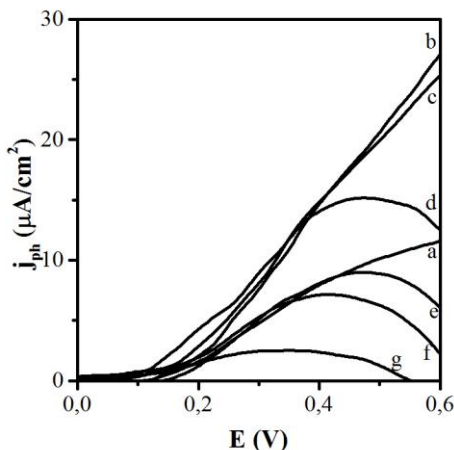
**3.49 pav.** WO<sub>3</sub> (a) ir WO<sub>3</sub>/Co–P (b–g) dangų ant AISI 304 markės plieno voltamperogramos 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7). Potencialo sklaidymo greitis  $v = 10$  mV/s. Co–P katalizatoriaus fotocheminio nusodinimo trukmė (min): b – 10, c – 20, d – 30, e – 40, f – 50, g – 60



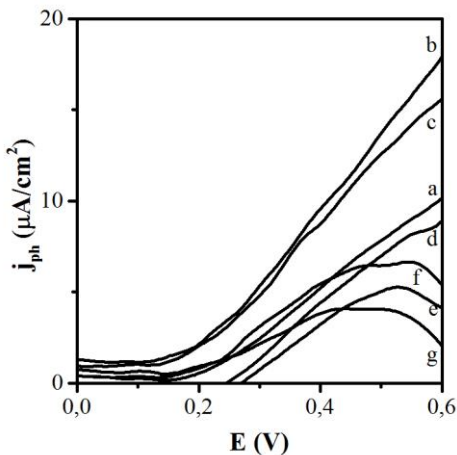
**3.50 pav.** Se-WO<sub>3</sub> (a) ir Se-WO<sub>3</sub>/Co–P (b–g) dangų ant AISI 304 markės plieno voltamperogramos 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7). Potencialo sklaidymo greitis  $v = 10$  mV/s. Co–P katalizatoriaus fotocheminio nusodinimo trukmė (min): b – 10, c – 20, d – 30, e – 40, f – 50, g – 60

3.51 ir 3.52 paveiksluose pateikiamos WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> elektrodų, modifikuotų Co–P katalizatoriumi, generuojamų fotosrovių vertės. Remiantis šiais duomenimis nustatytos optimalios sąlygos Co–P sluoksniui formuoti: efektyviausi pasirodė WO<sub>3</sub>/Co–P ir Se-WO<sub>3</sub>/Co–P elektrodai, kuomet Co–P katalizatoriaus fotocheminės sintezės trukmė yra 20 min. Didėjant Co–P sintezės trukmei, fotosrovės pradeda mažėti. Tyrimų rezultatai taip pat rodo, kad naudojant katalizatorius su Co–P sluoksniu, fotosrovė atsiranda prie 0,08–0,12 V neigiamesnių potencialų. Remiantis

[155] darbo autorių duomenimis galima teigti, kad šio katalizatoriaus sluoksnis sumažina krūvininkų rekombinacijos greitį plokščiosios juostos potencialo srityje, tačiau teigiamesnių potencialų srityje Co-P katalizatoriaus dalelės veikia kaip krūvininkų rekombinacijos centrai.



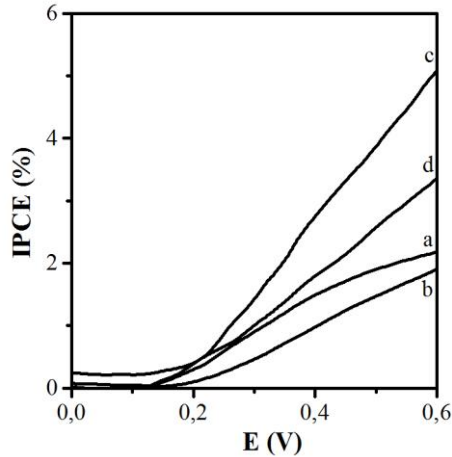
**3.51 pav.**  $\text{WO}_3$  (a) ir  $\text{WO}_3/\text{Co-P}$  (b–g) dangų ant AISI 304 markės plieno generuojamos fotosrovės tankio  $j_{\text{ph}}$  priklausomybė nuo potencialo fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7). Co-P katalizatoriaus fotocheminio nusodinimo trukmė (min): b – 10, c – 20, d – 30, e – 40, f – 50, g – 60



**3.52 pav.**  $\text{Se-WO}_3$  (a) ir  $\text{Se-WO}_3/\text{Co-P}$  (b–g) dangų ant AISI 304 markės plieno generuojamos fotosrovės tankio  $j_{\text{ph}}$  priklausomybė nuo potencialo fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7). Co-P katalizatoriaus fotocheminio nusodinimo trukmė (min): b – 10, c – 20, d – 30, e – 40, f – 50, g – 60

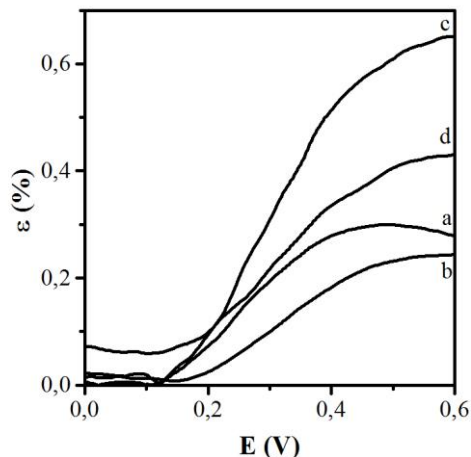
3.53 paveiksle pateiktos fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) vertės apskaičiuotos pagal (2.5) formulę. IPCE vertės apibūdina fotonų, krintančių į fotoelektrocheminį elementą konversijos į fotosrovę efektyvumą. Palyginus šiuos duomenis su pateiktaisiais 3.29 paveiksle matome, kad IPCE vertėms didelę įtaką turi elektrolito prigimtis:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpalų atveju šios vertės yra daugiau kaip 2 kartus didesnės lyginant su gautosiomis naudojant fosfatinį buferinį tirpalą. Galima to

priežastis – fosfato anijonai stipriai adsorbuojasi oksidų paviršiuje ir blokuoja katalizatoriaus aktyviuosius centrus, tuo pačiu mažina fotoelektrocheminių procesų efektyvumą [203].



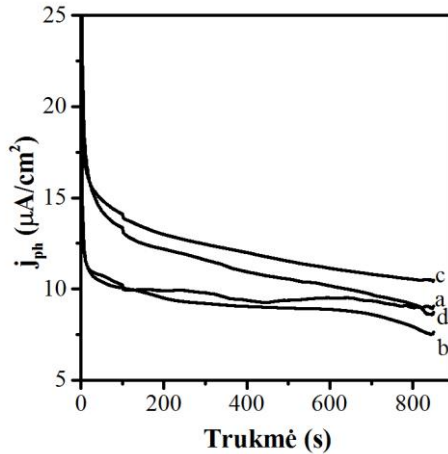
**3.53 pav.** Fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) priklausomybė nuo elektrodo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale skirtingoms dangoms: WO<sub>3</sub> (a), Se-WO<sub>3</sub> (b), WO<sub>3</sub>/Co-P (c) ir Se-WO<sub>3</sub>/Co-P (d). Co-P katalizatoriaus fotocheminio nusodinimo trukmė – 10 min

Fotokonversijos efektyvumo, apskaičiuoto pagal (2.6) formulę, vertės suteikia informacijos apie vandens fotoelektrocheminio skaidymo į elementus efektyvumą. Skaičiavimų rezultatai pateikti 3.54 paveiksle. Iš jų matyti, kad WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangų atveju  $\varepsilon$  vertė yra apie 0,2–0,3 %. Fotokonversijos efektyvumas žymiai padidėja šias dangas modifikuojant Co-P katalizatoriumi. Nustatyta, kad didžiausias efektyvumas yra būdingas WO<sub>3</sub>/Co-P dangoms ( $\varepsilon = 0,65$  %).



**3.54 pav.** Fotokonversijos efektyvumo ( $\varepsilon$ ) priklausomybė nuo elektrodo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale skirtingoms dangoms: WO<sub>3</sub> (a), Se-WO<sub>3</sub> (b), WO<sub>3</sub>/Co-P (c) ir Se-WO<sub>3</sub>/Co-P (d). Co-P katalizatoriaus fotocheminio nusodinimo trukmė – 10 min

3.55 paveiksle pateikiami fotosrovės stabilumo fosfatiniame buferiniame tirpale, veikiant UV spinduliuotei, tyrimų rezultatai. Pastebėta, kad visi tirtieji katalizatoriai elgiasi panašiai: per pirmąsias 2 minutes fotokatalizatorių aktyvumas labai sumažėja. Tai aiškintina dangų paviršiuje vykstančiais sudėtiniais procesais. Visų pirma, neutralioje terpėje vyksta volframo trioksido korozija [223], o Seabold ir Choi teigimu, UV spinduliuotė šį procesą dar labiau paspartina [155]. Be to,  $WO_3$  paviršiuje susidaro peroksojunginiai, dėl kurių taip pat sumažėja fotoaktyvumas [159, 160].



**3.55 pav.** Fotosrovės tankio priklausomybė nuo UV spinduliuotės poveikio trukmės naudojant  $WO_3$  (a),  $Se-WO_3$  (b),  $WO_3/Co-P$  (c) ir  $Se-WO_3/Co-P$  (d) katalizatorius.  $E = +0,6$  V. Co-P sluoksnio nusodinimo trukmė – 10 min

### 3.3.4. $WO_3/Co-P$ ir $Se-WO_3/Co-P$ dangų ant stiklo struktūra ir elektrocheminės savybės

Šio etapo pradžioje buvo pagamintos grynos ir seleno turinčios  $WO_3$  dangos ant TEC15 markės elektrai laidaus stiklo ir apibūdinta jų struktūra bei optinės savybės. Vėliau šios dangos buvo modifikuotos deguonies išskyrimą skatinančiu katalizatoriumi Co-P. Tam naudoti 2 metodai:

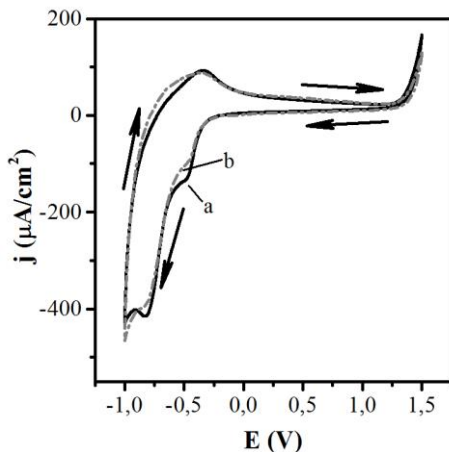
- fotocheminis;
- elektrocheminis.

#### 3.3.4.1. $WO_3$ ir $Se-WO_3$ dangų ant TEC15 markės stiklo struktūra ir savybės

Pradinis šių tyrimų etapas buvo volframo(VI)–peroksokompleksų elektrocheminės redukcijos ant elektrai laidaus stiklo tyrimai, siekiant nustatyti optimalias dangų sintezės sąlygas. 3.56 paveiksle pateiktos TEC15 markės stiklo ciklinės voltamperogramos elektrolituose, kuriuose buvo formuojamos volframo trioksido dangos. Iš pateiktųjų eksperimentinių duomenų matyti, kad abiejų elektrolitų atveju gautų voltamperogramų pobūdis yra panašus. Skleidžiant elektrodo potencialą nuo pradinio (0,0 V) neigiamų potencialų link stebimas katodinės srovės tankio padidėjimas neigiamesnių kaip  $-0,25$  V potencialų srityje. Kaip ir plieno elektrodo atveju (3.2.1 sk.), tai galima sieti su volframo(VI)–

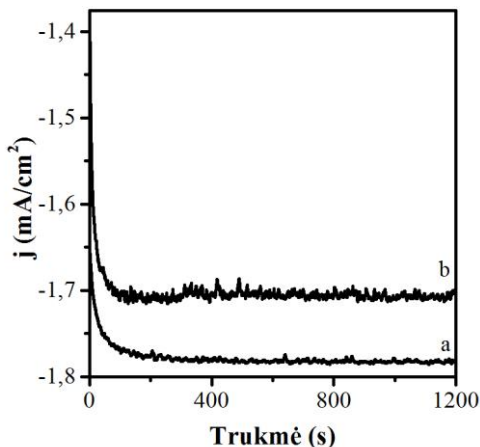


perokso kompleksų, laisvo vandenilio peroksido ir seleno junginių elektrocheminė redukcija bei vandenilio išsiskyrimu (3.9–3.12 reakcijų lygtys).



**3.56 pav.** TEC 15 markės stiklo elektrodo ciklinės voltamperogramos 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3$  (a) ir 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3$  + 0,01 mol/l  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (b) elektrolituose. Potencialo skleidimo greitis  $v=10$  mV/s

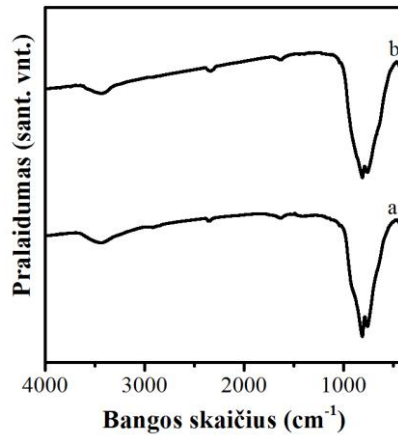
Iš chronoamperometrinės analizės duomenų (3.57 pav.) matyti, kad seleno priedas sumažina katodinę srovę esant  $-0,6$  V potencialui. Šis elektrolizės potencialas buvo parinktas  $\text{WO}_3$  ir  $\text{Se-WO}_3$  dangoms formuoti ant TEC15 markės stiklo, kadangi šiomis sąlygomis gautos kokybiškiausios dangos. Bandymų metu pastebėta, kad sintezės metu volframo oksidinės dangos yra tamsiai mėlynos spalvos, kuri yra būdinga  $\text{W(V)}$  junginiams. Vadinasi, esant  $-0,6$  V potencialui ne tik redukuojasi vandenilio peroksidas, bet ir dalis susiformavusio  $\text{WO}_3$ , tačiau oro aplinkoje šios dangos įgyja gelsvą spalvą (įvyksta  $\text{WO}_{3-x}$  oksidacija oro deguonimi) [190].



**3.57 pav.** Chronoamperometrinės kreivės, gautos TEC15 markės stiklo elektroda poliarizuojant 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3$  (a) ir 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,3 mol/l  $\text{HNO}_3$  + 0,01 mol/l  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (b) elektrolituose esant  $-0,6$  V potencialui

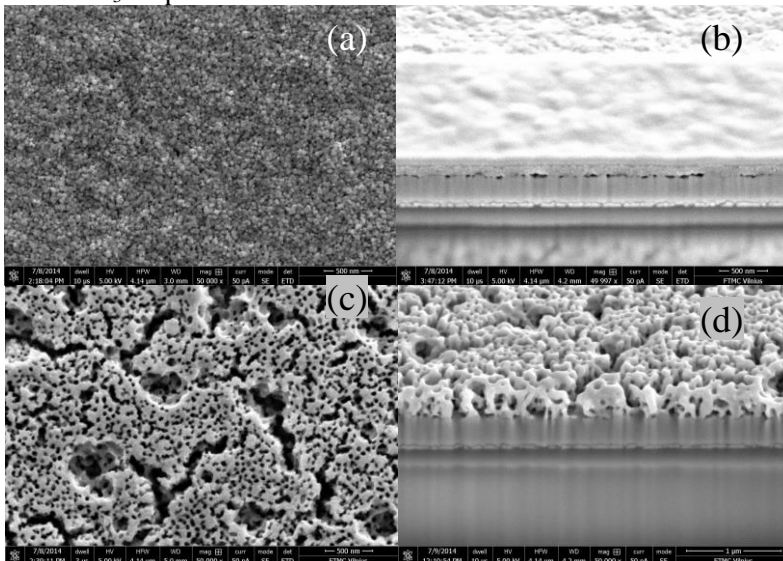


WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangų infraraudonųjų spindulių molekulinės absorbcinės analizės spektruose (3.58 pav.) stebimos absorbcijos juostos, susijusios su OH grupės, esančios katalizatoriaus paviršiuje, taip pat su fiziškai adsorbuotų molekulių virpesiais (atitinkamai ~3400 cm<sup>-1</sup> ir 1630 cm<sup>-1</sup>). Adsorbuotų anglies dioksido molekulių virpesiai užfiksuoti esant ~2350 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiui. 750–850 cm<sup>-1</sup> srityje stebimos absorbcijos smailės, būdingos kristalinės būsenos volframo trioksido valentiniams W–O virpesiams [179].



**3.58 pav.** WO<sub>3</sub> (a), ir Se-WO<sub>3</sub> (b) fotokatalizatorių infraraudonųjų spindulių spektrai

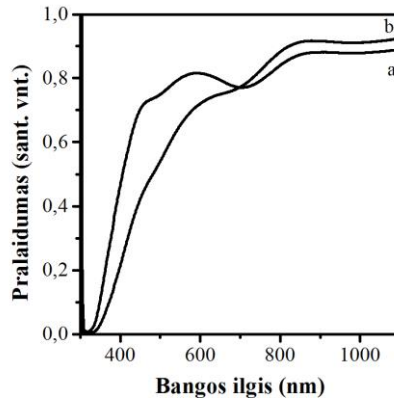
Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu gautos WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangų nuotraukos pateikiamos 3.59 paveiksle. Dangoms būdinga skirtinga paviršiaus struktūra: WO<sub>3</sub> dangose stebime netvarkingai išsidėsčiusias <50 nm dydžio daleles, kai tuo tarpu Se-WO<sub>3</sub> dangos pasižymi porėta struktūra. WO<sub>3</sub> dangos storis – apie 115 nm, o Se-WO<sub>3</sub> – apie 360 nm.



**3.59 pav.** WO<sub>3</sub> (a, b) ir Se-WO<sub>3</sub> (c, d) dangų ant elektrai laidaus stiklo SEM nuotraukos

Remiantis elektroninės dispersinės spektroskopijos (EDS) analizės duomenimis apskaičiuota, kad pagamintose dangose O ir W atominių koncentracijų santykis yra artimas 3. Sintezės metu į WO<sub>3</sub> dangas įterpiama apie 1,65 % natrio. Ištyrus Se-WO<sub>3</sub> dangų paviršiaus elementinę sudėtį nustatyta, kad jose yra apie 0,8 % natrio ir 0,7 % seleno.

Susintetintų dangų UV–regimosios spinduliuotės spektrai pateikti 3.60 paveiksle. Pralaidumo minimumas abiemis dangos pasiekiamas ties 310 nm bangos ilgio verte, o maksimumas yra apie 850 nm.



**3.60 pav.** WO<sub>3</sub> (a) ir Se-WO<sub>3</sub> (b) dangų ant elektrai laidaus stiklo pralaidumo spektrai

Pralaidumo spektrai buvo panaudoti dangų absorbcijos koeficientui ( $\alpha$ ) bei draustinės juostos pločiui ( $E_g$ ) apskaičiuoti.

Dangų absorbcijos koeficientas apskaičiuotas pagal tokią formulę [224]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right),$$

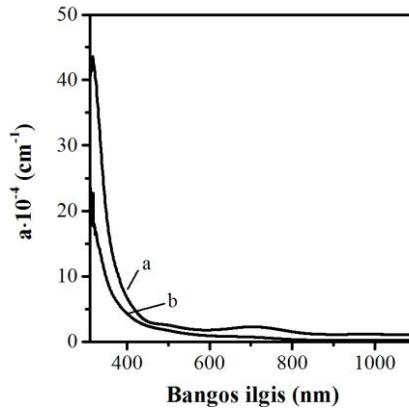
čia  $d$  – dangos storis, cm;  $T$  – pralaidumas.

Apskaičiuoto dangų absorbcijos koeficiento priklausomybės nuo bangos ilgio yra pateikiamos 3.61 paveiksle.

Šių priklausomybių pobūdis leidžia teigti, kad WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangos daugiausiai sugeria 300–500 nm spinduliuotę. Tai didelės absorbcijos sritis ( $\alpha \geq 10^4$ ), kuri naudojama puslaidininkinės medžiagos tipui ir draustinės juostos pločiui nustatyti. Didelės absorbcijos srityje, absorbcijos koeficientas nusakomas lygtimi [225]:

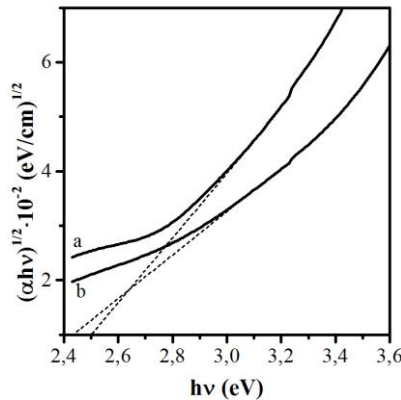
$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^r}{h\nu},$$

čia  $A$  – draustinės juostos pusplotis, cm/eV;  $h\nu$  – elektromagnetinės spinduliuotės fotonų energija, eV;  $E_g$  – draustinės juostos plotis, eV;  $r$  – koeficientas, apibūdinantis puslaidininkio tipą:  $\frac{1}{2}$  – netiesiajuosčiam puslaidininkiu, 2 – tiesiajuosčiam [226].



**3.61 pav.** WO<sub>3</sub> (a) ir Se-WO<sub>3</sub> (b) dangų absorbcijos koeficiento priklausomybės nuo bangos ilgio

Puslaidininkio tipas yra nustatomas sudarius grafines priklausomybes:  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  ir  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ ; vienoje iš šių kreivių ties sugerties krašto riba turi būti gaunama tiesinė dalis. Mūsų atveju, tiesinė dalis gauta sudarius  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  priklausomybę (3.62 pav.). Tai rodo, kad grynos ir seleno turinčios volframo trioksido dangos yra netiesiajuosčiai puslaidininkiai.



**3.62 pav.**  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  priklausomybės WO<sub>3</sub> (a) ir Se-WO<sub>3</sub> (b) dangoms

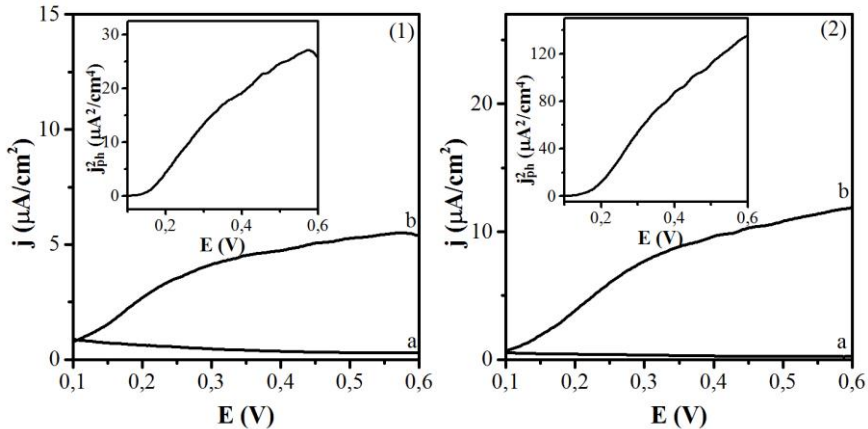
Draustinės juostos plotis nustatytas ekstrapoliuojant tiesinę priklausomybės dalį į abscisių ašį. Kai  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ , gaunama puslaidininkio draustinės juostos pločio vertė  $E_g$ . Nustatytas gryno ir seleno turinčių WO<sub>3</sub> dangų draustinės juostos plotis svyruoja 2,45–2,5 eV intervale.

Turint šiuos duomenis galima tiksliau įvertinti dangų absorbcijos krašto ribą. Puslaidininkio absorbcijos krašto riba ( $\lambda_c$ ) ir draustinės juostos plotis yra susieti šia lygtimi [107]:

$$\lambda_c = \frac{1240}{E_g}$$

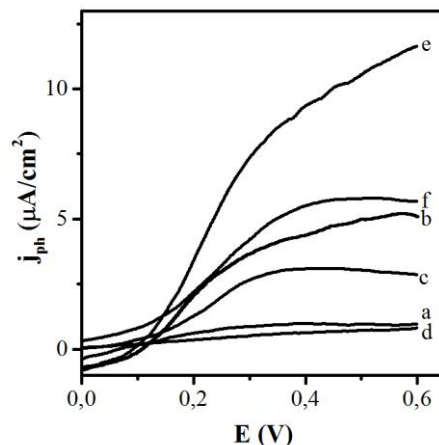
Apskaičiuota, kad absorbcijos krašto riba yra ~500–510 nm.

Iš 3.63 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad elektrocheminiu būdu paruoštos  $\text{WO}_3$  ir  $\text{Se-WO}_3$  dangos ant TEC15 stiklo fosfatiniame buferyje taip pat būdingos n-tipo puslaidininkinės savybės. Remiantis Gartnerio – Batlerio modeliu [145], galima spręsti, kad suformuotų dangų sąlyčio paviršiuje su fosfatinio buferiniu tirpalu susidaro erdvinio krūvio sluoksnis, kurio dėka lengviau atsiskiria fotogeneruoti krūvininkai.



**3.63 pav.**  $\text{WO}_3$  (1) ir  $\text{Se-WO}_3$  (2) dangų ant TEC15 stiklo voltamperogramos tamsoje (a) ir UV spinduliuotės poveikyje (b) 0,1 mol/l fosfatiniame buferyje (pH 7). Potencialo sklaidimo greitis  $v = 10 \text{ mV/s}$ . Intarpuose: fotosrovės tankio priklausomybė nuo elektrodo potencialo Gartnerio–Batlerio koordinatėse

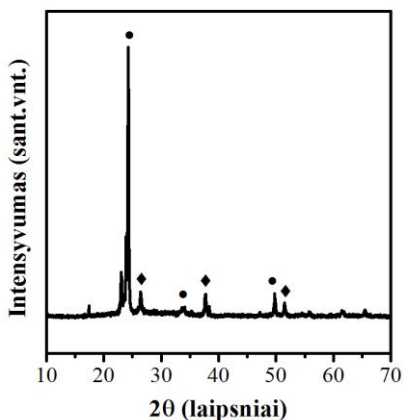
3.64 paveiksle pateikti fotosrovių matavimo rezultatai, įrodantys, kad  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūra yra optimali, ruošiant pradines  $\text{WO}_3$  ir  $\text{Se-WO}_3$  katalizatorių dangas.



**3.64 pav.** Fotosrovės tankio priklausomybė nuo suteikto potencialo fosfatiniame buferiniame tirpale naudojant šiuos elektrodus:  $\text{WO}_3$ , iškaitintą  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (a),  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (b),  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (c) ir  $\text{Se-WO}_3$ , iškaitintą  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (d),  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (e),  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (f). Potencialo sklaidimo greitis  $v = 10 \text{ mV/s}$

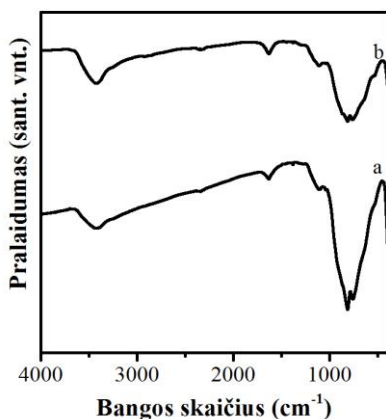
### 3.3.4.2. Fotocheminiu būdu nusodinto Co–P katalizatoriaus struktūra ir įtaka WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangų savybėms

3.65 paveiksle pateikiama WO<sub>3</sub>/Co–P katalizatoriaus rentgenograma. Joje, kaip ir kitų ant TEC15 markės stiklo paruoštų katalizatorių, fiksuojamos tik volframo trioksidui ir alavo dioksidui, kuriuo padengta stiklo plokštelė, priklausančios difrakcinės smailės. Seleno kiekiai per maži, o kobalto junginiai yra amorfinės būsenos, dėl to nėra identifikuoti šiuo analizės metodu. Pagal Šererio lygtį apskaičiuotas vidutinis WO<sub>3</sub> kristalitų dydis yra 41,1 nm.



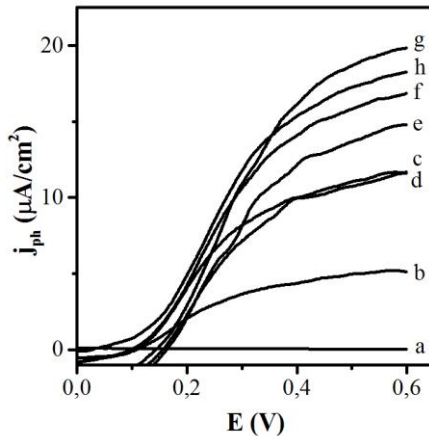
**3.65 pav.** WO<sub>3</sub>/Co–P fotokatalizatoriaus rentgenograma. Žymėjimai: ● – volframo trioksidai, ◆ – alavo dioksidas

Infraraudonųjų spindulių molekulinės absorbcinės analizės spektruose (3.66 pav.), greta absorbcijos juostų, atsirandančių dėl fiziškai adsorbuotų vandens molekulių (apie 1630 cm<sup>-1</sup>), OH grupės (3500 cm<sup>-1</sup>) buvimo katalizatoriaus paviršiuje ar kristaliniam WO<sub>3</sub> būdingų valentinių W–O virpesių (750–850 cm<sup>-1</sup>) [179], jau galima išskirti ir su PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> grupei būdingas absorbcijos smailes (520–550 cm<sup>-1</sup> ir 1100–1150 cm<sup>-1</sup> [227]).

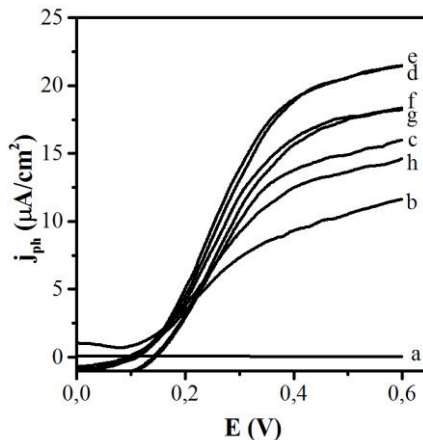


**3.66 pav.** Paruoštų WO<sub>3</sub>/Co–P (a) ir Se-WO<sub>3</sub>/Co–P (b) fotokatalizatorių infraraudonųjų spindulių spektrai

3.67 ir 3.68 paveiksluose pateikiamos  $\text{WO}_3$  ir  $\text{Se-WO}_3$  elektrodų, modifikuotų Co-P katalizatoriumi, generuojamų fotosrovių vertės. Remiantis šiais duomenimis nustatytos optimalios sąlygos Co-P sluoksniui formuoti: efektyviausi pasirodė  $\text{WO}_3/\text{Co-P}$  ir  $\text{Se-WO}_3/\text{Co-P}$  fotokatalizatoriai, kai Co-P sintezės trukmė buvo atitinkamai 25 ir 10 minučių. Jeigu sintezė vykdoma ilgiau, paruoštų elektrodų generuojamos fotosrovės pradeda mažėti.



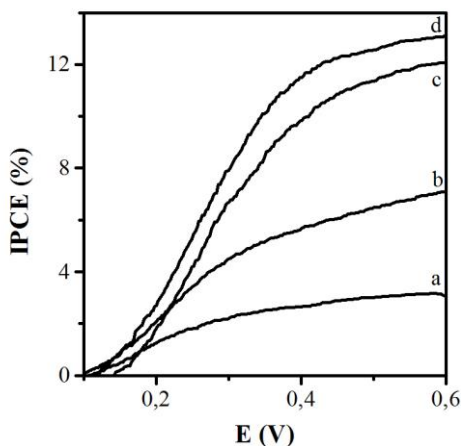
**3.67 pav.** TEC15 markės stiklo (a),  $\text{WO}_3$  (b) ir  $\text{WO}_3/\text{Co-P}$  (c–h) dangų ant šio stiklo generuojamos fotosrovės tankio  $j_{\text{ph}}$  priklausomybė nuo potencialo fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7). Co-P katalizatoriaus fotocheminio nusodinimo trukmė (min): c – 5, d – 10, e – 15, f – 20, g – 25, h – 30



**3.68 pav.** TEC15 markės stiklo (a),  $\text{Se-WO}_3$  (b) ir  $\text{Se-WO}_3/\text{Co-P}$  (c–h) dangų ant šio stiklo generuojamos fotosrovės tankio  $j_{\text{ph}}$  priklausomybė nuo potencialo fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7). Co-P katalizatoriaus fotocheminio nusodinimo trukmė (min): c – 5, d – 10, e – 15, f – 20, g – 25, h – 30

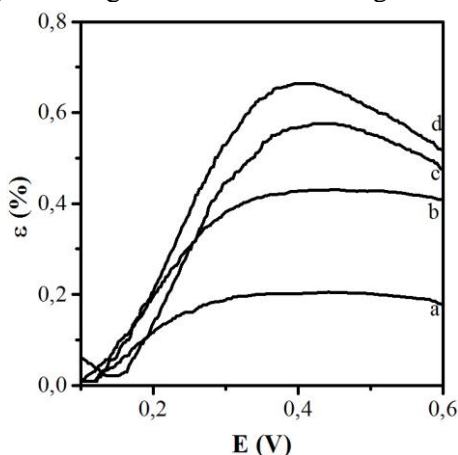
3.69 paveiksle pateiktos fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) vertės apskaičiuotos pagal (2.5) formulę. IPCE vertės katalizatorių dangoms ant stiklo yra apie 2 kartus didesnės nei gautosios dangoms ant plieno (3.53 pav.), o didžiausias

fotonų konversijos į fotosrovę efektyvumas gaunamas naudojant stiklas/Se-WO<sub>3</sub>/Co-P elektroda.



**3.69 pav.** Fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) priklausomybė nuo elektrodo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale WO<sub>3</sub> (a), Se-WO<sub>3</sub> (b), WO<sub>3</sub>/Co-P (c) ir Se-WO<sub>3</sub>/Co-P (d) dangoms ant TEC15 markės stiklo

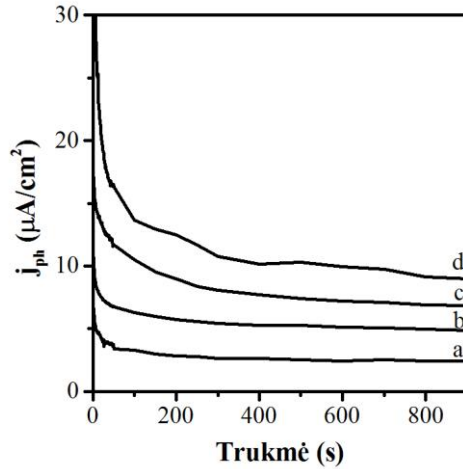
Šviesos energijos virsmo į cheminę energiją efektyvumą atspindinčio fotokonversijos efektyvumo  $\varepsilon$  vertės pateikiamos 3.70 paveiksle. Iš jų matyti, kad WO<sub>3</sub> ir Se-WO<sub>3</sub> dangų atveju  $\varepsilon$  vertė yra apie 0,2–0,4 %, o šias dangas modifikuojant Co-P katalizatoriumi galima pasiekti iki 0,67 %. Nustatyta, kad didžiausias aktyvumas yra būdingas Se-WO<sub>3</sub>/Co-P dangams.



**3.70 pav.** Fotokonversijos efektyvumo ( $\varepsilon$ ) priklausomybė nuo elektrodo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale WO<sub>3</sub> (a), Se-WO<sub>3</sub> (b), WO<sub>3</sub>/Co-P (c) ir Se-WO<sub>3</sub>/Co-P (d) dangoms ant TEC15 markės stiklo

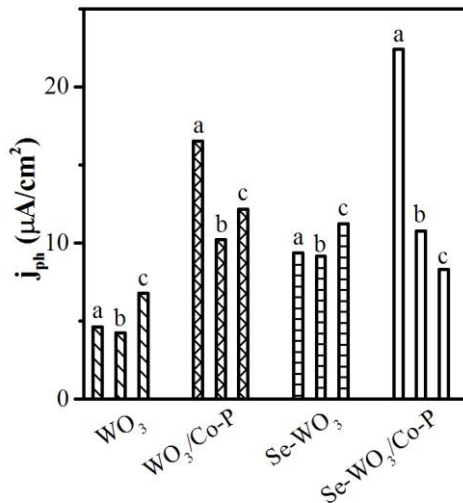
3.71 paveiksle pateikiami fotosrovės stabilumo fosfatiniame buferiniame tirpale, veikiant UV spinduliuotei, tyrimų rezultatai. Pastebėta, kad visi tirtieji katalizatoriai elgiasi panašiai, kaip ir nešikliu naudojant plieną: per pirmąsias 2

minutes fotokatalizatorių aktyvumas smarkiai sumažėja dėl  $\text{WO}_3$  tirpimo ir fotokorozijos, katalizatoriaus paviršiuje susidarius perokso junginiams.



**3.71 pav.** Fotosrovės tankio priklausomybė nuo UV spinduliuotės poveikio trukmės naudojant:  $\text{WO}_3$  (a),  $\text{WO}_3/\text{Co-P}$  (b),  $\text{Se-WO}_3$  (c) ir  $\text{Se-WO}_3/\text{Co-P}$  (d) dangas.  $E = +0,6 \text{ V}$

Taip pat buvo iširta pagamintų katalizatorių generuojamos fotosrovės priklausomybė nuo naudojamo elektrolito (3.72 pav.). Eksperimento metu nustatyta, kad Co-P katalizatorius efektyviausias fosfatiniame buferiniame tirpale.



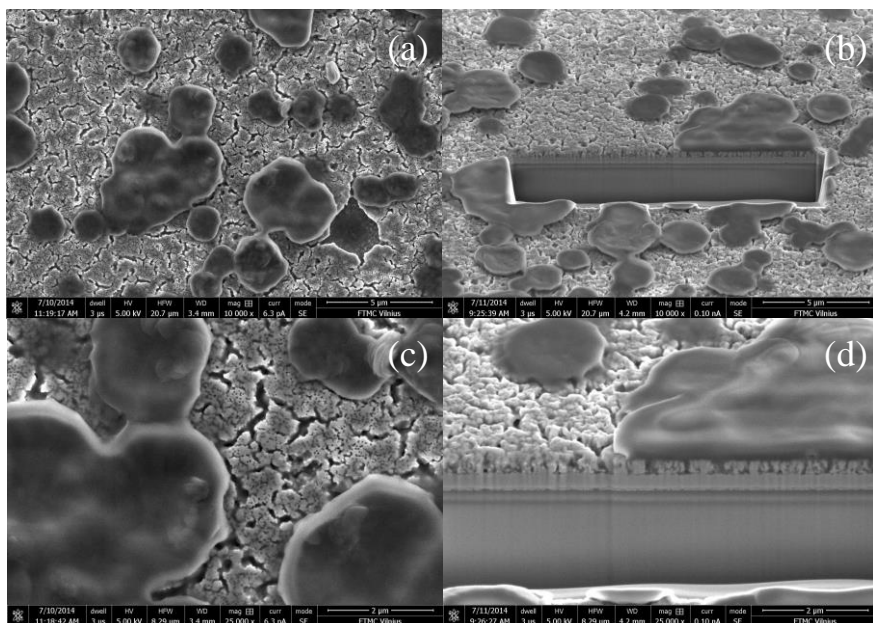
**3.72 pav.** Fotosrovės tankio priklausomybė nuo naudojamo elektrolito: 0,1 mol/l fosfatinis buferinis tirpalas (a), 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (b) ir 0,1 mol/l  $\text{NaCl}$  (c).  $E = +0,6 \text{ V}$

### 3.3.4.3. Elektrocheminiu būdu nusodinto Co-P katalizatoriaus morfologija ir įtaka $\text{WO}_3$ ir $\text{Se-WO}_3$ dangų ant stiklo savybėms

3.73 paveiksle pateiktos stiklas/ $\text{Se-WO}_3/\text{Co-P}$  elektrodo SEM nuotraukos, kuriose aiškiai matyti porėta  $\text{Se-WO}_3$  dangos struktūra ir jos paviršiuje nenuosekliai



išsidėsčiusios Co–P katalizatoriaus junginių salelės. Se–WO<sub>3</sub> dangos storis yra apie 300 nm, o Co–P katalizatoriaus – apie 450 nm.



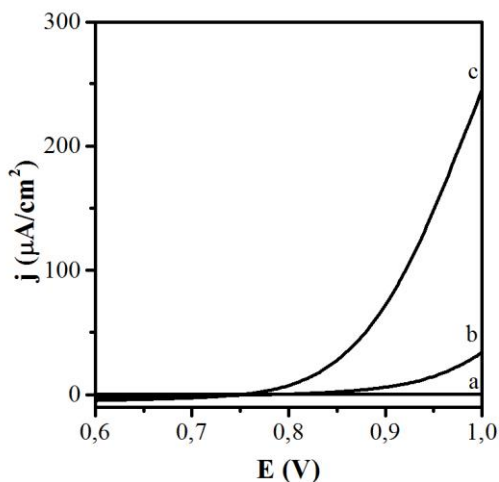
**3.73 pav.** Stiklas/Se–WO<sub>3</sub>/Co–P elektrodo SEM nuotraukos esant skirtingiems didinimams

Se–WO<sub>3</sub>/Co–P dangos elementinės sudėties analizės EDS metodu rezultatai yra pateikti 3.6 lentelėje. Iš jų matyti, kad santykis Co/P ≈ 1.

**3.6 lentelė.** Stiklas/Se–WO<sub>3</sub>/Co–P dangos ant TEC15 markės stiklo elementinė sudėtis

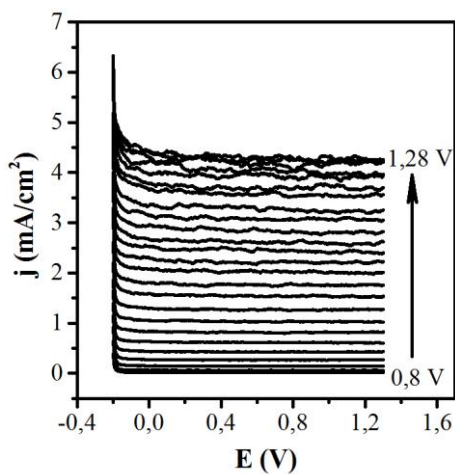
Atominė sudėtis (%)						
O	Na	P	K	Co	Se	W
62,40	0,67	7,69	14,31	8,14	0,24	6,55

3.74 paveiksle pateikiamos grynų Se–WO<sub>3</sub> ir Co–P bei mišrios Se–WO<sub>3</sub>/Co–P dangos ant TEC15 markės stiklo voltamperogramos, užrašytos paruoštą elektrodą poliarizuojant fosfatiniame buferiniame tirpale. Matyti, kad Co–P katalizatoriaus sluoksnis ant Se–WO<sub>3</sub> paviršiaus labai paskatina deguonies išsiskyrimo reakciją – ji prasideda jau suteikus 0,8 V potencialą, o anodinės srovės tankis padidėja apie 10 kartų esant 1 V potencialui.

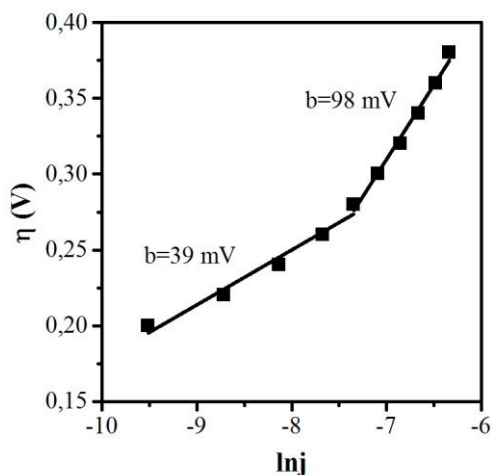


**3.74 pav.** Se-WO<sub>3</sub> (a), Co-P (b) ir Se-WO<sub>3</sub>/Co-P (c) voltamperogramos 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale. Potencialo sklaidymo greitis  $v = 10$  mV/s

Preliminariam elektrocheminių procesų kinetinių dėsningumų įvertinimui buvo užrašytos paruošto stiklas/Se-WO<sub>3</sub>/Co-P elektrodo chronoamperometrinės kreivės fosfatiniame buferiniame tirpale skirtingų potencialų sąlygomis (3.75 pav.). Elektrolizės potencialas buvo keičiamas 0,02 V žingsneliu 0,8–1,28 V ribose. Remiantis šiais rezultatais buvo sudaryta Tafelio lygties priklausomybė (3.76 pav.), pagal kurią apskaičiuota konstantos b vertė mažesnių nei 0,27 V viršįtampių srityje yra lygi 39 mV.

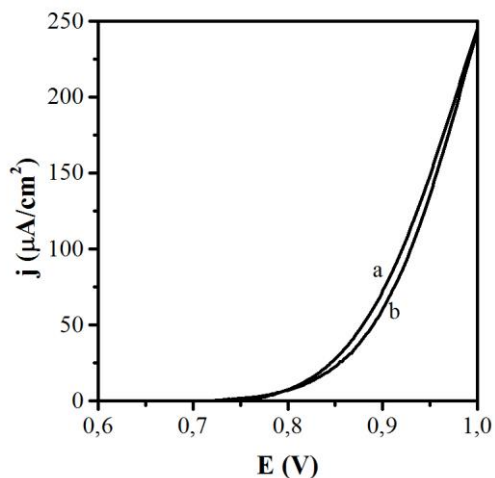


**3.75 pav.** Stiklas/Se-WO<sub>3</sub>/Co-P elektrodo chronoamperometrinės kreivės fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7). Potencialo sklaidymo greitis  $v = 5$  mV/s



**3.76 pav.** Tafelio lygties priklausomybės fosfatiniame buferiniame tirpale poliarizuojant stiklas/Se-WO<sub>3</sub>/Co-P elektroda

Užrašius Se-WO<sub>3</sub>/Co-P elektrodo voltamperogramas tamsoje ir veikiant UV spinduliuote (3.77 pav.) nustatyta, kad UV spinduliuotė praktiškai neturi įtakos elektrodo generuojamų srovių vertėms, o lemiamą vaidmenį atlieka Co-P katalizatorius.



**3.77 pav.** Se-WO<sub>3</sub>/Co-P dangos ant TEC15 stiklo voltamperogramos tamsoje (a) ir UV spinduliuotės poveikyje (b) 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale (pH 7). Potencialo skleidimo greitis  $v = 10 \text{ mV/s}$

\*\*\*

Apibendrinant visus disertaciniame darbe pateiktus rezultatus galima teigti, kad praktiniu požiūriu perspektyviausios medžiagos yra kompozitinės Se-WO<sub>3</sub>/Co-P dangos ant elektrai laidaus stiklo, kurios gali būti pritaikytos kuriant fotoelektrocheminius elementus vandeniui skaidyti į vandenilį ir deguonį.

Kaip žinia, fotoelektrocheminiame elemente naudojami elektrodai turi du pagrindinius komponentus: šviesą sugeriančią puslaidininkinę medžiagą, kuri generuoja poras elektronas–skylutė, ir elektrokatalizatorių, kuris palengvina krūvio pernašą bei sumažina deguonies ar vandenilio viršįtampį. Svarbiausias ir sudėtingiausias uždavinys kuriant našų fotoelektrocheminį elementą yra efektyvaus kontakto tarp puslaidininkio (mūsų atveju – Se-WO<sub>3</sub>) ir elektrokatalizatoriaus (Co–P) užtikrinimas, nes sintezės metu reikia gebėti tikslingai valdyti katalizatoriaus sluoksnio storį, struktūrą, padengimo laipsnį ir gerai suprasti jų įtaką fotoelektrodo stabilumui bei aktyvumui. Atsižvelgiant į tai, šio darbo tąsa galėtų būti fundamentiniai tyrimai, siekiant detalai išsiaiškinti Co–P katalizatoriaus formavimosi ant Se-WO<sub>3</sub> dangos mechanizmą ir jo struktūros įtaką elektrodo fotoelektrocheminiam aktyvumui veikiant polichromatinei spinduliuotei. Taip pat būtų tikslinga įvertinti anodinės vandens oksidacijos metu deguonies išsiskyrimo greitį.

## IŠVADOS

1. Įvertinus  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  iškaitinimo temperatūros įtaką Cr(VI) jonų fotokatalizinės redukcijos greičiui nustatyta, kad didžiausias fotokatalizinis aktyvumas ir adsorbcinė geba yra būdingi  $400\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje pagamintiems  $\text{TiO}_2$  bandiniams. Redukcijos greitis padidėja naudojant mišrius  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  katalizatorius, turinčius apie 15 % (masės)  $\text{WO}_3$ .
2. Ištirta volframo(VI)–peroksokompleksų elektrocheminė redukcija ant AISI 304 markės plieno ir nustatytos *n*-tipo  $\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  dangų sintezės optimalios sąlygos. Įrodyta, kad pagamintose Se- $\text{WO}_3$  dangose selenas įterpiamas  $\text{WSe}_2$  formoje ir jos yra fotoelektrochemiškai aktyvesnės už gryno  $\text{WO}_3$  dangas.
3. Ištyrus  $\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  dangų ant plieno fotoelektrocheminį aktyvumą  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vandeniniuose tirpaluose, turinčiuose įvairių organinių junginių priedų, nustatyta, kad metileno mėlis ir fenolis mažina, o alifatiniai alkoholiai (metanolis, etanolis, 2-propanolis, 1-butanolis) didina stebimąsias fotosroves.
4. Potenciometrinio metodu suformuotos  $\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  dangos ant elektrai laidaus stiklo ir nustatyta, kad didžiausias fotoelektrocheminis aktyvumas fosfatiname buferiniame tirpale yra būdingas  $400\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje iškaitintiems fotokatalizatoriams, kurių draustinės juostos plotis yra 2,45–2,5 eV.
5. Elektrocheminiai matavimai patvirtino, kad Co–P amorfinė danga ant platinos ir elektrai laidaus stiklo yra efektyvus vandens anodinės oksidacijos katalizatorius 1,0–1,4 V potencialų srityje.
6. Nustatyta, kad egzistuoja optimalus Co–P katalizatoriaus kiekis  $\text{WO}_3/\text{Co–P}$  ir Se- $\text{WO}_3/\text{Co–P}$  dangose, kuriam esant užfiksuotos didžiausios fotosrovių vertės, o maksimalus vandens fotokonversijos į elementus efektyvumas siekia 0,67 % suteikus 0,4 V potencialą.
7. Palyginus  $\text{WO}_3/\text{Co–P}$  ir Se- $\text{WO}_3/\text{Co–P}$  dangų fotoelektrocheminę elgseną įvairiuose tirpaluose ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl, fosfatinis buferis) nustatyta, kad didžiausias aktyvumas vandens oksidacijos reakcijoje yra būdingas Se- $\text{WO}_3/\text{Co–P}$  dangoms ant elektrai laidaus stiklo naudojant fosfatinį buferinį tirpalą.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Ohtani, B., Photocatalysis by Inorganic Solid Materials: Revisiting Its Definition, Concepts, and Experimental Procedures. *Advances in Inorganic Chemistry, Vol 63: Inorganic Photochemistry*, 2011, **63**, p. 395-430.
2. Herrmann, J. M., Photocatalysis Fundamentals Revisited to Avoid Several Misconceptions. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, **99**(3-4), p. 461-468.
3. Herrmann, J. M., Fundamentals and Misconceptions in Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2010, **216**(2-3), p. 85-93.
4. ASTM international. *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*. G173. 2003.
5. Brezonik, P. L., *Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems*. 1994, Boca Raton: Lewis.
6. Bard, A. J.; Stratmann, M.; Stuart, L., Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry. *Encyclopedia of electrochemistry*, 2002.
7. Arutiunan, V. M., *Fotokatalitiškoje Preobrazovanije Solnečnoj Energii*. 1985, Novosibirsk.
8. Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C., Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A review. *Water Research*, 2010, **44**(10), p. 2997-3027.
9. Chen, J. W., Connecting the Quenched and Unquenched Worlds via the Large N<sub>c</sub> World. *Physics Letters B*, 2002, **543**(3-4), p. 183-188.
10. Khalil, L. B.; Mourad, W. E.; Rophael, M. W., Photocatalytic Reduction of Environmental Pollutant Cr(VI) over Some Semiconductors under UV/visible Light Illumination. *Applied Catalysis B-Environmental*, 1998, **17**(3), p. 267-273.
11. Wang, S. L.; Chen, C. C.; Tzou, Y. M.; Hsu, C. L.; Chen, J. H.; Lin, C. F., A Mechanism Study of Light-Induced Cr(VI) Reduction in an Acidic Solution. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(1), p. 223-228.
12. Das, D. P.; Parida, K.; De, B. R., Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution over Titania Pillared Zirconium Phosphate and Titanium Phosphate under Solar Radiation. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2006, **245**(1-2), p. 217-224.
13. Wei, T. Y.; Wang, Y. Y.; Wan, C. C., Photocatalytic Oxidation of Phenol in the Presence of Hydrogen-Peroxide and Titanium-Dioxide Powders. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 1990, **55**(1), p. 115-126.
14. Wei, T. Y.; Wan, C. C., Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Phenol on TiO<sub>2</sub> Surface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 1992, **69**(2), p. 241-249.
15. Abdullah, M.; Low, G. K. C.; Matthews, R. W., Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic-Carbon over Illuminated Titanium Dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**(17), p. 6820-6825.
16. Zhu, X. D.; Nanny, M. A.; Butler, E. C., Effect of Inorganic Anions on the Titanium Dioxide-Based Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2007, **185**(2-3), p. 289-294.
17. Yuan, R.; Zhou, B.; Hua, D.; Shi, C., Enhanced Photocatalytic Degradation of Humic Acids using Al and Fe co-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes under UV/ozonation for Drinking Water Purification. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**(0), p. 527-538.
18. Wang, L. M.; Wang, N.; Zhu, L. H.; Yu, H. W.; Tang, H. Q., Photocatalytic Reduction of Cr(VI) over Different TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and the Effects of Dissolved Organic Species. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(1), p. 93-99.

19. Yang, L. X.; Xiao, Y.; Liu, S. H.; Li, Y.; Cai, Q. Y.; Luo, S. L.; Zeng, G. M., Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on WO<sub>3</sub> Doped Long TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in the Presence of Citric Acid. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, **94**(1-2), p. 142-149.
20. Yang, J. K.; Lee, S. M.; Siboni, M. S., Effect of Different Types of Organic Compounds on the Photocatalytic Reduction of Cr(VI). *Environmental Technology*, 2012, **33**(17), p. 2027-2032.
21. Zhang, X.; Song, L.; Zeng, X. L.; Li, M. Y., Effects of Electron Donors on the TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Reduction of Heavy Metal Ions under Visible Light. *Advances in Intelligent Systems*, 2012, **138**, p. 327-333.
22. Malato, S.; Fernandez-Ibanez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W., Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends. *Catalysis Today*, 2009, **147**(1), p. 1-59.
23. Chong, M. N.; Lei, S. M.; Jin, B.; Saint, C.; Chow, C. W. K., Optimisation of an Annular Photoreactor Process for Degradation of Congo Red Using a Newly Synthesized Titania Impregnated Kaolinite Nano-Photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, 2009, **67**(3), p. 355-363.
24. Shirayama, H.; Tohezo, Y.; Taguchi, S., Photodegradation of Chlorinated Hydrocarbons in the Presence and Absence of Dissolved Oxygen in Water. *Water Research*, 2001, **35**(8), p. 1941-1950.
25. Coronado, J. M.; Fernando Fresno, F.; Hernández-Alonso, M. D.; Portela, R., *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*. 2013, London: Springer-Verlag.
26. Saadoun, L.; Ayllon, J. A.; Jimenez-Becerril, J.; Peral, J.; Domenech, X.; Rodriguez-Clemente, R., 1,2-diolates of Titanium as Suitable Precursors for the Preparation of Photoactive High Surface Titania. *Applied Catalysis B-Environmental*, 1999, **21**(4), p. 269-277.
27. Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T., Effect of Crystallinity of TiO<sub>2</sub> on Its Photocatalytic Action. *Chemical Physics Letters*, 1991, **187**(1-2), p. 73-76.
28. Zhang, Z. B.; Wang, C. C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y., Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**(52), p. 10871-10878.
29. Friedmann, D.; Mendive, C.; Bahnemann, D., TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, **99**(3-4), p. 398-406.
30. Grassian, V. H., When Size Really Matters: Size-Dependent Properties and Surface Chemistry of Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Gas and Liquid Phase Environments. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(47), p. 18303-18313.
31. Smith, A. M.; Nie, S. M., Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Accounts of Chemical Research*, 2010, **43**(2), p. 190-200.
32. Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 2005, **44**(12), p. 8269-8285.
33. Herrmann, J. M.; Duchamp, C.; Karkmaz, M.; Hoai, B. T.; Lachheb, H.; Puzenat, E.; Guillard, C., Environmental Green Chemistry as Defined by Photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **146**(3), p. 624-629.
34. Herrmann, J. M.; Lacroix, M., Environmental Photocatalysis in Action for Green Chemistry. *Kinetics and Catalysis*, 2010, **51**(6), p. 793-800.
35. Fujishima, A.; Zhang, X. T., Titanium Dioxide Photocatalysis: Present Situation and Future Approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, **9**(5-6), p. 750-760.

36. Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A., Heterogeneous Photocatalysis: From Water Photolysis to Applications in Environmental Cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**(14), p. 2664-2672.
37. Robert, D.; Malato, S., Solar Photocatalysis: a Clean Process for Water Detoxification. *Science of the Total Environment*, 2002, **291**(1-3), p. 85-97.
38. Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 1972, **238**, p. 37-38.
39. Minggu, L. J.; Daud, W. R. W.; Kassim, M. B., An Overview of Photocells and Photoreactors for Photoelectrochemical Water Splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(11), p. 5233-5244.
40. Skučas, V., *Elektrochemija*. Enciklopedinis žinynas. 2004, Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla.
41. Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S., Solar Water Splitting Cells. *Chemical Reviews*, 2010, **110**(11), p. 6446-6473.
42. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 85th ed. 2005, Boca Raton, Florida: CRC press.
43. Lassner, E.; Schubert, W. D.; Luderitz, E.; Wolf, H. U., Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007, Wiley InterScience.
44. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M., *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th ed. 1999: John Wiley & Sons.
45. Hepel, M.; Luo, J., Photoelectrochemical Mineralization of Textile Diazo Dye Pollutants Using Nanocrystalline WO<sub>3</sub> electrodes. *Electrochimica Acta*, 2001, **47**(5), p. 729-740.
46. Luo, J.; Hepel, M., Photoelectrochemical Degradation of Naphthol Blue Black Diazo Dye on WO<sub>3</sub> film electrode. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**(19), p. 2913-2922.
47. Hepel, M.; Hazelton, S., Photoelectrocatalytic Degradation of Diazo Dyes on Nanostructured WO<sub>3</sub> electrodes. *Electrochimica Acta*, 2005, **50**(25-26), p. 5278-5291.
48. Habazaki, H.; Hayashi, Y.; Konno, H., Characterization of Electrodeposited WO<sub>3</sub> films and its Application to Electrochemical Wastewater Treatment. *Electrochimica Acta*, 2002, **47**(26), p. 4181-4188.
49. Azens, A.; Kitenbergs, M.; Kandars, U., Evaporation of Tungsten Oxides - a Mass-Spectrometric Study of the Vapor Contents. *Vacuum*, 1995, **46**(7), p. 745-747.
50. Granqvist, C. G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. 1995, Amsterdam: Elsevier.
51. Zhang, J. G.; Tracy, C. E.; Benson, D. K.; Deb, S. K., The Influence of Microstructure on the Electrochromic Properties of Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> Thin-Films: part 1. Ion Diffusion and Electrochromic Properties. *Journal of Materials Research*, 1993, **8**(10), p. 2649-2656.
52. Badilescu, S.; Ashrit, P. V.; Minhha, N.; Bader, G.; Girouard, F. E.; Truong, V. V., Study of Lithium Intercalation into Tungsten-Oxide Films Prepared by Different Methods. *Thin Solid Films*, 1994, **250**(1-2), p. 47-52.
53. Shiyonovskaya, I.; Hepel, M., Isotopic Effects in Cation-Injected Electrochromic Films. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145**(3), p. 1023-1028.
54. Agnihotry, S. A.; Ramchandran, R. R.; Chandra, S., Pre-Existence of H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> in E-Beam Deposited WO<sub>3</sub> Films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, **36**(3), p. 289-294.
55. Bohnke, O.; Frand, G.; Fromm, M.; Weber, J.; Greim, O., Depth Profiling of W, O and H in Tungsten Trioxide Thin Films Using RBS and ERDA Techniques. *Applied Surface Science*, 1996, **93**(1), p. 45-52.



56. Senthilkumar, R.; Ravi, G.; Sanjeeviraja, C.; Arivanandan, M.; Hayakawa, Y., Room Temperature Ethanol Sensing Property of Cubic Nanostructure Tungsten Oxide (WO<sub>3</sub>). *Solid State Physics, Vol 57*, 2013, **1512**, p. 648-649.
57. Hieu, N. V.; Vuong, H. V.; Duy, N. V.; Hoa, N. D., A Morphological Control of Tungsten Oxide Nanowires by Thermal Evaporation Method for sub-ppm NO<sub>2</sub> gas Sensor Application. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2012, **171**, p. 760-768.
58. Meng, D.; Yamazaki, T.; Shen, Y. B.; Liu, Z. F.; Kikuta, T., Preparation of WO<sub>3</sub> Nanoparticles and Application to NO<sub>2</sub> sensor. *Applied Surface Science*, 2009, **256**(4), p. 1050-1053.
59. Siciliano, T.; Tepore, A.; Micocci, G.; Serra, A.; Manno, D.; Filippo, E., WO<sub>3</sub> gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2008, **133**(1), p. 321-326.
60. Choobtashani, M.; Akhavan, O., Visible Light-Induced Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide by Tungsten Oxide Thin Films. *Applied Surface Science*, 2013, **276**, p. 628-634.
61. Meda, L.; Dangerfield, A. M.; Jones, M. C.; White, C. M.; Navulla, A., Electrochemical Properties of Tungsten Oxide Nanowires Compared to Bulk Particles. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, **51**(11).
62. Boulmani, R.; Bendahan, M.; Lambert-Mauriat, C.; Gillet, M.; Aguir, K., Correlation Between RF-sputtering parameters and WO<sub>3</sub> Sensor Response Towards Ozone. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2007, **125**(2), p. 622-627.
63. Lai, C. W.; Sreekantan, S.; Pei San, E.; Krengvirat, W., Preparation and Photoelectrochemical Characterization of WO<sub>3</sub>-loaded TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays via Radio Frequency Sputtering. *Electrochimica Acta*, 2012, **77**, p. 128-136.
64. Lemire, C.; Lollman, D. B. B.; Al Mohammad, A.; Gillet, E.; Aguir, K., Reactive RF Magnetron Sputtering Deposition of WO<sub>3</sub> Thin Films. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2002, **84**(1), p. 43-48.
65. Vidyarthi, V. S.; Hofmann, M.; Sayan, A.; Sliozberg, K.; Konig, D.; Beranek, R.; Schuhmann, W.; Ludwig, A., Enhanced Photoelectrochemical Properties of WO<sub>3</sub> Thin Films Fabricated by Reactive Magnetron Sputtering. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(8), p. 4724-4731.
66. Davazoglou, D.; Donnadiou, A., Optical Oscillator-Strengths and Quantum-Mechanics Matrix-Elements of WO<sub>3</sub> Polycrystalline Thin-Films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **169**(1-2), p. 64-71.
67. Davazoglou, D.; Moutsakis, A.; Valamontes, V.; Psycharis, V.; Tsamakidis, D., Tungsten Oxide Thin Films Chemically Vapor Deposited at Low Pressure by W(CO)<sub>6</sub> Pyrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**(2), p. 595-599.
68. Davazoglou, D.; Georgouleas, K., Low Pressure Chemically Vapor Deposited WO<sub>3</sub> Thin Films for Integrated Gas Sensor Applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145**(4), p. 1346-1350.
69. Gesheva, K. A.; Gogova, D. S., CVD-Technology of Transition Metal Oxides and Their Impact on Solar Energy Utilization. *Journal De Physique IV*, 1993, **3**(C3), p. 475-483.
70. Gogova, D. S.; Gesheva, K. A.; Stoyanov, G. I., Optimization of the Postdeposition Oxidation of CVD-W Films for Preparation of WO<sub>3</sub> as an Electrochromic Material. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII*, 1994, **2255**, p. 332-339.
71. Maruyama, T.; Arai, S., Electrochromic Properties of Tungsten Trioxide Thin-Films Prepared by Chemical Vapor Deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, **141**(4), p. 1021-1024.

72. Riaz, U., Low-Temperature Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten Oxide Thin Films. *Thin Solid Films*, 1993, **235**(1-2), p. 15-16.
73. Maruyama, T.; Kanagawa, T., Electrochromic Properties of Tungsten Trioxide Thin Films Prepared by Photochemical Vapor Deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, **141**(9), p. 2435-2438.
74. Arakaki, J.; Reyes, R.; Horn, M.; Estrada, W., Electrochromism in NiO<sub>x</sub> and WO<sub>x</sub> Obtained by Spray-Pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, **37**(1), p. 33-41.
75. Kikuchi, E.; Iida, K.; Fujishima, A.; Itoh, K., Photochromism and Photoelectrochemistry of Amorphous and Polycrystalline WO<sub>3</sub> Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1993, **351**(1-2), p. 105-114.
76. Patil, P. S.; Patil, P. R., Photoelectrochemical Characterization of Sprayed Tungsten Oxide Thin Films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1994, **33**(3), p. 293-300.
77. Bertus, L.M.; Duta, A., Synthesis of WO<sub>3</sub> Thin Films by Surfactant Mediated Spray Pyrolysis. *Ceramics International*, 2012, **38**(4), p. 2873-2882.
78. Sun, Y.; Murphy, C. J.; Reyes-Gil, K. R.; Reyes-Garcia, E. A.; Thornton, J. M.; Morris, N. A.; Raftery, D., Photoelectrochemical and Structural Characterization of Carbon-doped WO<sub>3</sub> Films Prepared via Spray Pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(20), p. 8476-8484.
79. Arutanti, O.; Ogi, T.; Nandiyanto, A. B. D.; Iskandar, F.; Okuyama, K., Controllable Crystallite and Particle Sizes of WO<sub>3</sub> Particles Prepared by a Spray Pyrolysis Method and Their Photocatalytic Activity. *Aiche Journal*, 2014, **60**(1), p. 41-49.
80. Nandiyanto, A. B. D.; Arutanti, O.; Ogi, T.; Iskandar, F.; Kim, T.O.; Okuyama, K., Synthesis of Spherical Macroporous WO<sub>3</sub> Particles and their High Photocatalytic Performance. *Chemical Engineering Science*, 2013, **101**, p. 523-532.
81. Arutanti, O.; Nandiyanto, A. B. D.; Ogi, T.; Iskandar, F.; Kim, T. O.; Okuyama, K., Synthesis of Composite WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Flame-Assisted Spray Pyrolysis and their Photocatalytic Activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014(591), p. 121-126.
82. Yang, J. K.; Zhang, X. T.; Liu, H.; Wang, C. H.; Liu, S. P.; Sun, P. P.; Wang, L. L.; Liu, Y. C., Heterostructured TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Porous Microspheres: Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties. *Catalysis Today*, 2013, **201**, p. 195-202.
83. Badilescu, S.; Minhha, N.; Bader, G.; Ashrit, P. V.; Girouard, F. E.; Truong, V. V., Structure and Infrared-Spectra of Sol-Gel Derived Tungsten-Oxide Thin-Films. *Journal of Molecular Structure*, 1993, **297**, p. 393-400.
84. Nonaka, K.; Takase, A.; Miyakawa, K., Raman-Spectra of Sol Gel-Derived Tungsten-Oxides. *Journal of Materials Science Letters*, 1993, **12**(5), p. 274-277.
85. Pyper, O.; Schollhorn, R.; Donkers, J. J. T. M.; Krings, L. H. M., Nanocrystalline Structure of WO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by the Sol-Gel Technique. *Materials Research Bulletin*, 1998, **33**(7), p. 1095-1101.
86. Armelao, L.; Bertinello, R.; Granozzi, G.; Depaoli, G.; Tondello, E.; Battaglin, G., High Purity WO<sub>3</sub> Sol-Gel Coatings - Synthesis and Characterization. *Journal of Materials Chemistry*, 1994, **4**(3), p. 407-411.
87. Nanba, T.; Takahashi, T.; Takada, J.; Osaka, A.; Miura, Y.; Yasui, I.; Kishimoto, A.; Kudo, T., Characterization of Amorphous Tungsten Trioxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering Method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **178**, p. 233-237.
88. Nishide, T.; Mizukami, F., Orientated Crystal Formation in a Tungsten Oxide Film Prepared by a Sol-Gel Process on an Amorphous Quartz Glass Substrate. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, **15**(13), p. 1149-1151.

89. Naseri, N.; Yousefzadeh, S.; Daryaei, E.; Moshfegh, A. Z., Photoresponse and H<sub>2</sub> Production of Topographically Controlled PEG Assisted Sol-Gel WO<sub>3</sub> Nanocrystalline Thin Films. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(21), p. 13461-13472.
90. Liu, K. I.; Hsueh, Y. C.; Su, C. Y.; Perng, T. P., Photoelectrochemical Application of Mesoporous TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Nanohoneycomb Prepared by Sol-Gel Method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(19), p. 7750-7755.
91. Ramos-Delgado, N. A.; Gracia-Pinilla, M. A.; Maya-Trevi, L.; Hinojosa-Reyes, L.; Guzman-Mar, J. L.; Hernández-Ramírez, A., Solar Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> modified with WO<sub>3</sub> on the Degradation of an Organophosphorous Pesticide. *Journal of Hazardous Materials*, 2013(263P), p. 36-44.
92. Ismail, M.; Bousselmi, L.; Zahraa, O., Photocatalytic Behavior of WO<sub>3</sub>-loaded TiO<sub>2</sub> Systems in the Oxidation of Salicylic Acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2011, **222**(2-3), p. 314-322.
93. Ramos-Delgado, N. A.; Hinojosa-Reyes, L.; Guzman-Mar, I. L.; Gracia-Pinilla, M. A.; Hernandez-Ramirez, A., Synthesis by Sol-Gel of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for Solar Photocatalytic Degradation of Malathion Pesticide. *Catalysis Today*, 2013, **209**, p. 35-40.
94. Hosseini, S.; Eftekhari, E.; Soltani, S. M.; Babadi, F. E.; Minggu, L. J.; Ismail, M. H. S., Synthesis, Characterization and Performance Evaluation of Three-Layered Photoanodes by Introducing a Blend of WO<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Dye Degradation. *Applied Surface Science*, 2014, **289**(0), p. 53-61.
95. Kwong, W. L.; Qiu, H.; Nakaruk, A.; Koshy, P.; Sorrell, C. C., Photoelectrochemical Properties of WO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Electrodeposition. *10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium*, 2013, **34**, p. 617-626.
96. Yang, B.; Li, H.; Blackford, M.; Luca, V., Novel Low Density Mesoporous WO<sub>3</sub> Films Prepared by Electrodeposition. *Current Applied Physics*, 2006, **6**(3), p. 436-439.
97. Kwong, W. L.; Savvides, N.; Sorrell, C. C., Electrodeposited Nanostructured WO<sub>3</sub> Thin Films for Photoelectrochemical Applications. *Electrochimica Acta*, 2012, **75**, p. 371-380.
98. Meulenkamp, E. A.; de Groot, R. J. J.; de Vries, J. M. L., Electrodeposited WO<sub>3</sub>Thin Films. *Electrochemical Synthesis and Modification of Materials*, 1997, **451**, p. 321-326.
99. Meulenkamp, E. A., Mechanism of WO<sub>3</sub> Electrodeposition from Peroxy-Tungstate Solution. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**(5), p. 1664-1671.
100. Pan, B. H.; Lee, J. Y., Electrochromism of Electrochemically Codeposited Composites of Phosphomolybdic Acid and Tungsten Trioxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, **143**(9), p. 2784-2789.
101. Shen, P.; Tseung, A. C. C., Determination of the Potential Limits for WO<sub>3</sub> Coloration. *Journal of Materials Chemistry*, 1994, **4**(8), p. 1289-1291.
102. Shen, P. K.; Chen, K. Y.; Tseung, A. C. C., Electrochromism of Electrodeposited Tungsten Trioxide Films: part 1. Electrochemical Characterization. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, **141**(7), p. 1758-1762.
103. Shen, P. K.; Tseung, A. C. C., Anodic Oxidation of Methanol on Pt/WO<sub>3</sub> in Acidic Media. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, **141**(11), p. 3082-3090.
104. Yao, J. N.; Chen, P.; Fujishima, A., Electrochromic Behavior of Electrodeposited Tungsten Oxide Thin Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, **406**(1-2), p. 223-226.
105. Watcharenwong, A.; Chanmanee, W.; de Tacconi, N. R.; Chenthamarakshan, C. R.; Kajitvichyanukul, P.; Rajeshwar, K., Anodic Growth of Nanoporous WO<sub>3</sub> films: Morphology, Photoelectrochemical Response and Photocatalytic Activity for Methylene Blue and Hexavalent Chrome Conversion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, **612**(1), p. 112-120.

106. Zheng, Q.; Lee, C., Visible Light Photoelectrocatalytic Degradation of Methyl Orange Using Anodized Nanoporous WO<sub>3</sub>, *Electrochimica Acta*, 2014, **115**(0), p. 140-145.
107. Gratzel, M., *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*. 1989, Boca Raton.
108. Yuan, J.; Chen, M. X.; Shi, J. W.; Shangguan, W. F., Preparations and Photocatalytic Hydrogen Evolution of N-doped TiO<sub>2</sub> from Urea and Titanium Tetrachloride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, **31**(10), p. 1326-1331.
109. Shaban, Y. A.; Khan, S. U. M., Visible Light Active Carbon Modified n-TiO<sub>2</sub> for Efficient Hydrogen Production by Photoelectrochemical Splitting of Water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(4), p. 1118-1126.
110. Sreethawong, T.; Laehsalee, S.; Chavadej, S., Use of Pt/N-doped Mesoporous-Assembled Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic H<sub>2</sub> Production Under Visible Light Irradiation. *Catalysis Communications*, 2009, **10**(5), p. 538-543.
111. Sreethawong, T.; Laehsalee, S.; Chavadej, S., Comparative Investigation of Mesoporous and Non-mesoporous Assembled TiO<sub>2</sub> Nanocrystals for Photocatalytic H<sub>2</sub> Production over N-doped TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(21), p. 5947-5957.
112. Reddy, K. M.; Baruwati, B.; Jayalakshmi, M.; Rao, M. M.; Manorama, S. V., S-, N- and C-doped Titanium Dioxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Redox Charge Transfer study. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**(11), p. 3352-3358.
113. Likodimos, V.; Han, C.; Pelaez, M.; Kontos, A. G.; Liu, G. L.; Zhu, D. W.; Liao, S. J.; de la Cruz, A. A.; O'Shea, K.; Dunlop, P. S. M.; Byrne, J. A.; Dionysiou, D. D.; Falaras, P., Anion-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocatalysts for Water Purification under Visible Light. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(39), p. 13957-13964.
114. Wang, H.; Lewis, J. P., Second Generation Photocatalytic Materials: Anion-doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2006, **18**(2), p. 421-434.
115. Jin, S.; Shiraishi, F., Photocatalytic Activities Enhanced for Decompositions of Organic Compounds over Metal-photodepositing Titanium Dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 2004, **97**(2-3), p. 203-211.
116. Sakthivel, S.; Shankar, M. V.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Bahnemann, D. W.; Murugesan, V., Enhancement of Photocatalytic Activity by Metal Deposition: Characterisation and Photonic Efficiency of Pt, Au and Pd Deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst. *Water Research*, 2004, **38**(13), p. 3001-3008.
117. Paluselli, D.; Marsen, B.; Miller, E.L.; Rocheleau, R.E., Nitrogen Doping of Reactively Sputtered Tungsten Oxide Films. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, **8**(11), p. G301-G303.
118. Cole, B.; Marsen, B.; Miller, E.; Yan, Y. F.; To, B.; Jones, K.; Al-Jassim, M., Evaluation of Nitrogen Doping of Tungsten Oxide for Photoelectrochemical Water Splitting. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(13), p. 5213-5220.
119. Takeuchi, M.; Shimizu, Y.; Yamagawa, H.; Nakamuro, T.; Anpo, M., Preparation of the Visible Light Responsive N<sup>3-</sup>-doped WO<sub>3</sub> Photocatalyst by a Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, **110**, p. 1-5.
120. Tang, J.W.; Wang, D. F.; Zou, Z. G.; Ye, J. H., Modification of Photophysical Properties of WO<sub>3</sub> by Doping Different Metals. *Functionally Graded Materials VII*, 2003, **423-4**, p. 163-166.
121. Hameed, A.; Gondal, M. A.; Yamani, Z. H., Effect of Transition Metal Doping on Photocatalytic Activity of WO<sub>3</sub> for Water Splitting under Laser Illumination: Role of 3d orbitals. *Catalysis Communications*, 2004, **5**(11), p. 715-719.
122. Radecka, M.; Sobas, P.; Wimbicka, M.; Rekas, M., Photoelectrochemical Properties of Undoped and Ti-doped WO<sub>3</sub>. *Physica B-Condensed Matter*, 2005, **364**(1-4), p. 85-92.

123. Cheng, X. F.; Leng, W. H.; Liu, D. P.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N., Enhanced Photoelectrocatalytic Performance of Zn-doped WO<sub>3</sub> Photocatalysts for Nitrite Ions Degradation under Visible Light. *Chemosphere*, 2007, **68**(10), p. 1976-1984.
124. Sun, S. M.; Wang, W. Z.; Zeng, S. Z.; Shang, M.; Zhang, L., Preparation of Ordered Mesoporous Ag/WO<sub>3</sub> and its Highly Efficient Degradation of Acetaldehyde under Visible Light Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1-3), p. 427-433.
125. Ng, K. H.; Minggu, L. J.; Kassim, M. B., Gallium-doped Tungsten Trioxide Thin Film Photoelectrodes for Photoelectrochemical Water Splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(22), p. 9585-9591.
126. Yang, H. H.; Guo, L. J.; Yan, W.; Liu, H. T., A Novel Composite Photocatalyst for Water Splitting Hydrogen Production. *Journal of Power Sources*, 2006, **159**(2), p. 1305-1309.
127. Tian, J. T.; Chen, L. J.; Yin, Y. S.; Wang, X.; Dai, J. H.; Zhu, Z. B.; Liu, X. Y.; Wu, P. W., Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/ZnO nano Composite Film: Preparation, Characterization, and Photodegradation Activity of Methyl Orange. *Surface & Coatings Technology*, 2009, **204**(1-2), p. 205-214.
128. Yu, C. L.; Yang, K.; Shu, Q.; Yu, J. C.; Cao, F. F.; Li, X., Preparation of WO<sub>3</sub>/ZnO Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, **32**(4), p. 555-565.
129. Ghorai, T. K.; Pramanik, S.; Pramanik, P., Synthesis and Photocatalytic Oxidation of Different Organic Dyes by Using Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Solid Solution and Visible Light. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(22), p. 9026-9031.
130. Wang, F.; Chen, X. J.; Hu, X. L.; Wong, K. S.; Yu, J. C., WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Microstructures for Enhanced Photocatalytic Oxidation. *Separation and Purification Technology*, 2012, **91**, p. 67-72.
131. Yang, J.; Dai, J.; Li, J. T., Visible Light Induced Photocatalytic Reduction of Cr(VI) with Coupled Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst and the Synergistic Bisphenol A Oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(4), p. 2435-2447.
132. Georgieva, J.; Valova, E.; Armyanov, S.; Philippidis, N.; Poullos, I.; Sotiropoulos, S., Bi-component Semiconductor Oxide Photoanodes for the Photoelectrocatalytic Oxidation of Organic Solutes and Vapours: A Short Review with Emphasis to TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> photoanodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **211**, p. 30-46.
133. Ulgen, A.; Hoelderich, W. F., Conversion of Glycerol to Acrolein in the Presence of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A-General*, 2011, **400**(1-2), p. 34-38.
134. Yang, X. L.; Dai, W. L.; Guo, C. W.; Chen, H.; Cao, Y.; Li, H. X.; He, H. Y.; Fan, K. N., Synthesis of Novel Core-shell Structured WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Spheroids and its Application in the Catalytic Oxidation of Cyclopentene to Glutaraldehyde by Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 2005, **234**(2), p. 438-450.
135. Sajjad, A. K. L.; Shamaila, S.; Tian, B. Z.; Chen, F.; Zhang, J. L., Comparative Studies of Operational Parameters of Degradation of Azo Dyes in Visible Light by Highly Efficient WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **177**(1-3), p. 781-791.
136. Zuo, G. M.; Cheng, Z. X.; Chen, H.; Li, G. W.; Miao, T., Study on Photocatalytic Degradation of Several Volatile Organic Compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **128**(2-3), p. 158-163.
137. Yang, H.; Zhang, D.; Wang, L., Synthesis and Characterization of Tungsten Oxide Doped Titania Nanocrystallites. *Materials Letters*, 2002, **57**(3), p. 674-678.
138. Somasundaram, S.; Chenthamarakshan, C. R.; de Tacconi, N. R.; Basit, N. A.; Rajeshwar, K., Composite WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Films: Pulsed Electrodeposition from a Mixed

- Bath versus Sequential Deposition from Twin Baths. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**(4), p. 539-543.
139. Georgieva, J.; Armyanov, S.; Valova, E.; Poullos, I.; Sotiropoulos, S., Enhanced Photocatalytic Activity of Electrosynthesised Tungsten Trioxide-Titanium Dioxide Bilayer Coatings under Ultraviolet and Visible Light Illumination. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(3), p. 365-370.
  140. de Tacconi, N. R.; Chenthamarakshan, C. R.; Rajeshwar, K.; Pauporte, T.; Lincot, D., Pulsed Electrodeposition of WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Composite Films. *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**(3), p. 220-224.
  141. Chen, S. F.; Chen, L.; Gao, S.; Cao, G.Y., The Preparation of Coupled WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst by Ball Milling. *Powder Technology*, 2005, **160**(3), p. 198-202.
  142. Do, Y. R.; Lee, W.; Dwight, K.; Wold, A., The Effect of WO<sub>3</sub> on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, **108**(1), p. 198-201.
  143. Pauporte, T.; Goux, A.; Kahn-Harari, A.; de Tacconi, N.; Chenthamarakshan, C. R.; Rajeshwar, K.; Lincot, D., Cathodic Electrodeposition of Mixed Oxide Thin Films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, **64**(9-10), p. 1737-1742.
  144. Valova, E.; Georgieva, J.; Armyanov, S.; Sotiropoulos, S.; Hubin, A.; Baert, K.; Raes, M., Morphology, Structure and Photo-electro-catalytic Activity of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Coatings Obtained by Pulsed Electrodeposition onto Stainless Steel. *Semiconductors, Metal Oxides, and Composites: Metallization and Electrodeposition of Thin Films and Nanostructures*, 2010, **25**(27), p. 13-24.
  145. Georgieva, J.; Armyanov, S.; Valova, E.; Tsacheva, T.; Poullos, I.; Sotiropoulos, S., Photoelectrochemical Behaviour of Electrodeposited Tungsten Trioxide and Electrosynthesised Titanium Dioxide Single Component and Bilayer Coatings on Stainless Steel Substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, **585**(1), p. 35-43.
  146. Liu, Y.; Xie, C. S.; Li, J.; Zou, T.; Zeng, D. W., New Insights into the Relationship Between Photocatalytic Activity and Photocurrent of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Nanocomposite. *Applied Catalysis A-General*, 2012, **433**, p. 81-87.
  147. Kanan, M. W.; Nocera, D. G., In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co<sup>2+</sup>. *Science*, 2008, **321**(5892), p. 1072-1075.
  148. Bediako, D. K.; Costentin, C.; Jones, E. C.; Nocera, D. G.; Saveant, J. M., Proton-Electron Transport and Transfer in Electrocatalytic Films. Application to a Cobalt-Based O<sub>2</sub> Evolution Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(28), p. 10492-10502.
  149. Kanan, M. W.; Yano, J.; Surendranath, Y.; Dinca, M.; Yachandra, V. K.; Nocera, D. G., Structure and Valency of a Cobalt-Phosphate Water Oxidation Catalyst Determined by in Situ X-ray Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(39), p. 13692-13701.
  150. Surendranath, Y.; Dinca, M.; Nocera, D. G., Electrolyte-Dependent Electrosynthesis and Activity of Cobalt-Based Water Oxidation Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(7), p. 2615-2620.
  151. Surendranath, Y.; Kanan, M. W.; Nocera, D. G., Mechanistic Studies of the Oxygen Evolution Reaction by a Cobalt-Phosphate Catalyst at Neutral pH. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(46), p. 16501-16509.
  152. Surendranath, Y.; Lutterman, D. A.; Liu, Y.; Nocera, D. G., Nucleation, Growth, and Repair of a Cobalt-Based Oxygen Evolving Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(14), p. 6326-6336.

153. Khnayzer, R. S.; Mara, M. W.; Huang, J.; Shelby, M. L.; Chen, L. X.; Castellano, F. N., Structure and Activity of Photochemically Deposited "CoPi" Oxygen Evolving Catalyst on Titania. *ACS Catalysis*, 2012, **2**(10), p. 2150-2160.
154. Steinmiller, E. M. P.; Choi, K. S., Photochemical Deposition of Cobalt-Based Oxygen Evolving Catalyst on a Semiconductor Photoanode for Solar Oxygen Production. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, **106**(49), p. 20633-20636.
155. Seabold, J. A.; Choi, K. S., Effect of a Cobalt-Based Oxygen Evolution Catalyst on the Stability and the Selectivity of Photo-Oxidation Reactions of a WO<sub>3</sub> Photoanode. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(5), p. 1105-1112.
156. Liu, Q.; Chen, Q. P.; Bai, J.; Li, J. Y.; Li, J. H.; Zhou, B. X., Enhanced Photoelectrocatalytic Performance of nanoporous WO<sub>3</sub> Photoanode by Modification of Cobalt-Phosphate (Co-Pi) Catalyst. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, **18**(1), p. 157-161.
157. McAlpin, J. G.; Stich, T. A.; Ohlin, C. A.; Surendranath, Y.; Nocera, D. G.; Casey, W. H.; Britt, R. D., Electronic Structure Description of a [Co(III)<sub>3</sub>Co(IV)O<sub>4</sub>] Cluster: A Model for the Paramagnetic Intermediate in Cobalt-Catalyzed Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(39), p. 15444-15452.
158. Kanan, M. W.; Surendranath, Y.; Nocera, D. G., Cobalt-Phosphate Oxygen-Evolving Compound. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(1), p. 109-114.
159. Augustynski, J.; Solarska, R.; Hagemann, H.; Santato, C., Nanostructured Thin-Film Tungsten Trioxide Photoanodes for Solar Water and Sea-Water Splitting. *Solar Hydrogen and Nanotechnology*, 2006, **6340**, p. U140-U148.
160. Gratzel, M.; Oosawa, Y., Enhancement of Photocatalytic Oxygen Evolution in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions by Removal of Surface OH Groups. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, **24**, p. 1629-1630.
161. Venskus, A.; Valatka, E.; Ancutiene, I., WO<sub>3</sub> dangų ant nerūdijančio plieno sintezė elektrocheminiu metodu ir jų fotoelektrocheminis aktyvumas. *Cheminė technologija*, 2008, **2(48)**, p. 30-34.
162. Spurr, R. A.; Myers, H., Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer, *Analytical chemistry*, 1957, **29**.
163. Azaroff, L. V., *Elements of X-Ray Crystallography*. 1968, New York: McGraw-Hill.
164. Valatka, E., *Fenolio oksidacinė destrukcija: kinetika ir technologinės prielaidos mažiems kiekiams šalinti*. Daktaro disertacija. 2000, Kaunas: Kauno technologijos universitetas.
165. Valatka, E.; Kulėšius, Ž., TiO<sub>2</sub>-Mediated Photoelectrochemical Decoloration of Methylene Blue in the Presence of Peroxodisulfate. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, **37**(4), p. 415-420.
166. Lur'e, Y. Y., *Analytical Chemistry of Industrial Wastewater*. 1984: Khimiya, Moscow, USSR. 448 pp.
167. Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C., Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *Journal of Materials Science*, 2011, **46**(4), p. 855-874.
168. Winkler, J., *Titanium dioxide*. 2003, Hannover: Vincentz Network.
169. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 1997, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
170. Henrich, V.E.; Cox, P. A., *The Surface Science of Metal Oxides*. 1994: Cambridge University Press.
171. Ohtani, B.; Ogawa, Y.; Nishimoto, S., Photocatalytic Activity of Amorphous Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, **101**(19), p. 3746-3752.

172. Shao, D. D.; Wang, X. K.; Fan, Q. H., Photocatalytic Reduction of Cr(VI) to Cr(III) in Solution Containing ZnO or ZSM-5 Zeolite Using Oxalate as Model Organic Compound in Environment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **117**(1-2), p. 243-248.
173. Wang, N.; Zhu, L. H.; Deng, K. J.; She, Y. B.; Yu, Y. M.; Tang, H. Q., Visible Light Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on TiO<sub>2</sub> in situ Modified with Small Molecular Weight Organic Acids. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, **95**(3-4), p. 400-407.
174. Alam, M.; Montalvo, R. A., Titania-assisted Photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) in Aqueous Media: Kinetics and Mechanisms. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 1998, **29**(1), p. 95-104.
175. Hykaway, N.; Sears, W. M.; Morisaki, H.; Morrison, S. R., Current-doubling Reactions on Titanium Dioxide Photoanodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 1986, **90**(25), p. 6663-6667.
176. Petsi, T.; Panagiotou, G. D.; Bourikas, K.; Kordulis, C.; Voyiatzis, G. A.; Lycourghiotis, A., Interfacial Impregnation Chemistry in the Synthesis of Chromium Catalysts Supported on Titania. *Chemcatchem*, 2011, **3**(6), p. 1072-1082.
177. Sajjad, S.; Leghari, S. A. K.; Chen, F.; Zhang, J. L., Bismuth-Doped Ordered Mesoporous TiO<sub>2</sub>: Visible-Light Catalyst for Simultaneous Degradation of Phenol and Chromium. *Chemistry-A European Journal*, 2010, **16**(46), p. 13795-13804.
178. Szilagy, I. M.; Madarasz, J.; Hange, F.; Pokol, G., Online Evolved Gas Analyses (EGA by TG-FTIR and TG/DTA-MS) and Solid State (FTIR, XRD) Studies on Thermal Decomposition and Partial Reduction of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate. *Solid State Ionics*, 2004, **172**(1-4), p. 583-586.
179. Cremonesi, A.; Bersani, D.; Lottici, P. P.; Djaoued, Y.; Ashrit, P. V., WO<sub>3</sub> Thin Films by Sol-Gel for Electrochromic Applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **345**, p. 500-504.
180. Fait, M.; Lunk, H. J.; Feist, M.; Schneider, A.; Dann, J. N.; Frisk, T. A., Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate under Non-reducing Conditions - Characterization by Thermal Analysis, X-ray Diffraction and Spectroscopic Methods. *Thermochimica Acta*, 2008, **469**(1-2), p. 12-22.
181. Fait, M. J. G.; Lunk, H. J., Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate Traced by In Situ UV/Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(2), p. 213-216.
182. Madarasz, J.; Szilagy, I. M.; Hange, F.; Pokol, G., Comparative Evolved Gas Analyses (TG-FTIR, TG/DTA-MS) and solid state (FTIR, XRD) Studies on Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate (APT) in air. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, **72**(2), p. 197-201.
183. Marashi, M. S.; Khaki, J. V.; Zebarjad, S. M., Comparing Thermal and Mechanochemical Decomposition of Ammonium Paratungstate (APT). *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2012, **30**(1), p. 177-179.
184. Mohapatra, P.; Samantaray, S. K.; Parida, K., Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution over Sulphate Modified Titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2005, **170**(2), p. 189-194.
185. Rodenas, L. A. G.; Weisz, A. D.; Magaz, G. E.; Blesa, M. A., Effect of Light on the Electrokinetic Behavior of TiO<sub>2</sub> Particles in Contact with Cr(VI) Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **230**(1), p. 181-185.
186. Gaya, U. I.; Abdullah, A. H., Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 2008, **9**(1), p. 1-12.



187. Cabrera, R. Q.; Latimer, E. R.; Kafizas, A.; Blackman, C. S.; Carmalt, C. J.; Parkin, I. P., Photocatalytic Activity of Needle-like TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3-x</sub> Thin Films Prepared by Chemical Vapour Deposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, **239**(0), p. 60-64.
188. Gupta, A.; Ifeacho, P.; Schulz, C.; Wiggers, H., Synthesis of tailored WO<sub>3</sub> and WO<sub>x</sub> (2.9<x<3) Nanoparticles by Adjusting the Combustion Conditions in a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Premixed Flame Reactor. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, **33**(2), p. 1883-1890.
189. Dickman, M. H.; Pope, M. T., Peroxo and Superoxo Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten. *Chemical Reviews*, 1994, **94**(3), p. 569-584.
190. Hill, J. C.; Choi, K. S., Effect of Electrolytes on the Selectivity and Stability of n-type WO<sub>3</sub> Photoelectrodes for Use in Solar Water Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(14), p. 7612-7620.
191. Betova, I.; Bojinov, M.; Laitinen, T.; Makela, K.; Pohjanne, P.; Saario, T., The Transpassive Dissolution Mechanism of Highly Alloyed Stainless Steels I. Experimental Results and Modelling Procedure. *Corrosion Science*, 2002, **44**(12), p. 2675-2697.
192. Mickevičius, D., *Seleno, telūro ir jų junginių su metalais elektrolitinis nusodinimas*. 2003, Kaunas: Vytauto Didžiojo universiteto leidykla. 152.
193. Hughes, F. J.; Martin, D.S., Kinetics of the Oxidation of Selenious Acid by Hydrogen Peroxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 1955, **59**(5), p. 410-415.
194. Hyde, M. E.; Compton, R. G., A Review of the Analysis of Multiple Nucleation with Diffusion Controlled Growth. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, **549**, p. 1-12.
195. Arabatzis, I. M.; Stergiopoulos, T.; Bernard, M. C.; Labou, D.; Neophytides, S. G.; Falaras, P., Silver-Modified Titanium Dioxide Thin Films for Efficient Photodegradation of Methyl Orange. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2003, **42**(2), p. 187-201.
196. Chen, J.; Ollis, D. F.; Rulkens, W. H.; Bruning, H., Photocatalyzed Oxidation of Alcohols and Organochlorides in the Presence of Native TiO<sub>2</sub> and Metallized TiO<sub>2</sub> Suspensions. Part (I): Photocatalytic Activity and pH Influence. *Water Research*, 1999, **33**(3), p. 661-668.
197. Arana, I.; Dona-Rodriguez, J. M.; Rendon, E. T.; Cabo, C. G. I.; Gonzalez-Diaz, O.; Herrera-Melian, J. A.; Perez-Pena, J.; Colon, G.; Navio, J. A., TiO<sub>2</sub> Activation by Using Activated Carbon as a Support - Part II. Photoreactivity and FTIR Study. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2003, **44**(2), p. 153-160.
198. Hagfeldt, A.; Gratzel, M., Molecular Photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, 2000, **33**(5), p. 269-277.
199. Guettari, N.; Ouerfelli, J.; Bernede, J. C.; Khelil, A.; Pouzet, J.; Conan, A., Photoconductive WSe<sub>2</sub> Thin Films Obtained by Solid State Reaction in the Presence of a Thin Nickel Layer. *Materials Chemistry and Physics*, 1998, **52**(1), p. 83-88.
200. Colon, G.; Hidalgo, M. C.; Macias, M.; Navio, J. A.; Dona, J. M., Influence of Residual Carbon on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Samples for Phenol Oxidation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2003, **43**(2), p. 163-173.
201. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical reviews*, 1995, **95**(1), p. 69-96.
202. Rajeshwar, K.; McConnell, R.; Licht, S., *Solar Hydrogen Generation. Toward a Renewable Energy Future*, 2008, LLC: Springer Science+Business Media.
203. Kulėšius, Ž., *Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/anglis ir TiO<sub>2</sub>/plienas fotokatalizatorių sintezė, savybės ir taikymas organiniams junginiams oksiduoti*. Daktaro disertacija, 2008, KTU: Kaunas.

204. Jiang, D. L.; Zhao, H. J.; Zhang, S.Q.; John, R., Comparison of Photocatalytic Degradation Kinetic Characteristics of Different Organic Compounds at Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoporous Film Electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2006, **177**(2-3), p. 253-260.
205. Gnaser, H.; Savina, M. R.; Calaway, W. F.; Tripa, C. E.; Veryovkin, I. V.; Pellin, M. J., Photocatalytic Degradation of Methylene Blue on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Surface Mass Spectrometry of Reaction Intermediates. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, **245**(1-3), p. 61-67.
206. Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M., Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2001, **31**(2), p. 145-157.
207. Berlan, J.; Trabelsi, F.; Delmas, H.; Wilhelm, A. M.; Pettrignani, J.F., Oxidative-Degradation of Phenol in Aqueous-Media Using Ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1994, **1**(2), p. S97-S102.
208. Villarreal, T. L.; Gomez, R.; Neumann-Spallart, M.; Alonso-Vante, N.; Salvador, P., Semiconductor Photooxidation of Pollutants Dissolved in Water: A Kinetic Model for Distinguishing Between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer: part I. Photoelectrochemical Experiments with Polycrystalline Anatase Electrodes under Current Doubling and Absence of Recombination. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(39), p. 15172-15181.
209. Lusvardi, V. S.; Barteau, M. A.; Farneth, W. E., The Effects of Bulk Titania Crystal-Structure on the Adsorption and Reaction of Aliphatic-Alcohols. *Journal of Catalysis*, 1995, **153**(1), p. 41-53.
210. Muggli, D. S.; McCue, J. T.; Falconer, J. L., Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 1998, **173**(2), p. 470-483.
211. Larson, S. A.; Widegren, J. A.; Falconer, J. L., Transient Studies of 2-propanol Photocatalytic Oxidation on Titania. *Journal of Catalysis*, 1995, **157**(2), p. 611-625.
212. Kirchnerova, J.; Cohen, M. L. H.; Guy, C.; Klvana, D., Photocatalytic Oxidation of *n*-butanol under Fluorescent Visible Light Lamp over Commercial TiO<sub>2</sub> (Hombicat UV100 and Degussa P25). *Applied Catalysis A-General*, 2005, **282**(1-2), p. 321-332.
213. Irshad, A.; Munichandraiah, N., EQCM Investigation of Electrochemical Deposition and Stability of Co-Pi Oxygen Evolution Catalyst of Solar Energy Storage. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(16), p. 8001-8008.
214. Guerrini, E.; Trasatti, S., Recent Developments in Understanding Factors of Electrocatalysis. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, **42**(10), p. 1017-1025.
215. Colombo, A., *Preparation and Performance Evaluation of Materials for Electrocatalytic Applications*, 2010.
216. Dau, H.; Limberg, C.; Reier, T.; Risch, M.; Roggan, S.; Strasser, P., The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis. *Chemcatchem*, 2010, **2**(7), p. 724-761.
217. Irshad, A.; Munichandraiah, N., EQCM Investigation of Electrochemical Deposition and Stability of Co-Pi Oxygen Evolution Catalyst of Solar Energy Storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(16), p. 8001-8008.
218. McAlpin, J. G.; Surendranath, Y.; Dinca, M.; Stich, T. A.; Stoian, S. A.; Casey, W. H.; Nocera, D. G.; Britt, R. D., EPR Evidence for Co(IV) Species Produced During Water Oxidation at Neutral pH. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(20), p. 6882-6883.
219. Šiaučiūnas, R.; Baltakys, K.; Baltušnikas, A., *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė*. Vadovėlis. 2007, Kaunas: Vitae Litera.

220. Liu, Y.; Nocera, D. G., Spectroscopic Studies of Nanoparticulate Thin Films of a Cobalt-Based Oxygen Evolution Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014.
221. Coates, J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2000, John Wiley & Sons Ltd: Chichester. p. 10815-10837.
222. Shih, W. -J.; Wang, M. -C.; Chang, K. -M.; Wang, C. -L.; Wang, S. -H.; Li, W. -L.; Huang, H. -H., Phase Transformation of Calcium Phosphates by Electrodeposition and Heat Treatment. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, **41**(13), p. 3509-3516.
223. Carcel, R. A.; Andronic, L.; Duta, A., Photocatalytic Activity and Stability of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> Thin Films. *Materials Characterization*, 2012, **70**, p. 68-73.
224. Gumus, C.; Ulutas, C.; Ufuktepe, Y., Optical and Structural Properties of Manganese Sulfide Thin Films. *Optical Materials*, 2007, **29**(9), p. 1183-1187.
225. El-Samanoudy, M. M., Effect of Composition and Deposition Parameters on Optical Properties of Ge<sub>25</sub>Sb<sub>15-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>60</sub> Thin Films. *Thin Solid Films*, 2003, **423**(2), p. 201-211.
226. Caglar, M.; Ilican, S.; Caglar, Y., Influence of Dopant Concentration on the Optical Properties of ZnO: In Films by Sol-Gel Method. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(17), p. 5023-5028.
227. Mobasherpour, I.; Heshajin, M. S.; Kazemzadeh, A.; Zakeri, M., Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite by Using Precipitation Method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **430**(1-2), p. 330-333.

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

### STRAIPSNIAI

#### Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. Ostachavičiūtė, Simona; Baltrušaitis, Jonas; Valatka, Eugenijus. Photoactive  $\text{WO}_3$  and Se- $\text{WO}_3$  thin films for photoelectrochemical oxidation of organic compounds // Journal of Applied Electrochemistry. Dordrecht : Springer. ISSN 0021-891X. 2010, Vol. 40, iss. 7, p. 1337-1347.
2. Mockūnaitė, Silvija; Ostachavičiūtė, Simona; Valatka, Eugenijus. Photocatalytic and adsorptive properties of titanium dioxide prepared by thermal decomposition of metatitanic acid // Chemija : mokslo darbai / Lietuvos mokslų akademija. Vilnius : Lietuvos mokslų akademija. ISSN 0235-7216. 2012, Vol. 23, No. 3, p. 187-193.
3. Ostachavičiūtė, Simona; Valatka, Eugenijus. Preparation and characterization of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  composite catalysts for the photoreduction of chromium(VI) in aqueous solutions // Chemija : mokslo darbai / Lietuvos mokslų akademija. Vilnius : Lietuvos mokslų akademija. ISSN 0235-7216. 2014, Vol. 25, No. 3, p. 145-153.
4. Ostachavičiūtė, Simona; Mardosaitė, Rasa; Valatka, Eugenijus. Photoelectrochemical behavior of  $\text{WO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  films modified with cobalt-based oxygen evolution catalyst // Chemija : mokslo darbai / Lietuvos mokslų akademija. Vilnius : Lietuvos mokslų akademija. ISSN 0235-7216. 2014, Vol. 25, No. 3, p. 154-160.

#### Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose

#### Lietuvos pripažintuose periodiniuose leidiniuose

1. Ostachavičiūtė, Simona; Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Se- $\text{WO}_3$  dangų ant AISI304 markės plieno sintezė ir fotoelektrokatalizinis aktyvumas // Cheminė technologija / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija. ISSN 1392-1231. 2010, nr. 3-4(56), p. 41-48.

#### Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. Ostachavičiūtė, Simona; Valatka, Eugenijus.  $\text{WO}_3$  ir Se- $\text{WO}_3$  dangų fotoelektrokatalizinio aktyvumo tyrimai // Neorganinių junginių chemija ir technologija = Chemistry and technology of inorganic compounds : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija, 2010. ISBN 9789955258025. p. 41.
2. Mockūnaitė, Silvija; Ostachavičiūtė, Simona; Valatka, Eugenijus. Kobalto ir cinko oksidais modifikuoto  $\text{TiO}_2$  fotokatalizinis aktyvumas // Neorganinių medžiagų chemija ir technologija = Chemistry and technology of inorganic materials : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija, 2011. ISBN 9789955259817. p. 12.
3. Kelpšaitė, Ieva; Mockūnaitė, Silvija; Ostachavičiūtė, Simona; Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Synthesis, structure and photocatalytic activity of some mixed metal oxides // Chemistry 2011 : abstracts of the 10th international conference of Lithuanian chemists, Vilnius, 14-15 October, 2011 / Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius University, Institute of chemistry. Vilnius : Lietuvos mokslų akademijos leidykla, 2011. ISBN 9789955634652. p. 67.
4. Mockūnaitė, Silvija; Ostachavičiūtė, Simona; Valatka, Eugenijus. Adsorptive and photocatalytic properties of some  $\text{TiO}_2$ -based composite catalysts // Chemistry and chemical technology of inorganic materials : proceedings of scientific conference

- chemistry and chemical technology / Kaunas university of technology. Kaunas : Technologija. ISSN 2029-9222. 2012, p. 10-14.
5. Ostachavičiūtė, Simona; Valatka, Eugenijus. WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts for the reduction of chromium(VI) in aqueous suspensions // Nanochemistry and nanomaterials : international conference of young chemists, 7-9 December 2012, Palanga, Lithuania : conference program and book of abstracts / Vilnius University. Faculty of Chemistry. Vilnius : Vilniaus universitetas, 2012. ISBN 9786094591389. p. 38.
  6. Ostachavičiūtė, Simona; Valatka, Eugenijus. Photoactivity and stability of a cobalt-based oxygen evolving catalyst on a WO<sub>3</sub> photoanode // EcoBalt 2013 : 18th international scientific conference, October 25-27, 2013 Vilnius, Lithuania : book of abstracts. Vilnius : Vilniaus universiteto leidykla, 2013. ISBN 9786094592416. p. 93.
  7. Mardosaitė, Rasa; Ostachavičiūtė, Simona; Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Influence of a cobalt-based oxygen evolving catalyst on the photoactivity of semiconductor photoanodes // International Conference of Lithuanian Chemical Society: Chemistry and Chemical Technology, Kaunas, 25 April, 2014, Lithuania / Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the International conference. Kaunas: Technologija, 2014. ISSN 2351-5643. p. 156.

## *Padėka*

*Norėčiau padėkoti savo darbo vadovui prof. dr. Eugenijui Valatkai už suteiktą motyvaciją ir skatinimą tobulėti ne tik mokslo srityje, bet ir kaip asmenybei.*

*Esu labai dėkinga KTU Cheminės technologijos fakulteto darbuotojams Arūnui Baltušnikui, Inai Marijai Liutvinienei, Agnei Bankauskaitei, Aurimui Urbučiui bei kolegoms iš kitų institucijų: Arnui Naujokaičiui (Fizinių ir Technologijos mokslų centras) ir Jonui Baltrušaičiui (Lehigh University) už pagalbą moksliniuose tyrimuose.*

*Iš visos širdies dėkoju Mamai, Tėčiui ir sesei Gintarei už suteiktą laisvę ir palaikymą visuose sprendimuose. Taip pat draugams, kurie visada buvo šalia ir stūmė į priekį, ypač Aurimui Urbučiui už dešimtmečio trukmės draugiškas varžybas, Agnei Bankauskaitei už gerą pavyzdį ir Agnei Šulčiūtei, nes dvi galvos visada geriau už vieną!*