

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
MATERIĀLZINĀTNES UN LIETIŠĶĀS ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

Māris KODOLS

Doktora studiju programmas “Materiālzinātne” doktorants

**AKTĪVU VOLFRAMĀTU FOTOKATALIZATORU SINTĒZES
TEHNOLOĢIJAS IZSTRĀDE**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs:

Dr. habil. sc. ing. Jānis Grabis

RĪGA 2015

Kodols M. Aktīvu volframātu
fotokatalizatoru sintēzes tehnoloģijas
izstrāde. Promocijas darba kopsavilkums.
R.: RTU, 2015, 35 lpp.
ISBN 978-9934-507-94-6

Iespiests saskaņā ar RTU Neorganiskās
ķīmijas institūta 2014. gada 17. decembra
lēmumu, protokols Nr. 2



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā “Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai”.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 27. maijā Rīgas Tehniskajā Universitātē, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes konferenču zālē (272. telpa), Rīgā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Dr. habil. phys., Baiba Bērziņa, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts

Dr. phys., Jānis Kleperis, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts

Dr. chem., Bruno Andersons, Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Māris Kodols Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu, eksperimentālo daļu, rezultātus un izvērtējumu, secinājumus, literatūras sarakstu, 59 attēlus, 20 tabulas, kopā 115 lappuses. Literatūras sarakstā ir 92 avoti.

PATEICĪBA

Izsaku pateicību promocijas darba zinātniskajam vadītājam Dr. habil. sc. ing Jānim Grabim par motivāciju un atbalstu promocijas darba izstrādes laikā. Paldies par objektīvu darba kritiku un vērtīgiem padomiem visus šos studiju gadus.

Vēlos izteikt sirsnīgu pateicību RTU Neorganiskās ķīmijas institūta kolēģiem par vērtīgām diskusijām, motivāciju, praktiskiem padomiem un palīdzību, īpaši, Sabīnei Didrihsonai, Aijai Krūmiņai, Astrīdai Lipei, Dzidrai Jankovičai un Laurai Rozenbergai-Voskai. Par iespēju veikt skenējošās elektronu mikroskopijas analīzi paldies R. Cimdiņa Rīgas Biomateriālu inovāciju un attīstības centra darbiniekiem Dagnijai Ločai, Dmitrijam Jakovļevam, Aritai Dubņikai un Ingai Dušenkovai. Paldies Vitālijam Freidenfeldam, Zaigai Neiderei, Guntaram Kasparam par iespēju veikt hromatogrāfijas analīzi, vērtīgām diskusijām un dalīšanos pieredzē hromatogrāfijas datu analīzē.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei par iedvesmu, ticību un morālo atbalstu.

SATURS

Darba vispārīgs raksturojums	6
Tēmas aktualitāte.....	6
Promocijas darba mērķis	6
Galvenie darba uzdevumi.....	6
Darba praktiskā nozīme.....	6
Darba zinātniskā novitāte	6
Darba aprobācija	6
Literatūras apskats	7
Eksperimentu metodoloģija.....	9
Fotokatalītiskās aktivitātes mērījumi	10
Sintēzes metodes	11
Rezultātu izvērtējums	12
1. Kausēto sāļu metodes izvērtējums	12
2. Sola-gela pašaizdegšanās metodes izvērtējums	14
3. Hidrotermālās un mikroviļņu sintēzes izvērtējums	16
4. Sintēzes parametru ietekme uz kristalītu izmēriem un īpatnējo virsmu.....	17
5. Paraugu termiskās apstrādes ietekme uz fāžu sastāvu, īpatnējo virsmu un kristalītu izmēriem.....	20
6. Daļiņu morfoloģijas analīze	22
7. Kopsavilkums par sintēzes metodēm	24
8. Fotokatalīzes spējas novērtēšana.....	25
9. Daļiņu morfoloģijas ietekme uz metilēnzilā sadalīšanas (MZ) kinētiku.....	25
10. Īpatnējās virsmas un kristalītu izmēru ietekme uz MZ sadalīšanas kinētiku	27
11. Vides pH ietekme uz MZ fotokatalītisku sadalīšanu.....	28
12. Atkārtoti izmantotu fotokatalizatoru paraugu fotokatalītiskā aktivitāte.....	29
13. Sadalīšanas produktu novērtējums	30
Secinājumi	32
Aizstāvamās tēzes.....	32
Publikāciju saraksts	33
Konferences	33

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Pēdējos gados sakarā ar iespējamo lietojumu fotokatalīzē, vides un enerģētikas problēmu risināšanā un luminiscento materiālu, detektoru izveidē ievērojamu interesi izraisa nanoizmēru volframātu daļiņas un plānās kārtiņas sistēmās ZnO-WO₃ un Bi₂O₃-WO₃.

Cinka volframāts galvenokārt izmantojams UV gaismas diapazonā, bet bismuta volframāta aizliegtās zonas platums ļauj to izmantot redzamajā gaismā ($\lambda > 400$ nm), tādējādi radot ekonomiski pamatotu fotokatalizatoru grupu. Gan cinka, gan bismuta volframāti tiek intensīvi pētīti arī kā pusvadītāji un jonu vadītāji, kas vēl vairāk paplašina to lietošanas diapazonu.

Volframātu katalītiskās un luminiscentās īpašības būtiski ietekmē to kristalizācijas pakāpe, struktūras defekti, kristalītu izmēri, ķīmiskais un fāžu sastāvs, modificējošās piedevas un sintēzes paņēmiens. Pašlaik volframātu sintēzē izmanto cietās fāzes reakcijas un dažādas šķidrās fāzes reakcijas (sola-gela, hidrotermālo, mikroviļņu, izgulsnēšanu no sāļu šķīdumiem). Tomēr zināmie paņēmieni ir ar zemu iznākumu un iegūtie rezultāti attiecībā uz nodaļiņu aktivitāti ir pretrunīgi. Aktuāls uzdevums ir fotokatalizatoru aktivitātes palielināšana, izstrādājot optimālus materiālu sintēzes paņēmienus, noskaidrojot iegūto produktu fāžu un ķīmisko sastāvu, kristalītu izmēra un modificējošo piedevu nozīmīgumu, kā arī būtiski uzlabojot katalizatoru sintēzes procesa iznākumu.

Promocijas darba mērķis: izstrādāt aktīvu fotokatalizatoru sintēzes metodes ZnO-WO₃ un Bi₂O₃-WO₃ oksīdu sistēmās un sniegt rekomendācijas par to optimālo sastāvu, iegūšanas paņēmieniem un lietojumu.

Galvenie darba uzdevumi:

1. Dažādas morfoloģijas ZnWO₄ un Bi₂WO₆ daļiņu sintēzes izstrāde:
 - 1.1. sola-gela pašaizdegšanās sintēze ar dažādiem degšanas aģentiem, izejvielu sastāvu, termisko apstrādi;
 - 1.2. mikroviļņu un hidrotermālā sintēze;
 - 1.3. sintēze kausētajos sāļos.
2. ZnWO₄ un Bi₂WO₆ fotokatalītiskās aktivitātes atkarība no iegūšanas veida, īpatnējās virsmas, kristalītu izmēra, morfoloģijas, vides pH;
3. ZnWO₄ un Bi₂WO₆ modificēšana ar metāliem, retzemju metālu oksīdiem, modificēto produktu fotokatalītiskā aktivitāte;
4. piemērotāko sintēzes paņēmienu izvēle un optimizācija.

Darba praktiskā nozīme

Darba gaitā iegūta jauna informācija par faktoriem, kas nosaka volframātu fotokatalizatoru aktivitāti. Darba rezultātā izstrādāta oriģināla, ar augstu iznākumu un optimāla volframātu sintēzes tehnoloģija, detalizēti pētīta fotokatalizatoru aktivitāte un izmantošanas iespējas organisko savienojumu sadalīšanai. Darba rezultātiem ir nozīme vides aizsardzības materiālu izstrādē.

Darba zinātniskā novitāte

Pirmo reizi ar nemainīgas fotokatalizatoru pārbaudes metodikas palīdzību noteikta dažādu sintēzes procesu, kā arī iegūto daļiņu parametru un morfoloģijas nozīme efektīvu fotokatalizatoru izstrādē. Iegūtas jaunas zināšanas par volframātu veidošanos sāļu kausējumos.

Darba aprobācija

Par promocijas darba zinātniskajiem sasniegumiem un galvenajiem rezultātiem ziņots 18 starptautiskās konferencēs, publicētas 9 pilna teksta zinātniskās publikācijas.

LITERATŪRAS APSKATS

Straujā tehnoloģiju attīstība un cilvēku saimnieciskās darbības paplašināšanās saistās ar alternatīvu enerģijas avotu izstrādi un piesārņojumu samazinošu tehnoloģiju attīstību. Saules enerģijas izmantošana un pārveidošana efektīvi lietojamā formā ir zināma jau sen. Saules kolektori un saules baterijas ir vieni no pirmajiem 20. gadsimtā radītajiem saules enerģijas pārveidotājiem, un to attīstīšana turpinās. Pēdējos gados aktīvi tiek pētīta fotokatalizatoru loma organisko vielu piesārņojuma samazināšanā.

Eiropas Savienība un Eiropas Komisija kā vienu no prioritātēm ir noteikusi vides ilgtspēju un piesārņojuma samazināšanu. Ir izstrādātas vairākas programmas (SETIS, FW 7, COST Action 540) un vadlīnijas, kas nosaka vides saglabāšanas pasākumu virzienu. Viens no vides tehnoloģiju attīstīšanas veidiem ir fotokatalīzes pētījumi un tās pielāgošana notekūdeņu un gaisa attīrīšanai, bet ir zināmi arī pētījumi enerģētikā ūdeņraža enerģijas iegūšanai. Kopumā izvirzītas vairākas fotokatalizatoru lietošanas sfēras un attīstības stratēģijas:

1. jaunu materiālu radīšana fotoķīmijā un fotokatalīzē;
2. vispārīgu fotokatalīzes principu attīstīšana un izveidošana;
3. redzamās gaismas jutīgu fotokatalizatoru izstrāde;
4. ūdens, gaisa un augsnes attīrīšana, t. sk., solārās tehnoloģijas;
5. pašattīrošās virsmas;
6. gaismjutīgie antibakteriālie materiāli;
7. katalītisko oksidēšanas un reducēšanas tehnoloģiju attīstība;
8. „zaļā” sintēze, izmantojot solārās tehnoloģijas;
9. fotokatalītisko reakciju mehānismu un lādiņa pārnesei dinamika;
10. komerciālie fotokatalīzes lietojumi.

Fotokatalīze ir viens no zinātnes virzieniem, kas jau ir ieguvis lietojumu enerģētikā, elektronikā, vides inženierijā un ķīmiskajā sintēzē. 20. gadsimta otrajā pusē tika formulēta fotokatalīzes pamatideja, kas nosaka, ka gaismas ietekmē katalizators spēj sadalīt ūdens molekulu. Viens no pirmajiem pētītajiem fotokatalizatoriem ir titāna dioksīds, kas uzrāda divējādu lietošanas iespēju. Pirmkārt, ūdens sadalīšanai, tādējādi no ūdens iegūstot ūdeņradi un skābekli gāzu veidā, ko tālāk var izmantot ūdeņraža gāzes dzinējos. Tas konceptuāli atrisina vienu no enerģētikas pamatproblēmām – samazināt fosilo enerģijas avotu imantošanu. Otrkārt, titāna dioksīds ūdens vidē, kas piesārņota ar organiskajām vielām un baktērijām, noārda tās, veidojot nekaitīgus savienojumus – CO₂ un H₂O, tādējādi uzlabojot ūdens kvalitāti un saglabājot apkārtējās vides ilgtspēju.

Potenciāli labākās fotokatalītiskās īpašības uzrāda oksīdu sistēmas pusvadītāji. Lielākajai daļai no oksīdu sistēmām piemīt īpašība reaģēt uz ultravioleto un redzamās gaismas starojumu. Neskatoties uz to, ka jau ir izveidotas dažādas oksīdu sistēmas, nepieciešamas tādas, kuras šo potenciālu maksimāli izmantotu. Pieminētais titāna dioksīds aktīvi darbojas tikai UV starojuma diapazonā, kas samazina tā lietošanas efektivitāti. Tā kā saules radītais starojums uz zemes satur ap 90% redzamās un infrasarkanās gaismas un tikai ap 10% UV starojuma atmosfēras augšējās slāņos, tad būtisks materiālzinātnes uzdevums ir izstrādāt tādus materiālus un tehnoloģijas, kas maksimāli izmantotu redzamās gaismas enerģiju. Vairāki volframāti uzrāda fotokatalītiskās īpašības redzamās gaismas diapazonā, kas liek šo parādību izpētīt vēl sīkāk. Oksīdu sistēmās ZnO-WO₃ un Bi₂O₃-WO₃ veidojas potenciāli fotokatalizatori ar paaugstinātu aktivitāti gan UV, gan arī redzamajā gaismā. Cinka un bismuta oksīdu savienojumus pēta gan kā atsevišķus fotokatalizatorus, gan kā heterosistēmas ar citiem savienojumiem, tādējādi uzlabojot fotokatalītiskās īpašības un paplašinot fotokatalizatoru lietošanas robežas.

Apkopojot literatūras datus, var secināt, ka oksīdu sistēmu ZnO-WO₃ un Bi₂O₃-WO₃ lietošana fotokatalītiskiem mērķiem turpina pieaugt. Visaktīvākā volframātu izpēte notiek divos virzienos –

pirmkārt, iegūšanas tehnoloģijas pilnveidošanā, otrkārt fotokatalītisko un fizikālo īpašību uzlabošanā.

Literatūrā aprakstītās iegūšanas tehnoloģijas ļauj iegūt tīrus volframātus, tomēr ziņas par to fotokatalītiskajām īpašībām ir pretrunīgas. Volframāti pārsvarā sintezēti ar hidrotermālo un sola-gela pašaizdegšanās paņēmieni. Sola-gela pašaizdegšanās sintēze ir populāra, tomēr tai raksturīga izteikta vairāku fāžu maisījuma, kā arī aglomerātu veidošanās, kas volframātu gadījumā samazinās, veicot papildus karsēšanu temperatūrā līdz 900°C, tādējādi šo metodi padarot par samērā neefektīvu.

Sintēze sāļu kausējumos pārsvarā ir veikta līdzīgiem savienojumiem (CaWO_4 , NiWO_4 u.c.) maz apskatot volframātu veidošanos ZnO-WO_3 un $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ sistēmās. Mikroviļņu sintēze nodrošina augstu kristalizācijas pakāpi un relatīvi vienmērīgu daļiņu sadalījumu, kā arī daļiņas ar maziem kristalītu izmēriem.

Fotokatalītisko īpašību uzlabošanai ir veltīti daudzi pētījumi, gan cinka, gan bismuta volframātus dopējot ar dažādiem elementiem (Eu, Cu, Ag, Cd, Fe, Pt u.c.) vai arī konjugējot ar citām sistēmām (AgBr , Ag_2O , CdS , PtCl_4 u.c.). Dopanta daudzums parasti ir robežās no 0,1% līdz 5%. Vairākos pētījumos ir analizēta saistība starp aizliegtās zonas platumu un modificējošo piedevu (dopantu), tādējādi panākot aizliegtās zonas platuma samazināšanos, lai fotokatalizators būtu pēc iespējas labāk izmantojams arī redzamās gaismas diapazonā.

Fotokatalītisko spēju novērtēšanai visizplatītākais paņemiens ir metilēnzilā ūdens šķīduma sadalīšana, kas tiek atzīta par efektīvu metodi un ir iekļauta arī vienā no ISO standartmetodēm fotokatalītisko spēju novērtēšanā.

Lai gan pētījumos par volframātiem aprakstīta fotokatalītisko īpašību saistība ar sintēzes tehnoloģiju, tomēr ar dažādām metodēm sintezēto volframātu fotokatalītiskās aktivitātes dati ir pretrunīgi, kas daļēji skaidrojams ar atšķirīgu pētījumu metodiku. Līdz ar to korekta optimālas fotokatalizatoru sintēzes metodes izvēle ir apgrūtināta.

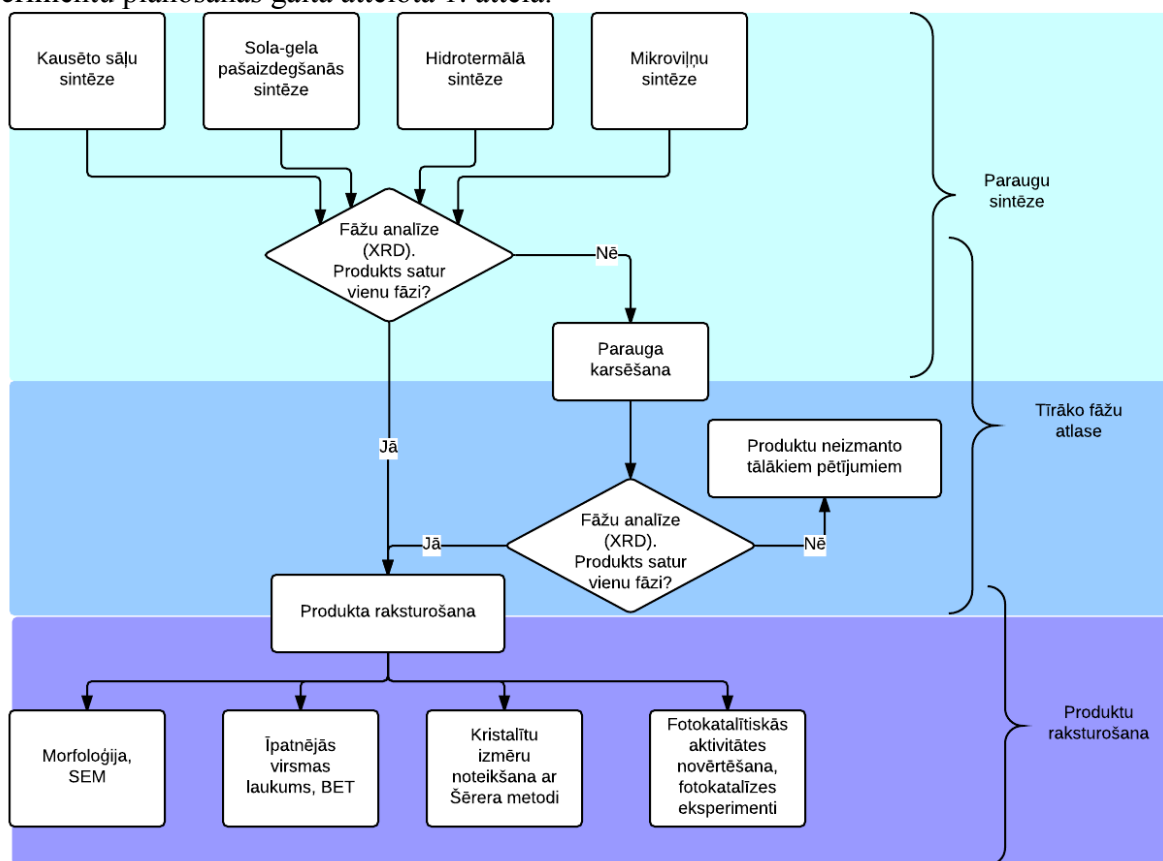
Maz ziņu ir par daļiņu morfoloģijas saistību ar fotokatalītisko aktivitāti. Morfoloģijas analīze ļautu noteikt saistību starp efektīvāko fotokatalizatoru un iegūšanas paņēmieni.

Fotokatalītiskās sadalīšanas procesā ietekme ir arī vides pH, tomēr šis process nav pilnībā izpētīts un ziņas par volframātu fotokatalizatoru uzvedību atšķirīgās pH vidēs ir nepilnīgas.

Apkopojot literatūras datus var secināt, ka volframāti ir perspektīva fotokatalizatoru grupa un to izpēte nepieciešama gan sintēzes tehnoloģiju pilnveidošanas virzienā, gan fotokatalītisko īpašību uzlabošanā. Tāpēc aktuāls uzdevums ir perspektīvāko fotokatalizatoru sintēzes metožu tālāka attīstīšana, ieskaitot dopanta izvēli, iegūto nanodaļiņu fotokatalītiskās aktivitātes salīdzināšanu un iegūšanas tehnoloģiju optimizāciju.

EKSPERIMENTU METODIKA

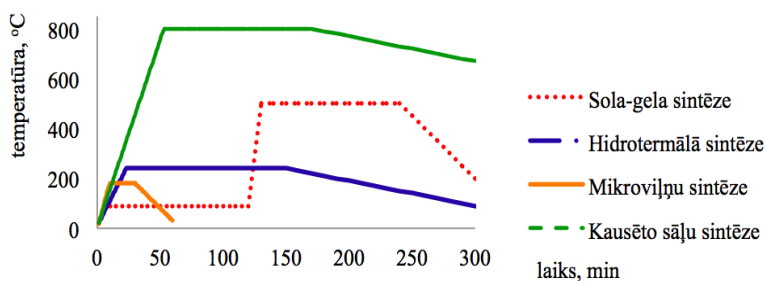
Balstoties uz literatūras datu analīzi, izvēlētas četras volframātu iegūšanas metodes – sāļu kausējumu sintēze, sola-gela pašaizdegšanās sintēze, mikroviļņu sintēze un hidrotermālā sintēze. Eksperimentu plānošanas gaita attēlota 1. attēlā.



1. att. Darbā izmantotā eksperimentu plānošanas shēma

Tā kā pētījumos izmantoti četri dažādi sintēžu veidi, tad rezultātu pārskatāmībai izveidoti sintezēto paraugu apzīmējumi, kas sastāv no četrām sērijām – *A* sērijas paraugi iegūti sāļu kausējumos, *B* sērijas paraugi sintezēti ar sola-gela paņēmieni, *C* sērijas paraugi sintezēti ar hidrotermālo paņēmieni, bet *D* sērijas paraugi iegūti mikroviļņu sintēzes ceļā. Tiek veikta sistemātiska sēriju analīze ar dažādām paraugu raksturošanas metodēm un, veicot paraugu karsēšanu vai izmainot sintēzes parametrus, paraugam tiek piešķirts jauns kārtas numurs.

Dažādu sintēzes paņēmieni izmantošana sniedz plašāku ieskatu volframātu iegūšanā un ļauj izvēlēties optimālo sintēzes veidu, lai iegūtu tīrāku un efektīvāku produktu ar kontrolētu daļiņu morfoloģiju. Par sintēzes vidēm izmantots ūdens, kā arī sāļu kausējumu maisījumi. Vides un sintēzes maiņa nosaka dažādo temperatūras diapazonu un karsēšanas laiku, kas var būtiski ietekmēt fotokatalizatora parametrus. 2. attēlā parādīts sintēžu salīdzinājums pēc to ilguma un karsēšanas temperatūras.



2. att. Dažādu volframātu iegūšanas metožu temperatūras režīmu salīdzinājums

Paraugi analizēti, izmantojot dažādas pētīšanas metodes – rentgendifraktometriju (fāžu analīze, kristalītu izmēru noteikšana), BET metodi īpatnējās virsmas noteikšanai, skenējošo elektronmikroskopiju (SEM) un transmisijas elektronu mikroskopiju (TEM) daļiņu morfoloģijas noteikšanai, diferenciāļtermisko analīzi sintēžu procesa raksturošanai. Veikti fotokatalīzes eksperimenti, ūdens vidē sadalot organisko metilēnzilā krāsvielu. Sadalīšanas produkti analizēti ar hromatogrāfijas metodēm.

Fotokatalītiskās aktivitātes mērījumi

Paraugu fotokatalītiskā aktivitāte novērtēta, sadalot metilēnzilo ūdens šķīdumā. Mērījumiem izmantots metilēnzilā ūdens šķīdums ar koncentrāciju 0,0225 mmol/L. Metilēnzilā ūdens šķīdumu, kam pievienots pārbaudāmais fotokatalizators (0,2 g) novieto pie apstarošanas avota. Pirmajā stundā ik pēc 10 minūtēm ņem ~3 mL paraugus. Suspensiju centrifugē un dekantētajam šķīdumam kvarca kivetē ar spektrofotometru mēra gaismas absorbciju (Abs) pie viļņa garuma 664 nm, kas atbilst metilēnzilā gaismas absorbcijas maksimumam. Otrajā stundā paraugus mērījumiem ņem ik pēc 20 minūtēm.

Gaismas avoti:

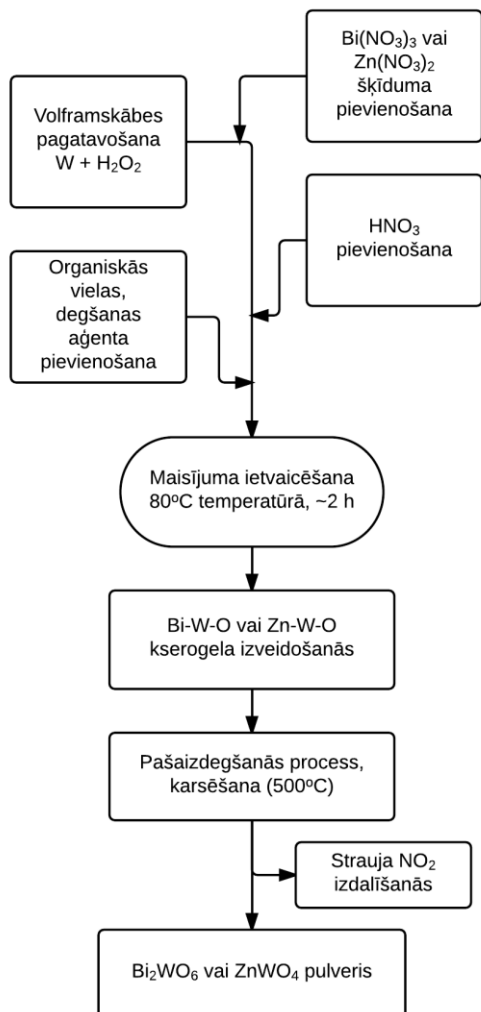
- kvarca – dzīvsudraba UV lampa FEK-56-PM, starojuma spektra diapazons 185 – 365 nm, 120 W.
- luminiscences lampa Philips Tornado, 23 W (spektra absorbcijas maksimumi pie 435 nm un 548 nm), 1570 lm.
- filtrs FC-1, 330 – 460 nm (spektra absorbcijas maksimums pie 400 nm).

Metilēnzilā sadalīšanas pakāpi aprēķina, izmantojot fotometriski noteikto gaismas absorbcijas maiņu laika vienībā. Sadalīšanas pakāpi izsaka ar šādiem vienādojumiem (1, 2)

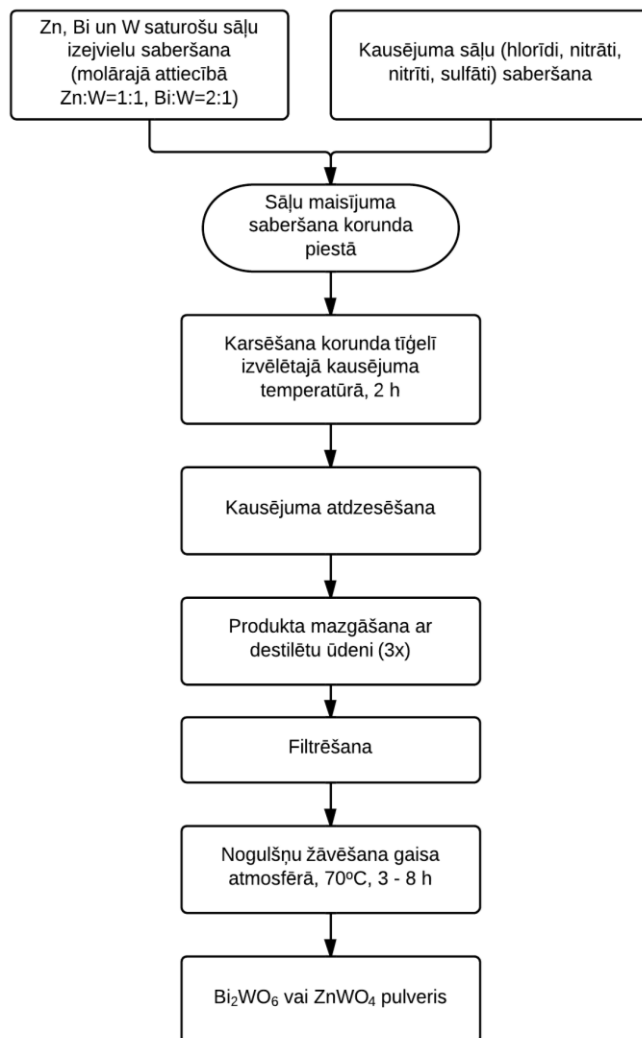
$$(1) \quad c_t = \frac{A_t \cdot c_0}{A_0} \quad \begin{array}{l} c_t - \text{metilēnzilā koncentrācija, mmol/L, pēc laika } t, \\ \text{min;} \\ c_0 - \text{metilēnzilā sākuma koncentrācija, mmol/L;} \end{array}$$

$$(2) \quad S\% = \frac{c_t}{c_0} \cdot 100\% \quad \begin{array}{l} S\% - \text{metilēnzilā sadalīšanas pakāpe, \%;} \\ A_t - \text{parauga absorbcija, Abs laikā } t, \text{ min;} \\ A_0 - \text{sākuma absorbcija, Abs, } t=0, \text{ min.} \end{array}$$

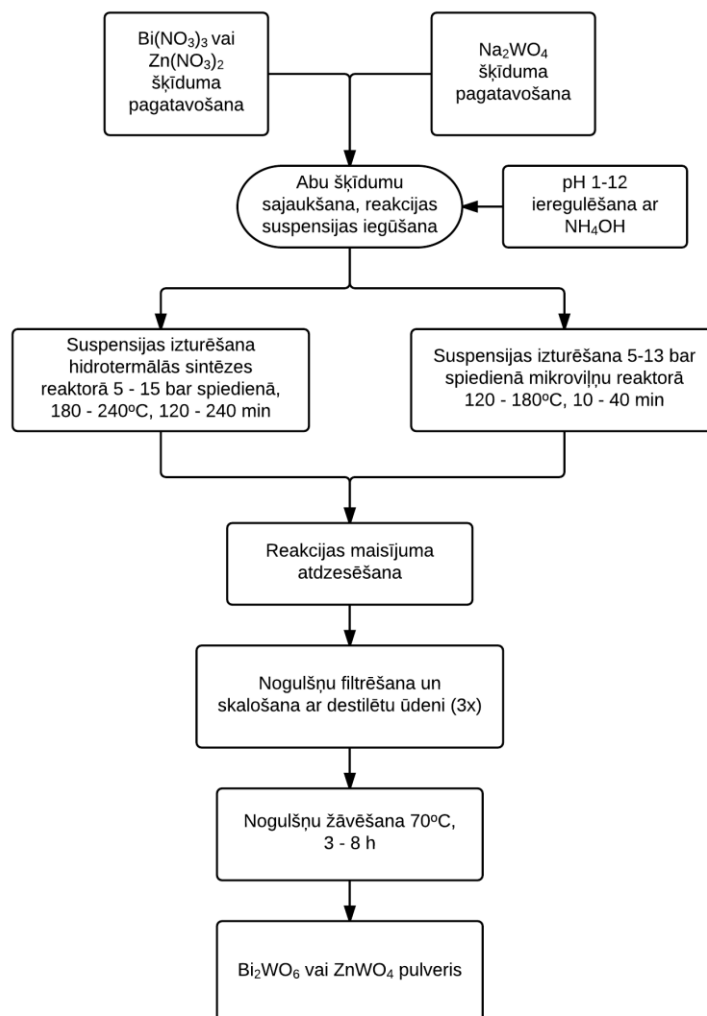
Sintēzes metodes



3. att. Volframātu sintēzes shēma ar sola-gela pašaizdegšanās paņēmieni



4. att. Volframātu sintēzes shēma sāļu kausējumos



5.att. Volframātu sintēzes shēma ar hidrotermālo/mikroviļņu paņēmieni

Izvēlēto Bi_2WO_6 un ZnWO_4 nanodaļiņu sintēzes metožu pilnveidošana un salīdzināšana pēc tādiem kritērijiem kā iegūto savienojumu fāžu sastāvs, īpatnējā virsma un kristālitu izmēri ļauj secināt, ka optimāli procesa parametri nodrošina kvalitatīvu nanodaļiņu iegūvi ar samērā līdzīgiem parametriem.

REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

1. Kausēto sāļu metodes izvērtējums

Rezultātu analīze liecina, ka augstāko temperatūru un līdz ar to lielāko enerģētisko ieguldījumu sintēzes laikā atkarībā no izmantoto sāļu vides nodrošina kausēto sāļu metode. Izmantotais temperatūras režīms mainīts intervālā 200 – 850 °C, un tas lielā mērā nosaka sintēzes gala rezultātu. Iegūto produktu parametru atkarība no kausēto sāļu sintēzes režīma parādīta 1. tabulā.

1. tabula

Produktu fāžu sastāvs un īpašības atkarībā no sāļu kausējuma vides un kausējuma temperatūras

Oksīdu sistēma	Parauga apzīmējums	Kausējuma vide	Sintēzes temp., °C	Attiecība prod./kaus.	Īpatnējā virsma, m ² /g	Kristalītu izmērs, nm	Fāžu sastāvs
ZnO-WO ₃	A-1	LiNO ₃	268	1:1	-	-	ZnWO ₄ , Li ₂ WO ₄ , Li ₆ W ₂ O ₉ , ZnO
	A-2			1:2	-	-	ZnWO ₄ , Li ₂ WO ₄ , Li ₆ W ₂ O ₉ , ZnO
	A-3			1:4	-	-	Li ₂ WO ₄ , Li ₆ W ₂ O ₉
	A-4	NaNO ₃	350	1:1	28,5	28	ZnWO ₄
	A-5			1:2	28,0	25	
	A-6			1:4	26,9	27	
	A-7	KNO ₂	350	1:1	-	-	ZnO, WO ₃ , W ₁₈ O ₄₉
	A-8			1:2	-	-	
	A-9			1:4	-	-	
	A-10	NaCl-KCl	680	1:1	11,9	97	ZnWO ₄
	A-11			1:2	11,5	80	
	A-12			1:4	13,2	78	
	A-13	KCl	780	1:1	12,1	86	ZnWO ₄ , ZnO (z)
	A-14			1:2	11,6	83	
	A-15			1:4	10,9	82	
	A-16	K ₂ SO ₄ - Na ₂ SO ₄	850	1:1	9,5	74	ZnWO ₄
	A-17			1:2	10,9	100	
	A-18			1:4	8,7	110	
Bi ₂ O ₃ -WO ₃	A-19	LiNO ₃ - NaNO ₃	200	1:1	-	-	WO ₃
	A-20			1:2	-	-	
	A-21			1:4	-	-	
	A-21	NaCl – NaNO ₃	310	1:1	-	-	BiOCl, WO ₃
	A-22			1:2	-	-	
	A-23			1:4	-	-	
	A-24	KNO ₂	350	1:1	28,1	35	Bi ₂ WO ₆ , Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ (z)
	A-24			1:2	26,0	42	
				1:4	31,5	21	
				1:8	34,8	21	
	A-25	Na ₂ CO ₃ – Na ₂ SO ₄	500	1:3	14,2	73	Bi ₂ WO ₆ , Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ , Bi ₁₄ WO ₂₄ , WO ₃
	A-26	KCl	500	1:1	16,2	57	Bi ₂ WO ₆ , Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇
	A-27	KCl – K ₂ SO ₄	640	1:1	-	-	Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ , Bi ₂ WO ₆ , K ₂ CO ₃
	A-28			1:2	-	-	
A-29	1:4			-	-		
A-30	KCl – K ₂ CO ₃	640	1:1	-	-	Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇	
A-31			1:2	-	-	Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ ; Bi ₂ O ₃	
A-32			1:4	-	-	Bi ₂ O ₃ ; BiO ₂	

Oksīdu sistēma	Parauga apzīmējums	Kausējuma vide	Sintēzes temp., °C	Attiecība prod./kaus.	Īpatnējā virsma, m ² /g	Kristālītu izmērs, nm	Fāžu sastāvs
	A-33	BaCl ₂ – KCl	670	1:1	-	-	BiOCl
	A-34	K ₂ CO ₃ – NaNO ₃	710	1:1	-	-	Bi ₂ O ₃
	A-35			1:2	-	-	
	A-36			1:4	-	-	
	A-37			NaCl – KCl	750	1:1	
	A-38	KCl	800	1:1	12,2	33	Bi ₂ WO ₆
	A-39	K ₂ SO ₄ – Na ₂ SO ₄	831	1:1	13,9	87	Bi ₂ WO ₆

Kausētos sāļos iegūto produktu sastāvu, īpatnējo virsmu un kristālītu izmērus nosaka sintēzes temperatūra, izmantotie sāļi, kā arī produkta koncentrācija sāļu kausējumā. Pie tam minēto parametru nozīmīgums ZnWO₄ vai Bi₂WO₆ sintēzē ir atšķirīgs.

Ar kausēto sāļu metodi, izmantojot NaNO₃, NaCl-KCl vai K₂SO₄-Na₂SO₄ sāļus, attiecīgi 350 °C, 680 °C vai 850 °C temperatūrā, iegūtas tīras ZnWO₄ nanodaļiņas, kuru īpatnējā virsma un kristālītu izmēri ir atkarīgi no temperatūras, t.i., izvēlētajā kausējuma un mazākā mērā no produkta un sāļu kausējuma attiecības. Augstāka kausējuma temperatūra sekmē produkta kristālītu augšanu, bet lielāks kausējuma pārsvars ierobežo kristālītu augšanu. LiNO₃ un KNO₂ sāļi nav piemēroti ZnWO₄ sintēzei, jo to zemā kušanas temperatūra nesekmē vēlamā produkta rašanos. Samērā tīru ZnWO₄ ar nelielu ZnO piemaisījumu var iegūt KCl kausējumā 780 °C, bet augstāka temperatūra veicina kristālītu augšanu un palielina procesa izmaksas. 1. tabulā apkopotie dati liecina, ka ZnWO₄ sintēzi ir lietderīgi veikt NaNO₃ vidē 350 °C temperatūrā.

Izvērtējot kausēto sāļu metodi bismuta volframāta iegūšanā, redzams, ka, pieaugot kausējuma temperatūrai, notiek izteiktāka vienfāzes galaprodukta veidošanās. Arī kausēto sāļu daba var būt par iemeslu citu fāžu veidošanai. Piemēram, praktiski tīra bismuta volframāta (paraugs A-24) veidošanās ar nelielu Bi₁₄W₂O₂₇ piemaisījumu (<1%) kālija nitrāta kausējumā notiek jau 350 °C temperatūrā, savukārt kausējumos zem 310 °C nav identificēts neviens volframāts (A-19 – A-23), jo izejvielas ir izveidojušas šķīstošus savienojumus, kas filtrēšanas procesa laikā paliek filtrātā.

KCl kausējuma vide nodrošina tīra bismuta volframāta iegūšanu (paraugs A-38), tomēr tā sākotnējo identifikāciju apgrūtināja izteiktā kristālu orientācija un anizotropija. Šajā gadījumā novēro refleksu (hkl) 131, 151, 171, 191 intensitāšu samazināšanos un refleksa 002 intensitātes palielināšanos, nemainoties refleksu pozīcijai uz 2θ° ass. To skaidro ar specifisko kristālisko režģi, jo bismuta volframāta ortorombiskā struktūra ir ar izteikti garāku c režģa parametru un veicina plākšņveida kristālu veidošanos, kas arī ir par pamatu kristālītu orientācijai.

Kālija nitrāts ir specifiska kausējuma vide, jo bismuta volframāta veidošanos novēro jau reaģentu saberšanas laikā. Tā kā kālija nitrāts ir spēcīgs oksidētājs, tā kušanas temperatūrā (350 °C) notiek intensīva reakcija ar pilnīgu izejvielu izmantošanu un tīra Bi₂WO₆ veidošanos (paraugs A-24). Tīru Bi₂WO₆ iegūst NaCl-KCl sāļu kausējumā 750 °C vai KCl un K₂SO₄-Na₂SO₄ kausējumos attiecīgi 800 °C un 831 °C temperatūrās, tomēr volframāta īpatnējā virsma ir maza, un kristālītu izmēri ir samērā lieli.

Mainot kausējuma vides attiecību pret galaproduktu, prognozēts, ka mainīsies arī fāžu sastāvs, īpatnējā virsma un kristālītu izmēri. Cinka un bismuta volframātu gadījumā eksperimentālie rezultāti uzrāda nelielu īpatnējo virsmu un lielāku kristālītu izmēru atkarību no produkta/kausējuma attiecības. Šāda attiecības maiņa ietekmē fāžu sastāvu. Šī ietekme gan nav nozīmīga, jo fāžu sastāvs ir izmainījies tikai daudzfāžu paraugos, t.i., kausējumu vidēs (paraugi A-1–A-3, A-7–A-9, A19–A-23, A-27–A-36), kuras ir neefektīvas bismuta un cinka volframātu iegūšanai. Efektīvai vienfāžu ZnWO₄ un Bi₂WO₆ paraugu sintēzei izmantojami attiecīgi NaCl-KCl, NaNO₃, K₂SO₄-Na₂SO₄ un NaCl-KCl, KCl, KNO₂ sāļu kausējumi.

2. Sola-gela pašaizdegšanās metodes izvērtējums

Sola-gela pašaizdegšanās sintēzē mainīti organiskie degšanas aģenti un to masas attiecība pret nitrātajiem (org/NO_3^-), kam sintēzes procesā ir būtiska loma piemaisījuma fāžu veidošanā, īpatnējās virsmas un kristalītu izmēru izmaiņā (2. tabula).

2. tabula

Sola-gela sintēzē iegūto produktu raksturojums

Oksīdu sistēma	Parauga apzīmējums	Sintēzes parametri		Īpatnējā virsma, m^2/g	Kristalītu izmērs, nm	Fāžu sastāvs
		Organiskais degšanas aģents	attiecība org/NO_3^-			
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$	B-1	citronskābe	0.67	19,8	46	Bi_2WO_6 $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$,
	B-2		0.50	17,8	58	Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ (z)
	B-3		0.33	12,5	64	Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$
	B-4	etilēnglikols	0.67	25,1	19	Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ (z)
	B-5		0.50	21,9	24	Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, $\text{Bi}_{14}\text{WO}_2$
	B-6		0.33	19,1	27	Bi_2WO_6
	B-7	glicīns	0.67	23,6	27	Bi_2WO_6
	B-8		0.50	15,1	31	Bi_2WO_6 $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$
	B-9		0.33	17,6	40	Bi_2WO_6 $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$
	B-10	glicerīns	0.67	24,8	28	Bi_2WO_6
	B-11		0.50	20,4	42	Bi_2WO_6
	B-12		0.33	19,6	32	Bi_2WO_6
ZnO-WO_3	B-13	citronskābe	0.67	20,8	35	ZnWO_4
	B-14		0.50	15,4	45	ZnWO_4
	B-15		0.33	14,0	57	ZnWO_4
	B-16	etilēnglikols	0.67	18,2	40	ZnWO_4
	B-17		0.50	17,1	42	ZnWO_4
	B-18		0.33	14,1	51	ZnWO_4
	B-19	glicīns	0.67	24,2	51	ZnWO_4
	B-20		0.50	21,4	57	ZnWO_4
	B-21		0.33	17,4	55	ZnWO_4
	B-22	etanols	0.67	23,4	38	ZnWO_4
	B-23		0.50	23,9	36	ZnWO_4
	B-24		0.33	21,9	52	ZnWO_4

Pašaizdegšanās sintēzē minimālus Bi_2WO_6 kristalītu izmērus (19 – 28 nm) un lielāku īpatnējo virsmu (23,6 – 25,1 m^2/g) nodrošina etilēnglikola, glicīna vai glicerīna lietošana par degšanas aģentiem attiecībā $\text{org}/\text{NO}_3^-=0,67$. Savukārt ZnWO_4 sintēzē produkta minimālie kristalītu izmēri (35 – 40 nm) un maksimālā īpatnējā virsma (18,2 – 23,4 m^2/g) iegūta, izmantojot par degšanas aģentiem citronskābi, etanolu vai etilēnglikolu attiecībā $\text{org}/\text{NO}_3^-=0,67$. Attiecības org/NO_3^- samazināšana neatkarīgi no izmantotā degšanas aģenta palielina produkta kristalītu izmēru un samazina produkta īpatnējo virsmu,

Literatūrā ir pretrunīgi dati par organisko reaģentu ietekmi uz sintēzes procesu. Viena no teorijām balstīta uz temperatūras maiņas ātrumu uzliesmošanas brīdī. Lielāka degšanas aģenta koncentrācija veicina straujāku temperatūras kāpumu un līdz ar to ātrāku reakcijas norisi, sekmējot spontānu sīku kristalītu veidošanos. Bez tam lielāks degšanas produktu īpatsvars un to izdalīšanās papildus var ierobežot kristalītu augšanu. Volframātu iegūšanā šādas likumsakarības ir maz pētītas, tomēr organisko degšanas aģentu klātbūtne dažādi ietekmē galaprodukta sastāvu. Konstatēts, ka

efektīvākai bismuta volframāta vienfāzes galaprodukta iegūšanai jāizmanto glicerīns un glicīns. Sistēmā ZnO-WO₃ iegūts tīrs volframāts, izmantojot sintēzē jebkuru no pētītajiem degšanas aģentiem (B-16, B-13, B-19 un B-22). Jāatzīmē, ka produkta fāžu sastāvu nosaka ne tikai izmantotie degšanas aģenti, bet arī attiecība org/NO₃⁻, kas nosaka degšanas vides temperatūru. Izvērtējot org/NO₃⁻ attiecību maiņu, secināts, ka, pieaugot attiecībai līdz 0,67, pieaug galaprodukta īpatnējā virsma, līdz ar to lietderīgi izmantot lielāku org/NO₃⁻ attiecību.

Kopumā, analizējot sola-gela pašaizdegšanās sintēzes rezultātus, var secināt, ka metode nodrošina tīru volframātu iegūšanu. Tāpat produktu termiskā apstrāde augstākās temperatūrās samazina piemaisījumu blakusproduktu daudzumu paraugā, kas skaidrojams ar atmosfēras oksidējošo iedarbību paaugstinātā temperatūrā, veicinot nestehiometrisko volframātu pāreju par stehiometriskiem. Jānorāda, ka trūkums šai metodei ir videi kaitīgu gāzu izdalīšanās, bet priekšrocība ir nelielais enerģijas patēriņš un iespēja procesu veikt lielā apjomā, kas ir būtisks iegūšanas metodes efektivitātes rādītājs

3. Hidrotermālās un mikroviļņu sintēzes izvērtējums

Hidrotermālās un mikroviļņu sintēzes metožu priekšrocība ir salīdzinoši zema procesa temperatūra, kā arī paaugstināts spiediens. Rentgendifraktometrijas analīze rāda, ka abas sintēzes metodes noteiktos režīmos nodrošina kristālisku ZnWO₄ un Bi₂WO₆ nanopulveru iegūvi. Visām rentgendifraktogrammām raksturīgi paplatināti difrakcijas maksimumi, kas apstiprina kristalītu nelielos izmērus. Hidrotermālās un mikroviļņu sintēzes produktu raksturojums atkarībā no sintēzes parametriem apkopots 3. tabulā.

3. tabula

Volframātu iegūšanas apstākļi hidrotermālās un mikroviļņu sintēzes ceļā

Oksīdu sistēma	Paraugs	T, °C	Šķīduma pH	Sintēzes laiks, min	p, bar	Īpatnējā virsma, m ² /g	Kristalītu izmēri, nm	Fāžu sastāvs
ZnO-WO ₃	C-1	240	7	240	15	31,3	28	ZnWO ₄
	C-2	180	7	240	5	42,8	19	ZnWO ₄
	D-1	180	7	10	12	-	-	ZnO
	D-2	180	1	20	13	46,4	17	ZnWO ₄
	D-3	180	7	20	13	36,7	25	ZnWO ₄
	D-4	180	8	20	13	32,0	30	ZnWO ₄
	D-5	180	12	20	13	18,4	41	ZnWO ₄
	D-14	180	7	40	10	46,9	17	ZnWO ₄
	D-15	160	7	20	10	-	-	ZnO
D-16	120	7	20	10	-	-	ZnO	
Bi ₂ O ₃ -WO ₃	C-3	240	7	120	8	26,6	28	Bi ₂ WO ₆
	C-4	180	7	240	8	22,6	35	Bi ₂ WO ₆
	D-6	180	7	10	13	23,0	28	Bi ₂ WO ₆ , WO ₃
	D-7	180	1	20	13	29,8	17	Bi ₂ WO ₆
	D-8	180	7	20	13	28,1	23	Bi ₂ WO ₆
	D-9	180	8	20	13	26,5	32	Bi ₂ WO ₆
	D-10	180	12	20	13	24,6	37	Bi ₂ WO ₆
	D-11	180	7	40	10	24,0	35	Bi ₂ WO ₆
	D-12	160	7	20	13	-	-	Bi ₂ WO ₆ , WO ₃
D-13	120	7	20	13	-	-	Bi ₂ O ₃	

Abas sintēzes metodes nodrošina ZnWO₄ un Bi₂WO₆ iegūšanu 180 °C un augstākās temperatūrās, bet būtiski atšķiras sintēzes ilgums. Hidrotermālā sintēzē nepieciešamais sintēzes laiks ir 120 minūtes, bet mikroviļņu metodē tas nepārsniedz 20 minūtes. Abās metodēs sintēzes laika palielināšana un temperatūras paaugstināšana palielina volframātu kristalītu izmērus un samazina to

īpatnējo virsmu. Bez tam volframātu parametri ir būtiski atkarīgi no vides pH un spiediena sintēzes procesā. Mikroviļņu sintēzē 180 °C temperatūrā spiediena pazemināšana no 13 līdz 10 bar palielina ZnWO₄ īpatnējo virsmu no 36,7 m²/g līdz 46,9 m²/g. Analogi hidrotermālā sintēzē spiediena pazemināšana no 15 bar līdz 5 bar un temperatūras pazemināšana no 240 °C līdz 180 °C palielina ZnWO₄ īpatnējo virsmu no 31,3 m²/g līdz 42,8 m²/g un samazina kristalītu izmēru no 28 nm līdz 19 nm. Bismuta volframāta sintēzē būtiska produkta parametru atkarība no spiediena nav konstatēta.

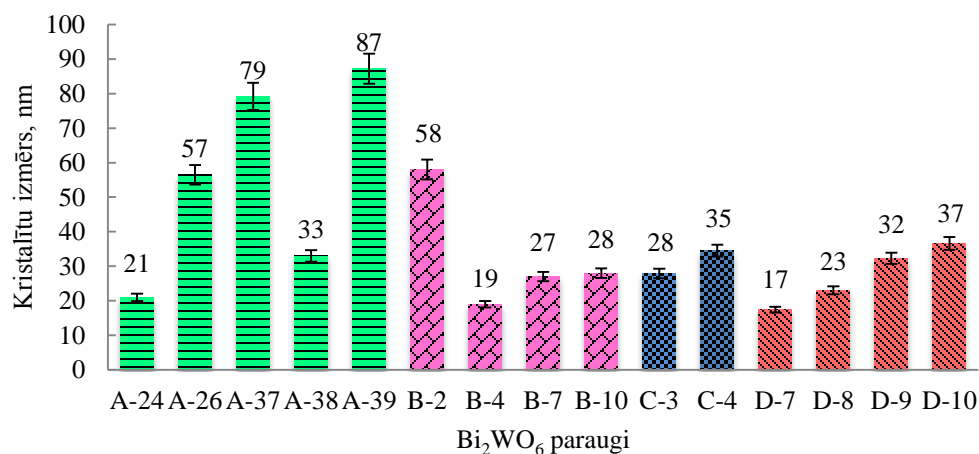
Kopumā, salīdzinot hidrotermālā un mikroviļņu sintēzē attiecīgi 240 °C un 180 °C iegūtu paraugu (C-1, D-3) parametrus, jāatzīmē, ka, neskatoties uz ievērojamo karsēšanas laiku atšķirību (240 un 20 minūtes), iegūtā ZnWO₄ īpatnējā virsma attiecīgi 31,3 m²/g un 36,1 m²/g un kristalītu izmēri attiecīgi 28 un 25 nm ir tuvi. Bi₂WO₆ paraugi ar lielāko īpatnējo virsmu (29,8 m²/g) un mazākajiem kristalītu izmēriem (17 nm) iegūti mikroviļņu sintēzē.

Analizējot abas metodes, var secināt, ka šo metožu izmantošana nodrošina tīru volframātu iegūšanu ievērojami īsākā laikā un lielāka priekšrocība ir mikroviļņu sintēzei, samazinot sintēzes laiku līdz 20 minūtēm. Par labu mikroviļņu sintēzei liecina arī temperatūras režīms, kas nepārsniedz 180 °C. Vides pH praktiski neietekmē fāžu sastāvu, bet tā maiņa nosaka īpatnējās virsmas un kristalītu izmērus. Paraugus ar lielāku īpatnējo virsmu iegūst, sintēzi veicot skābā vai neitrālā vidē.

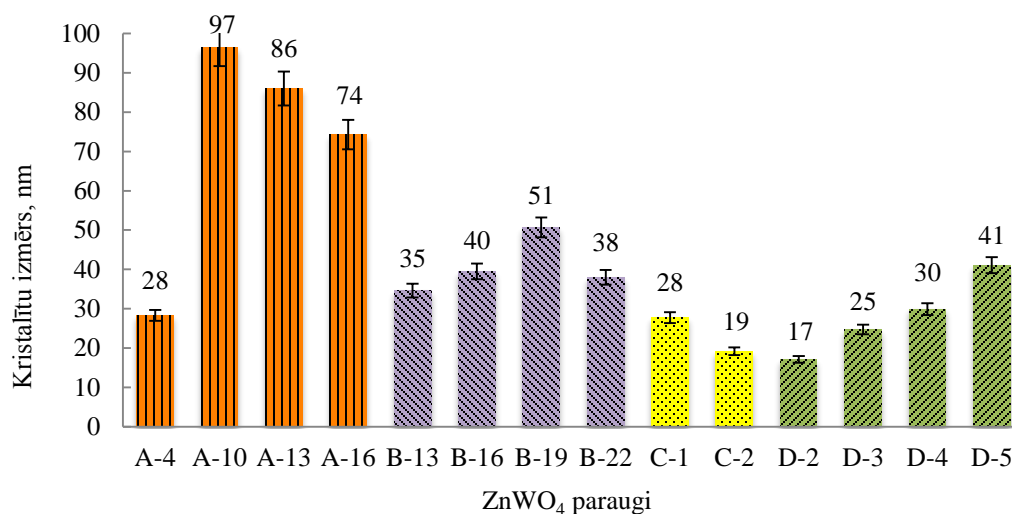
4. Sintēzes parametru ietekme uz kristalītu izmēriem un īpatnējo virsmu

Noskaidrots, ka volframātu sintēzes parametri (temperatūra, sintēzes laiks, vides pH, koncentrāciju attiecība, organiskā degšanas aģenta un kausējuma daba) ietekmē ne tikai fāžu sastāvu, bet arī kristalītu izmērus, daļiņu morfoloģiju un īpatnējo virsmu.

Attēlā 6. un 7. parādīta kristalītu izmēru maiņa atkarībā no sintēzes veida. Redzams, ka A sērijas paraugu kristalītu izmēriem ir tendence pieaugt, palielinoties kausējuma temperatūrai, kas ir tiešā veidā atkarīga no izmantotā sāļu kausējuma. Var secināt, ka zemākās kausējumu temperatūras nodrošina produktus ar mazākiem kristalītu izmēriem, piemēram, bismuta volframāta A-24 paraugs ar 21 nm kristalītiem un cinka volframāta A-4 paraugs ar 28 nm kristalītiem.



6. att. Bismuta volframāta kristalītu izmēri atkarībā no iegūšanas veida



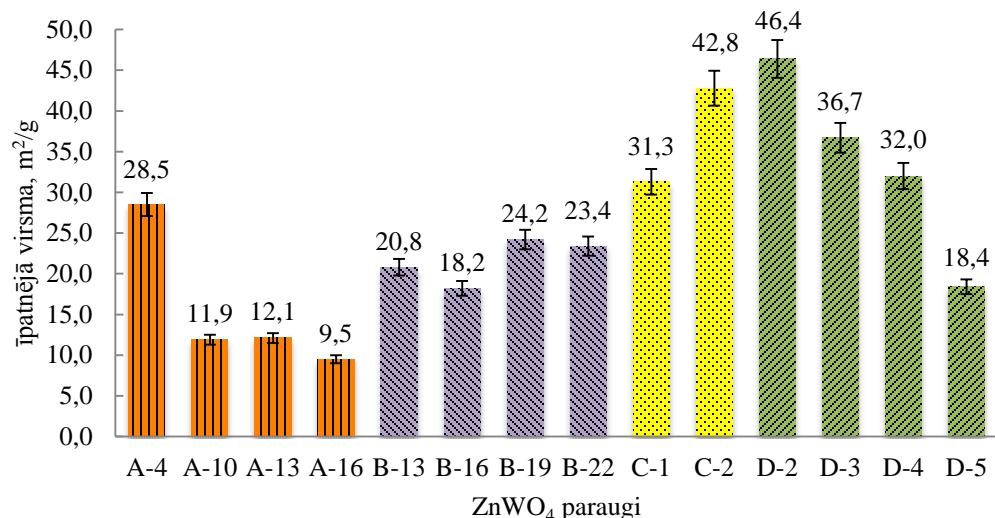
7. att. Cinka volframātu paraugu kristalītu izmēri atkarībā no iegūšanas veida

Bismuta volframāta B sērijas paraugam B-2 novēroti lielākie kristalīti - 58 nm. Paraugs iegūts, par degšanas aģentu izmantojot citronskābi, un lielais kristalītu izmērs attiecībā pret pārējiem B sērijas paraugiem skaidrojams ar samērā stabilu metālu kompleksu izveidošanos, kas degšanas procesa laikā grūtāk sadalās un ir ar potenciāli augstāku uzliesmošanas temperatūru. Jāatzīmē, ka B-2 parauga rentģendifraktometrijas analīze uzrāda Bi₁₄W₂O₂₇ fāzes klātbūtni, kas kopā ar kristalītu izmēru analīzi apstiprina, ka citronskābes izmantošana bismuta volframāta iegūšanā nav efektīva.

Sola-gela pašaizdegšanās B sēriju sintēzēs iegūts bismuta volframāts ar kristalītu izmēriem 19 – 58 nm (6. att.), bet cinka volframāts ar kristalītu izmēriem diapazonā 35 – 51 nm (B sērijas paraugi 7. att.). Kristalītu izmēri pašaizdegšanās reakcijās mainās atkarībā no sintēzes maisījuma sastāva, ko nosaka izmantotā degšanas aģenta un nitrātjonu attiecība. Palielinoties organiskā degšanas reaģenta daudzumam, novērota kristalītu lieluma samazināšanās. Piemēram, par degšanas reaģentu izmantojot etilēnglikolu ar org/NO₃⁻ attiecību 0,33, iegūti kristalīti ar izmēriem 27 nm (B-6 paraugs), bet, palielinot šo attiecību līdz 0,50 un 0,67, kristalītu izmēri samazinās attiecīgi līdz 24 nm (B-5 paraugs) un 19 nm (B-4 paraugs). Izskaidrojums šādai tendencei ir temperatūras maiņa degšanas reakcijā, jo lielāka organiskā degšanas aģenta koncentrācija sekmē strauju temperatūras pieaugumu un līdz ar to spontānu mazu kristalītu veidošanos. Šādi novērojumi izdarīti visiem B sēriju sintēzēs iegūtajiem volframātu paraugiem un ļauj secināt, ka optimālu mazāku kristalītu iegūšanai org/NO₃⁻ attiecībai būtu jātiecas uz 0,67. Jāatzīmē gan, ka etilēnglikola klātbūtnē sintezētie paraugi satur arī blakusfāzes, kas var ietekmēt kristalītu augšanu.

Hidrotermālā procesā iegūto Bi₂WO₆ kristalītu izmēri nedaudz pārsniedz analogi sintezēto ZnWO₄ kristalītu izmērus. Mikroviļņu sintēzē 180 °C temperatūrā iegūto Bi₂WO₆ un ZnWO₄ paraugu kristalītu izmēri ir vienādi – 17 nm. Hidrotermālā un mikroviļņu sintēzē zemā temperatūra un īsais procesa laiks sekmē sīkāku volframātu kristalītu veidošanos, salīdzinot ar kausēto sāļu un sola-gela procesiem.

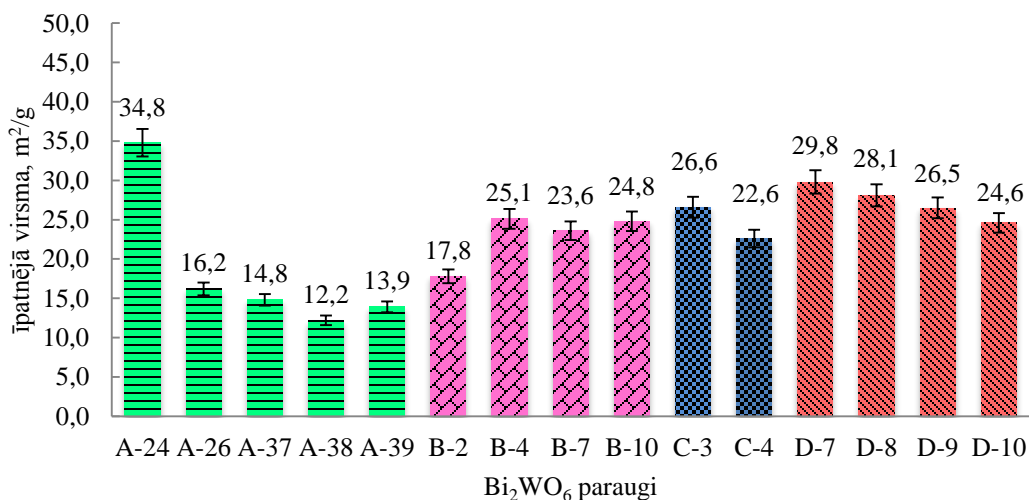
Kristalītu izmēru maiņa korelē ar paraugu īpatnējās virsmas izmaiņām sintēzes degšanas procesā. Kā jau iepriekš minēts, īpatnējai virsmai ir tendence samazināties, ja pieaug karsēšanas temperatūra. Tas notiek tādēļ, ka karsējot tiek veicināta daļiņu augšana un rekristalizācija, kas samazina īpatnējo virsmu. 8. un 9. attēls parāda šo likumsakarību, analizējot kopējo tendenci starp sērijām.



8. att. Cinka volframātu paraugu īpatnējā virsma atkarībā no iegūšanas veida

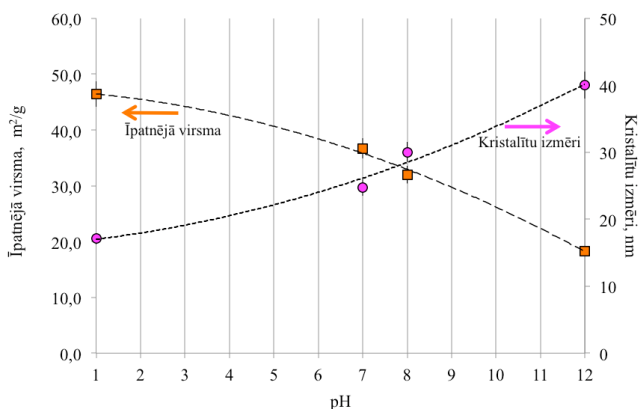
8. attēlā redzams, ka zemākās temperatūrās iegūtie cinka volframāta paraugi no C sērijas (240 °C), D sērijas (180 °C) un A sērijas (paraugs A-4, 350 °C) ir ar īpatnējo virsmu virs 28,5 m²/g un tā sasniedz 46,4 m²/g. Līdz ar to var secināt, ka, mainot iegūšanas metodi, var iegūt cinka volframātu ar vēlamu īpatnējo virsmu plašā diapazonā līdz pat 46,4 m²/g, par efektīvāko iegūšanas metodi atzīstot mikroviļņu sintēzi.

Kopumā iegūti bismuta volframāta paraugi plašā īpatnējās virsmas diapazonā no 12,2 m²/g (paraugs A-38) līdz 34,8 m²/g (paraugs A-24). Paraugus ar lielāku īpatnējo virsmu nodrošina mikroviļņu (24,6 – 29,8 m²/g, C sērija), hidrotermālā (22,6 – 26,8 m²/g, D sērija), sola-gela (17,8 – 25,1 m²/g, B sērija) un KNO₂ kausējumu sintēzes (paraugs A-24, 34,8 m²/g).

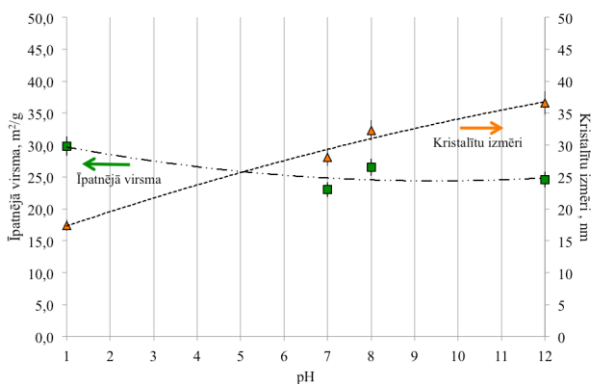


9. att. Bismuta volframātu paraugu īpatnējā virsma atkarībā no iegūšanas veida

Īpatnējo virsmu un kristalītu izmērus ietekmē arī sintēzes vides pH maiņa. Mikroviļņu sintēzes (D sērija) procesa laikā novēro volframātu īpatnējās virsmas samazināšanos, ja sintēzes pH palielinās (10. un 11. att.). Vienlaicīgi noskaidrots, ka, mainot vides pH, nenovēro citu fāžu rašanos un visos gadījumos no lietotajām izejvielām iegūti tīri volframāti, bet maksimālu volframātu īpatnējo virsmu nodrošina sintēze skābā vidē (pH 1 – 4).



10. att. Mikroviļņu sintēzes maisījuma vides pH ietekme uz ZnWO₄ kristalītu izmēriem un īpatnējo virsmu



11. att. Mikroviļņu sintēzes maisījuma vides pH ietekme uz Bi₂WO₆ kristalītu izmēriem un īpatnējo virsmu

Secināts, ka optimālākais gan cinka volframāta, gan bismuta volframāta iegūšanas veids ir mikroviļņu sintēze skābā vai neitrālā vidē, jo nodrošina produktus ar augstu īpatnējo virsmu un maziem kristalītu izmēriem.

5. Paraugu termiskās apstrādes ietekme uz fāžu sastāvu, īpatnējo virsmu un kristalītu izmēriem

Praugu termiska apstrāde pēc sola-gela sintēzēm veikta visiem paraugiem (4. tabula) neatkarīgi no to sākotnējā fāžu sastāva. Termiskā apstrāde veicina kristāliskuma pakāpes palielināšanos. Termiski apstrādātiem bismuta volframātu paraugiem ar nestehiometriskajām fāzēm Bi₁₄W₂O₂₇ un Bi₁₄WO₂₄ novērojama reakcijas turpināšanās, izveidojot galaproduktu Bi₂WO₆. Cinka volframātam nav novērota citu fāžu veidošanās, izņemot gadījumus, kad nepilnīgi izreaģējušas izejvielas termiskās apstrādes laikā turpina reakciju, izveidojot ZnWO₄.

4. tabula

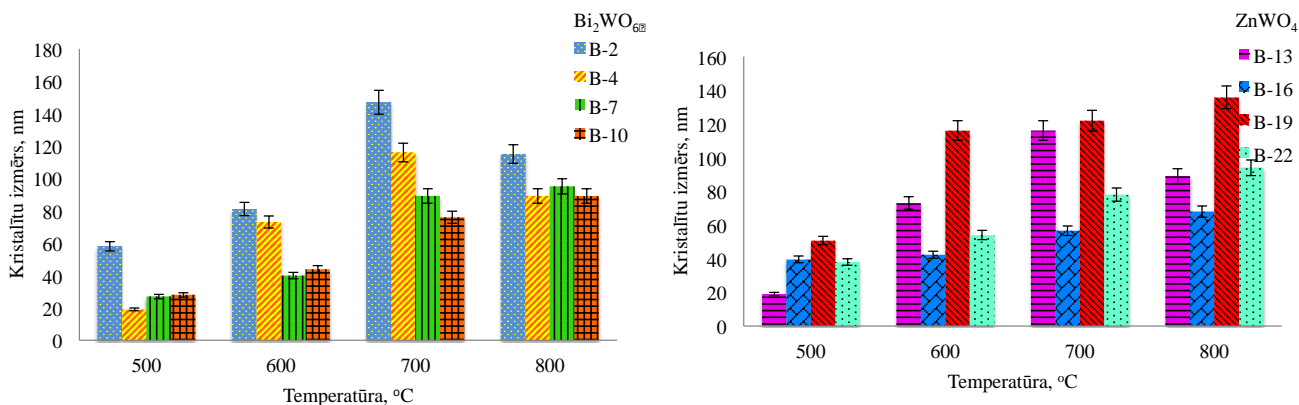
Volframātu fāžu sastāvs, kristalītu izmēru un īpatnējās virsmas atkarība no karsēšanas temperatūras

Oksīdu sistēma	Izejas paraugs	Degšanas aģents	T, °C	Īpatnējā virsma, m ² /g	Kristālītu izmēri, nm	Fāžu sastāvs
Bi ₂ O ₃ -WO ₃	B-2	Citronskābe	500	17,8	58	Bi ₂ WO ₆ , Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ , Bi ₁₄ WO ₂₄ (z)*
			600	13,8	81	Bi ₂ WO ₆ , Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ , Bi ₁₄ WO ₂₄ (z)
			700	9,8	147	Bi ₂ WO ₆ , Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ (z)
			800	6,9	115	Bi ₂ WO ₆
	B-4	Etilēnglikols	500	25,1	19	Bi ₂ WO ₆ , Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ , Bi ₁₄ WO ₂₄ (z)
			600	16,7	73	Bi ₂ WO ₆ , Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇
			700	12,9	116	Bi ₂ WO ₆ , Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ (z)
			800	6,1	89	Bi ₂ WO ₆
	B-7	Glicīns	500	23,6	27	Bi ₂ WO ₆
			600	18,6	40	Bi ₂ WO ₆
700			11,5	89	Bi ₂ WO ₆	

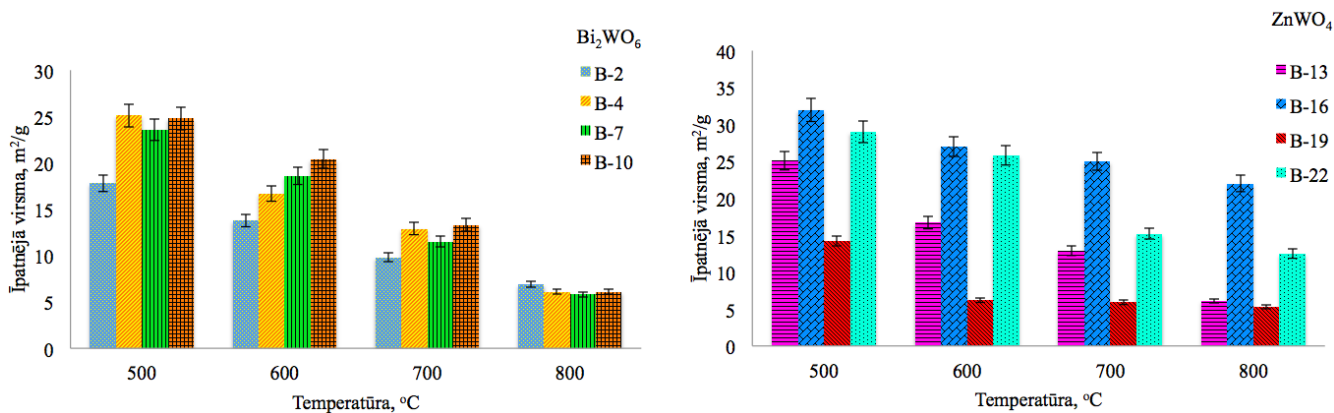
Oksīdu sistēma	Izejas paraugs	Degšanas aģents	T, °C	Īpatnējā virsma, m ² /g	Kristalītu izmēri, nm	Fāžu sastāvs
	B-10	Glicerīns	800	5,8	95	Bi ₂ WO ₆
			500	24,8	28	Bi ₂ WO ₆
			600	20,4	44	Bi ₂ WO ₆
			700	13,3	76	Bi ₂ WO ₆
			800	6,1	89	Bi ₂ WO ₆
ZnO-WO ₃	B-13	Citronskābe	500	20,8	35	ZnWO ₄
			600	15,8	47	ZnWO ₄
			700	10,5	69	ZnWO ₄
			800	7,6	95	ZnWO ₄
	B-16	Etilēnglikols	500	32,0	40	ZnWO ₄
			600	27,0	42	ZnWO ₄
			700	25,0	57	ZnWO ₄
			800	22,0	68	ZnWO ₄
	B-19	Glicīns	500	14,2	51	ZnWO ₄
			600	6,2	116	ZnWO ₄
			700	5,9	122	ZnWO ₄
			800	5,3	136	ZnWO ₄
	B-22	Etanols	500	29,0	38	ZnWO ₄
			600	25,8	54	ZnWO ₄
			700	15,2	78	ZnWO ₄
			800	12,5	94	ZnWO ₄

*z – zīmes, zem kvantificēšanas robežas

Fotokatalizatoru īpatnējās virsmas un kristalītu izmēru analīze ir svarīga, jo no šiem raksturlielumiem ir atkarīgs aktīvo centru daudzums uz fotokatalizatoru virsmas. Kristalītu izmēri palielinās paaugstinātās temperatūrās, ko var izskaidrot ar rekristalizācijas procesu, mazākiem kristalītiem saplūstot lielākos. Šo efektu labi parāda 12. un 13. attēli.



12. att. Bismuta un cinka volframātu paraugu kristalītu izmēri atkarībā no karsēšanas temperatūras



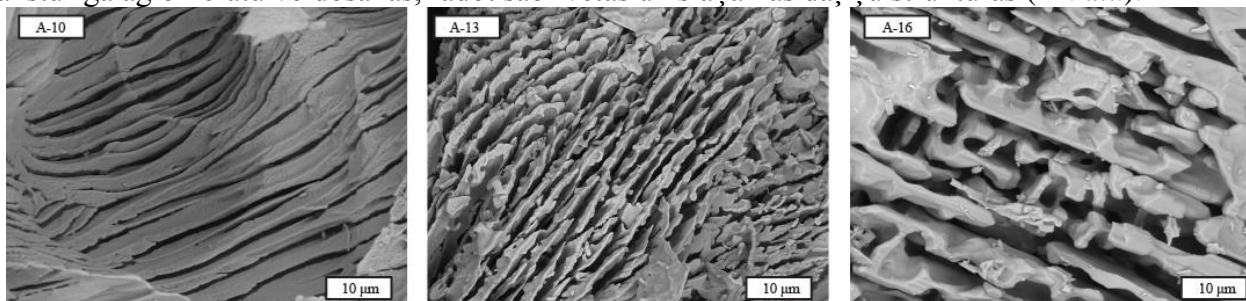
13. att. Bismuta un cinka volframātu paraugu īpatnējā virsma atkarībā no karsēšanas temperatūras

Atsevišķos gadījumos novērota tendence kristalītu izmēriem samazināties pēc to palielināšanās karsēšanas procesā (B-2, B-4, B-13 paraugiem). Tas ir maz pētīts efekts, tomēr to var skaidrot dažādi. Var pieņemt, ka, pirmkārt, notiek daļiņu rekristalizācija, bet, otrkārt, Bi₂WO₆ augstās temperatūrās ir novērotas vairākas polimorfās formas, kā rezultātā notiek režģa konfigurācijas maiņa, un tā var izraisīt šādu efektu, jo rekristalizācijas laikā pastāv iespēja nelielos daudzumos izveidoties amorfai fāzei, tādējādi var samazināties parauga vidējie kristalītu izmēri.

6. Daļiņu morfoloģijas analīze

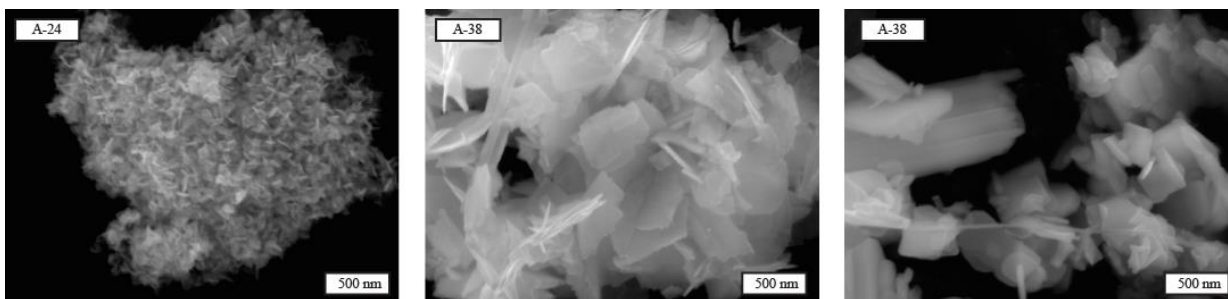
Daļiņu morfoloģijas pētījumi veikti, lai novērtētu tās atkarību no sintēzes metodes un temperatūras. Prognozēts, ka, mainot volframātu iegūšanas veidu, mainās arī iegūto daļiņu morfoloģija. Pārskats par volframātu daļiņu aglomerātu morfoloģijas maiņu atkarībā no iegūšanas apstākļiem un karsēšanu apkopots turpmākajos attēlos.

Sāļu kausējumos 680 – 850 °C temperatūrās iegūtiem ZnWO₄ paraugiem (A-10, A-13 un A-16) raksturīga aglomerātu veidošanās, radot sablīvētas un slāņainas daļiņu struktūras (14. att.).



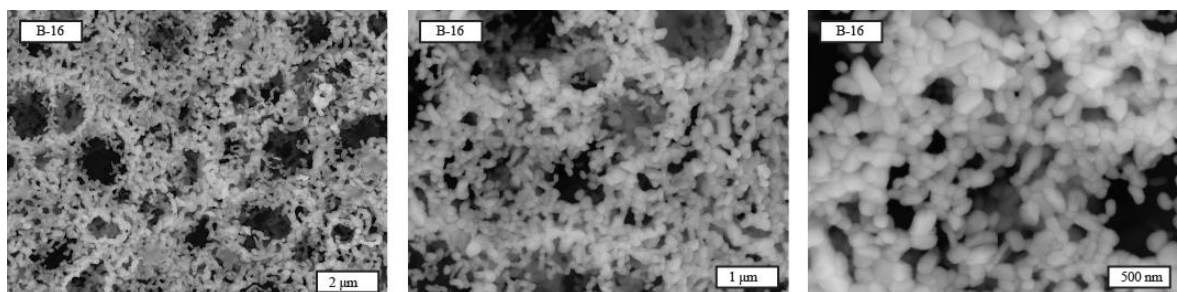
14. att. ZnWO₄ paraugu A-10, A-13 un A-16 morfoloģijas ar slāņainas formas daļiņām

Šajās struktūrās grūti noteikt atsevišķu daļiņu izmērus un formu. Var pieņemt, ka augstās procesa temperatūras sekmē daļiņu salipšanu un sakusušu struktūru veidošanos. Zemākā temperatūrā (350 °C) NaNO₃ kausējuma vidē veidojas atsevišķas neregulāras formas vai adatveida daļiņas. Tas liecina, ka zema sintēzes temperatūra būtiski ierobežo agregātu veidošanos. Sāļu kausējumos iegūtā Bi₂WO₆ paraugiem ir raksturīgas garenas plākšņveida daļiņas, kuras veido ortorombiski kristāli ar vienu izteikti garāku plakni (15. att.). Anizotropisku bismuta volframāta daļiņu veidošanos apstiprināja arī rengendifraktometriskie pētījumi.



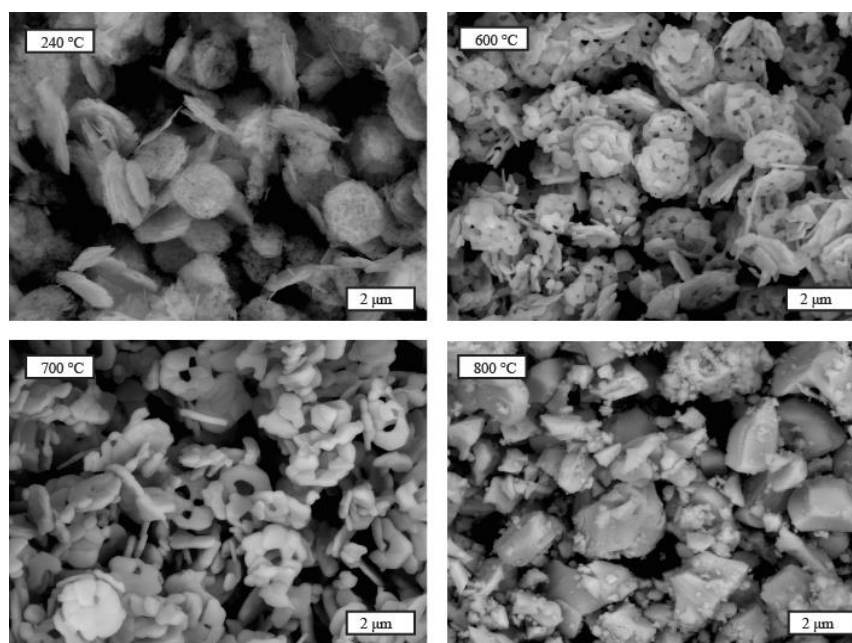
15. att. Sāļu kausējumos iegūto Bi_2WO_6 paraugu A-24 un A-38 mikrofotogrāfijas

Sola-gela pašizdegšanās procesā iegūtos Bi_2WO_6 paraugos veidojas poraini, sūkļveida aglomerāti, kuros grūti identificēt atsevišķas daļiņas. Agregātu forma ir maz atkarīga no izmantotā degšanas aģenta. Savukārt, paraugu papildus karsēšana $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā rekristalizācijas rezultātā palielina agregātu izmērus un līdztekus tiem veidojas arī atsevišķas diegveida daļiņas. Sola-gela pašizdegšanās procesā iegūtam ZnWO_4 paraugam raksturīga noapaļotu un īsu stieņveida daļiņu veidošanās, kuras apvienotas porainos aglomerātos (16. att.).



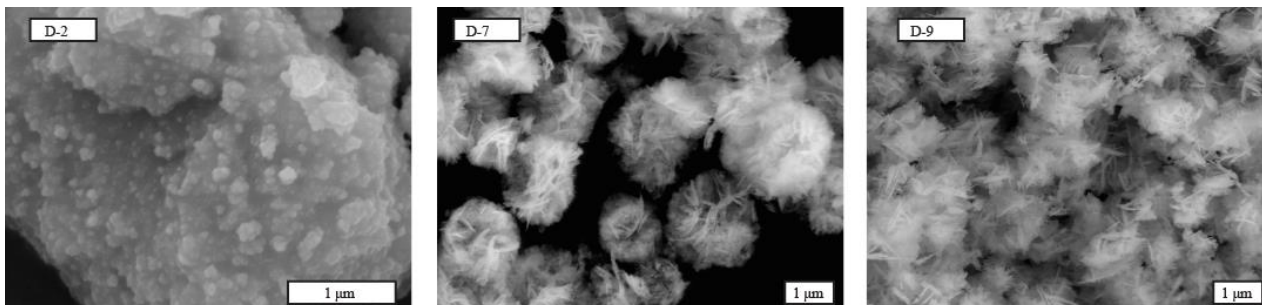
16. att. ZnWO_4 sola-gela sintēzē iegūtā parauga B-16 dažāda palielinājuma mikrofotogrāfijas.

Hidrotermālā sintēzē $240\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā iegūtas samērā liela izmēra ($0,2 - 2\text{ }\mu\text{m}$) ziedveida vai pārsļveida daļiņas. Paraugu papildus karsēšana līdz $800\text{ }^\circ\text{C}$ pakāpeniski palielina daļiņu vai to aglomerātu izmērus un izmaina to formu (17. att.).

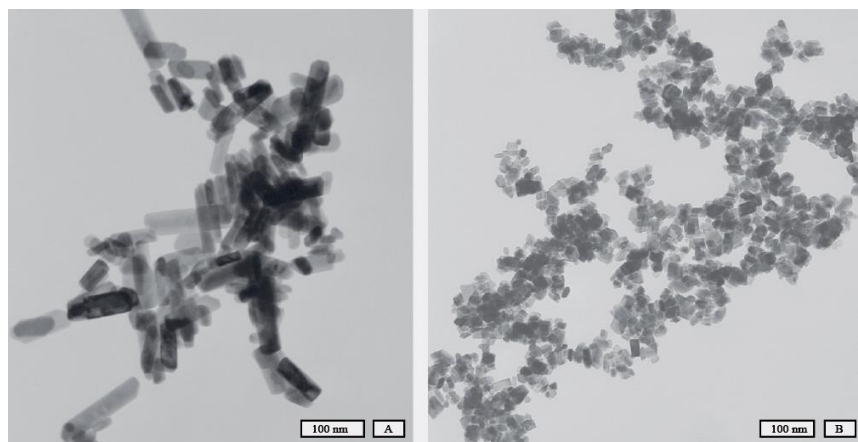


17. att. Hidrotermālā sintēzē iegūtā Bi_2WO_6 parauga C-3 morfoloģijas atkarība no karsēšanas temperatūras

Atšķirībā no $ZnWO_4$ stienveida daļiņām (garums līdz 150 nm, diametrs ~25-30 nm), kas iegūtas ar hidrotermālo paņēmienu, mikroviļņu sintēze zemās procesa temperatūras un īsā sintēzes laika dēļ sekmē sīku, noapaļotu $ZnWO_4$ nanodaļiņu (<30-40 nm) veidošanos ar vienmērīgu daļiņu sadalījumu (19. att.). Savukārt Bi_2WO_6 paraugos esošie agregāti sastāv no sīkām pārsļveida un adatveida daļiņām (18. att.).



18. att. $ZnWO_4$ parauga D-2 un Bi_2WO_6 paraugu D-7 un D-9 daļiņu aglomerāti, kas iegūti mikroviļņu sintēzē



19. att. $ZnWO_4$ parauga nanodaļiņas, kas iegūtas hidrotermālajā (A) un mikroviļņu sintēzē (B)

Ar skenējošo elektronu mikroskopiju veiktie pētījumi liecina, ka visām iegūtajām volframātu nanodaļiņām ir raksturīga tendence veidot vairāk vai mazāk izteiktus agregātus. Šī tendence ir mazāk izteikta daļiņām, kas iegūtas ar sola-gela pašaiždegšanās, hidrotermālo un mikroviļņu paņēmienu. Aglomerātu veidošanās aprūstina reālo daļiņu izmēru noteikšanu. Tomēr jāatzīmē, ka volframātu šķietamais daļiņu izmērs ievērojami pārsniedz rengendifraktometriski pēc difrakcijas maksimumu platuma noteiktos kristalītu izmērus, jo daļiņas var sastāvēt no vairākiem kristalītiem.

7. Kopsavilkums par sintēzes metodēm

Izvēlēto Bi_2WO_6 un $ZnWO_4$ nanodaļiņu sintēzes metožu pilnveidošana un salīdzināšana pēc tādiem kritērijiem kā iegūto savienojumu fāžu sastāvs, īpatnējā virsma un kristalītu izmēri ļauj secināt, ka optimāli procesa parametri nodrošina kvalitatīvu nanodaļiņu iegūvi ar samērā līdzīgiem parametriem.

Sāļu kausējumos rekomendējamie volframātu sintēzes režīmi:

1. Bi_2WO_6 nanodaļiņu ar īpatnējo virsmu 31,5 – 34,8 m^2/g , kristalītu izmēru ap 21 nm sintēzi jāveic KNO_3 kausējumā pie 350 °C; produkta/kausējuma attiecība 1:4 – 1:8.
2. $ZnWO_4$ nanodaļiņu ar īpatnējo virsmu 28,5 m^2/g un kristalītu izmēru 25 – 28 nm sintēze jāveic $NaNO_3$ sāļu kausējumā pie 350 °C; produkta/kausējuma attiecība 1:2 – 1:4.

Sola-gela pašaiždegšanās metodes rekomendējamie volframātu sintēzes režīmi:

1. Bi_2WO_6 nanodaļiņu ar īpatnējo virsmu 23,6 – 24,8 m^2/g un kristalītu izmēru 27 – 28 nm sintēze jāveic, izmantojot par degšanas aģentu glicīnu vai glicerīnu, kuru attiecība pret NO_3^- 0,67.
2. ZnWO_4 nanodaļiņu ar īpatnējo virsmu 20,8 – 23,9 m^2/g un kristalītu izmēru 34 – 38 nm sintēze jāveic degšanas aģentu - citronskābes vai etanola klātbūtnē; attiecība degšanas aģents/ NO_3 0,67.

Hidrotermālā sintēzē rekomendējamie volframātu iegūšanas režīmi:

1. Bi_2WO_6 nanodaļiņu ar īpatnējo virsmu 26,6 m^2/g un kristalītu izmēru 27 nm sintēze jāveic pie 180 – 240 °C, 8 bar spiedienā, pH 7, procesa ilgums – 240 minūtes.
2. ZnWO_4 nanodaļiņu ar īpatnējo virsmu 42,8 m^2/g un kristalītu izmēriem 20 nm sintēze jāveic pie 180 °C, 5 bar spiedienā, pH 7, procesa ilgums – 240 minūtes.

Mikroviļņu sintēzē rekomendējamie volframātu iegūšanas režīmi:

1. Bi_2WO_6 nanodaļiņu ar īpatnējo virsmu 29,8 m^2/g un kristalītu izmēriem 17 nm sintēze jāveic pie 180 °C, 13 bar spiedienā, pH 1-7, procesa ilgums – 40 minūtes.
2. ZnWO_4 nanodaļiņu ar īpatnējo virsmu 46,9 m^2/g un kristalītu izmēriem 17 nm sintēze jāveic pie 180 °C, 10 bar spiedienā, pH 7, procesa ilgums – 40 minūtes.

Lai gan visas izmantotās metodes nodrošina volframātu nanodaļiņu iegūvi, tomēr hidrotermālā un mikroviļņu sintēze dod ievērojamu darba laika un elektroenerģijas ietaupījumu, jo procesi noris vienā stadijā, zemākās temperatūrās un īsā laika periodā. Tomēr daļiņu morfoloģijai un kristāliskā režģa iespējamo defektu atkarībai no volframātu sintēzes metodes var būt noteicoša loma volframātu fotokatalītiskajā aktivitātē. Tādēļ optimālu volframātu fotokatalizatoru sintēzes metodi var rekomendēt tikai pēc to aktivitātes izvērtēšanas.

8. Fotokatalīzes spējas novērtēšana

Fotokatalīzes procesa laikā viens no pirmajiem etapiem ir metilēnzilā (MZ) adsorbcija uz katalizatora virsmas, ko var novērot fotokatalīzes eksperimentu laikā. Eksperimentāli noteikts, ka, lai iestātos MZ līdzsvara koncentrācija tumsas apstākļos, ir nepieciešamas vidēji 30 minūtes. Šajā laikā MZ adsorbējas uz katalizatora virsmas, samazinot MZ koncentrāciju par aptuveni 20%. Tādēļ priekšnoteikums objektīviem MZ sadalīšanas reakciju kinētikas pētījumiem ir maisījuma (MZ šķīdums ar katalizatoru) 30 minūšu izturēšana tumsā. Fotokatalītisko spēju novērtēšanai izmantoto paraugu raksturojums dots 5. tabulā.

5. tabula

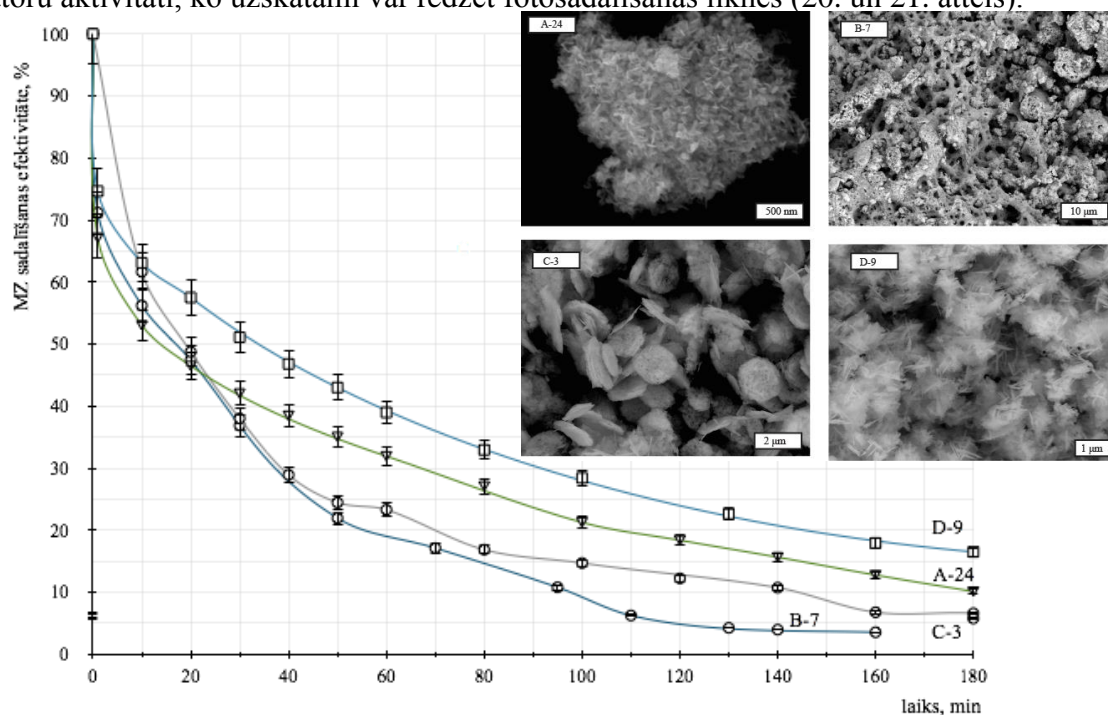
Fotokatalīzes eksperimentos izmantoto paraugu raksturojums

Oksīdu sistēma	Parauga apzīmējums	Īpatnējā virsma, m^2/g	Kristalītu izmērs, nm	Daļiņu raksturojums
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$	A-24 (1:2)	26,0	42	plāksņveida kristālu aglomerāti
	B-6	19,1	40	poraini aglomerāti
	B-7	23,6	27	poraini aglomerāti ar grūti izšķiramām daļiņu robežām
	B-10 (500 °C)	24,8	28	poraini aglomerāti ar grūti izšķiramām daļiņu robežām
	B-11 (500 °C)	20,4	40	aglomerāti
	B-10 (700 °C)	13,3	74	aglomerāti
	B-10 (800 °C)	6,1	89	aglomerāti
	C-3	26,6	28	pārslveida/ziedveida daļiņas
	D-9	26,5	32	adatveida daļiņas
ZnO-WO_3	A-4	28,5	28	adatveida daļiņas
	B-13 (500 °C)	20,8	35	sfēriski daļiņu aglomerāti

Oksīdu sistēma	Parauga apzīmējums	Īpatnējā virsma, m ² /g	Kristālītu izmērs, nm	Daļiņu raksturojums
	B-13 (600 °C)	15,8	47	sfēriski daļiņu aglomerāti
	B-13 (700 °C)	10,5	69	sfēriski daļiņu aglomerāti
	B-13 (800 °C)	7,6	95	sfēriski daļiņu aglomerāti
	B-16	25,0	39	sfēriski daļiņu aglomerāti
	B-25	27,4	24	aglomerāti
	C-1	31,3	28	sfēriskas daļiņas
	D-2	46,4	17	smalkas sfēriskas daļiņas

9. Daļiņu morfoloģijas ietekme uz metilēnzilā (MZ) sadalīšanas kinētiku

Daļiņu morfoloģija MZ ūdens šķīduma sadalīšanā ir svarīga, jo dažāda veida daļiņām ir atšķirīga aktivitāte. Apstiprinājumu tam var redzēt MZ sadalīšanas līknēs (20. att.), kur atkarībā no morfoloģijas redzamas ievērojamas atšķirības katalizatoru paraugiem ar samērā līdzīgām īpatnējām virsmām (bismuta volframātam 23,6 – 26,6 m²/g, bet cinka volframātam 27,4 – 46,4 m²/g). Ir noskaidrots, ka katalizatora aktivitāte var būt atkarīga no tā, kādā veidā izvietojas un ar ko saistās skābekļa atoms uz daļiņu virsmas. Līdz ar to virsmas topoloģija būtiski var mainīt arī volframātu fotokatalizatoru aktivitāti, ko uzskatāmi var redzēt fotosadalīšanas līknēs (20. un 21. attēls).

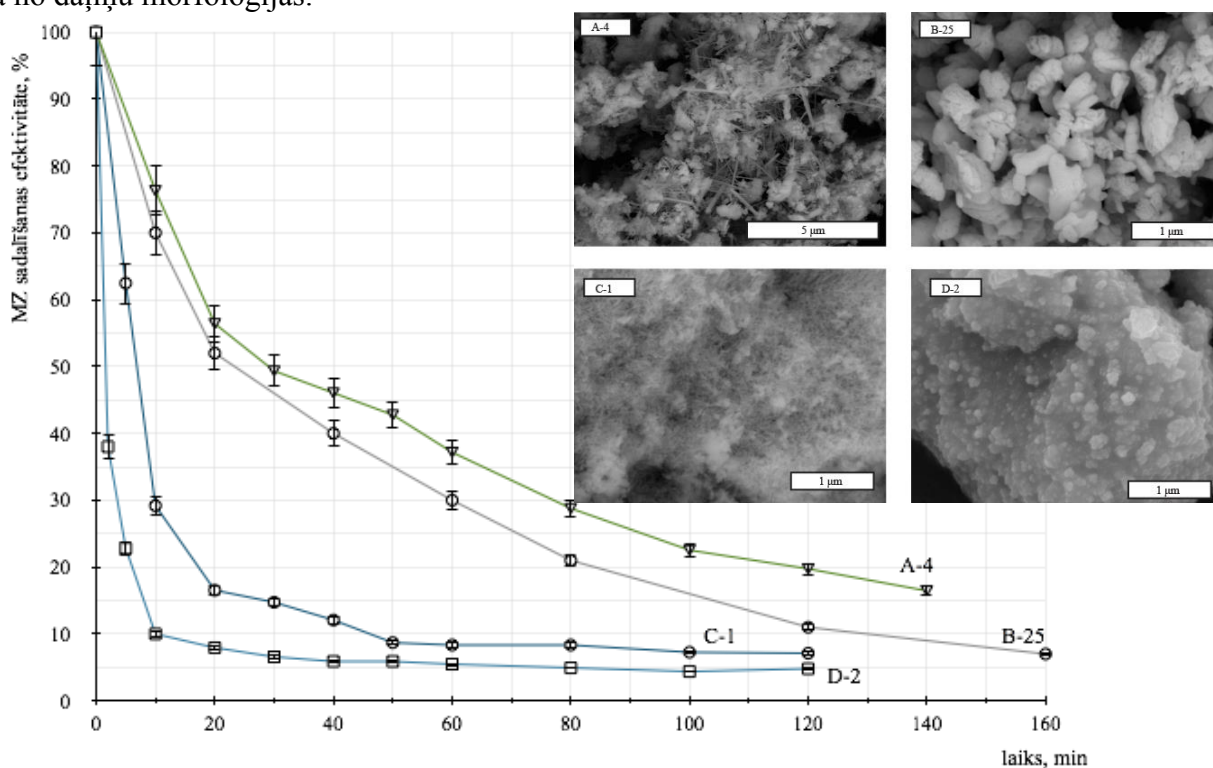


20. att. MZ sadalīšanas līknes, izmantojot Bi₂WO₆ fotokatalizatorus ar dažādu morfoloģiju.

Mikroviļņu sintēzē iegūtam paraugam (D-9) ir raksturīgas adatveida un pārsleveida daļiņas, kas sastāv no mazākām plānām, plāksniņu tipa daļiņām. No fotosadalīšanas līknēm redzams, ka šim paraugam ir par aptuveni 20% zemāka MZ fotosadalīšanas efektivitāte nekā B-7 paraugam, kas pēc 100 minūšu fotokatalīzes ir sadalījis aptuveni 90% MZ. No tā var secināt, ka mikroviļņu sintēze veicina augstas tīrības produkta iegūšanu īsā laikā, bet pārsleveida un adatveida daļiņu veidošanās pazemina katalizatoru fotokatalītisko aktivitāti. Iespējams arī, ka zemā temperatūra veicina kristālisko struktūru defektu rašanos. Labas fotokatalītiskās īpašības uzrāda paraugi B-7 un C-3, 100 minūšu laikā sadalot attiecīgi 90% un 85% MZ. Šie paraugi ir iegūti augstākās temperatūrās nekā paraugi A-24 un D-9, un termiski apstrādāti paraugi uzrāda labākas fotokatalītiskās īpašības, kam par iemeslu ir kristāliskuma palielināšanās un režģa defektu samazināšanās. Parauga A-24 zemāku

aktivitāti var skaidrot ar mazāk aktīvo plākšņveida struktūru veidošanos un lielākiem kristalītu izmēriem.

Cinka volframāta gadījumā daļiņu morfoloģijas ietekme uz MZ sadalīšanas procesu ir izteiktāka (21. att.). Daļiņas, kas iegūtas paaugstinātā spiedienā mikroviļņos un hidrotermālos apstākļos, ir mazākas un ar lielāku īpatnējo virsmu nekā sola-gela pašaizdegšanās procesā (B-25) un kausēto sāļu sintēzē (A-4). Sadalīšanas līknes parāda, ka $ZnWO_4$ fotokatalītiskās īpašības maina savu raksturu atkarībā no daļiņu morfoloģijas.

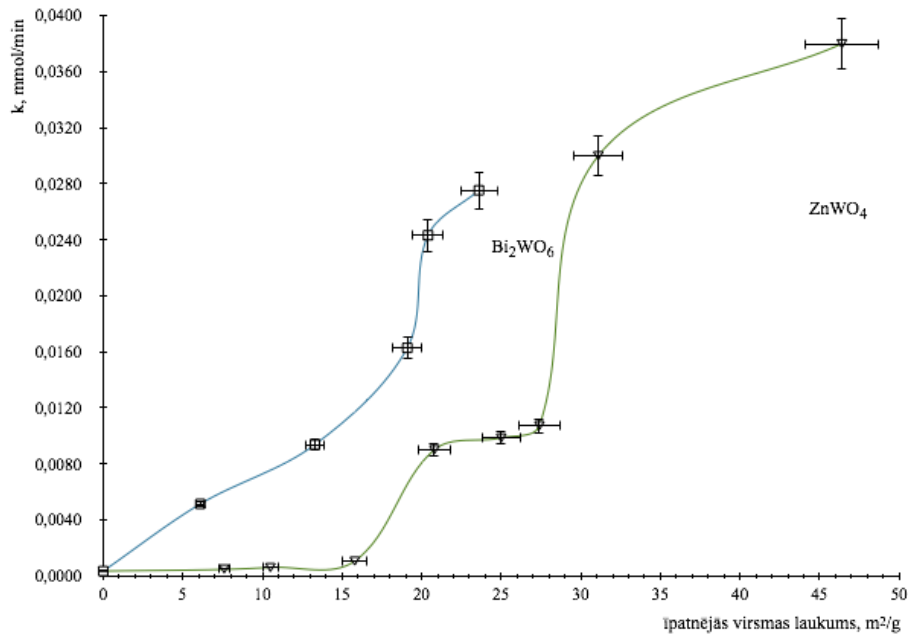


21. att. MZ sadalīšanas līknes, izmantojot $ZnWO_4$ fotokatalizatorus ar dažādu morfoloģiju.

Iegūšanas apstākļu kopums radījis struktūras ar atšķirīgu fotokatalītisko aktivitāti, ko apstiprina MZ sadalīšanas līknes. Secināts, ka MZ sadalīšanas procesu būtiski maina fotokatalizatoru morfoloģija. Sasaistot to ar fotokatalizatoru iegūšanas metodēm, ir iegūts apstiprinājums, ka bismuta volframāta gadījumā plākšņveida/gareni kristāli uzrāda zemāku fotokatalītisko aktivitāti nekā aglomerētas ziedveida struktūras, kas veidojušās augstākā temperatūrā 500 °C. Savukārt hidrotermālajā sintēzē un mikroviļņu sintēzē iegūtas cinka volframāta daļiņas ir par 20-25% efektīvākas nekā sola-gela un kausēto sāļu sintēzē iegūtie produkti.

10. Īpatnējās virsmas un kristalītu izmēru ietekme uz MZ sadalīšanas kinētiku

Analizējot tīru cinka un bismuta volframātu katalizatoru MZ fotosadalīšanas līknes un aprēķinot MZ sadalīšanas ātruma konstanti atkarībā no paraugu īpatnējās virsmas (22. att.), var secināt, ka fotokatalizatoru aktivitāte un MZ fotosadalīšana ir atkarīga no pulveru īpatnējās virsmas. Pieaugot īpatnējai virsmai, notiek efektīvāka MZ fotosadalīšana ar straujāku sadalīšanas procesu, ko rāda sadalīšanas ātruma konstantes pieaugums. Bi_2WO_6 fotokatalizatoriem raksturīgs straujš aktivitātes pieaugums, ja to īpatnējā virsma sasniedz 17-18 m^2/g . Analogu aktivitātes pieaugumu uzrāda $ZnWO_4$ fotokatalizatori ar īpatnējo virsmu lielāku par 28 m^2/g . Tas nozīmē, ka efektīvai fotokatalīzei nepieciešams izmantot Bi_2WO_6 nanodaļiņas ar īpatnējo virsmu lielāku vai vienādu ar 18 m^2/g , bet $ZnWO_4$ nanodaļiņas ar īpatnējo virsmu lielāku par 28 m^2/g .

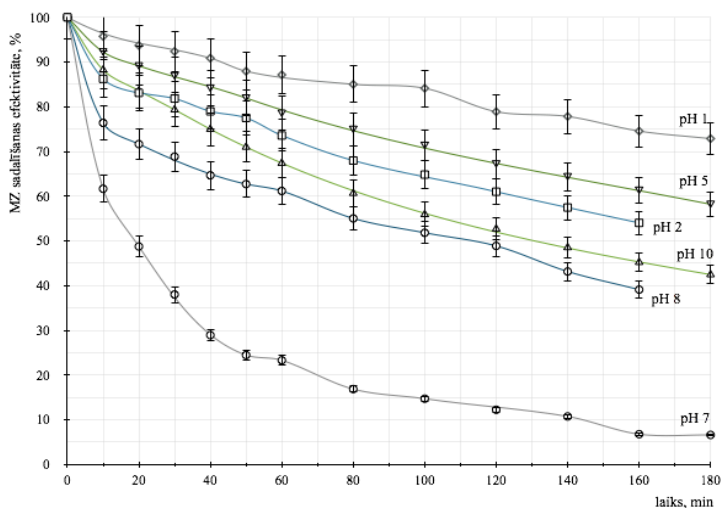


22. att. Īpatnējās virsmas ietekme uz MZ fotokatalītisku sadalīšanu ar dažādiem fotokatalizatoriem

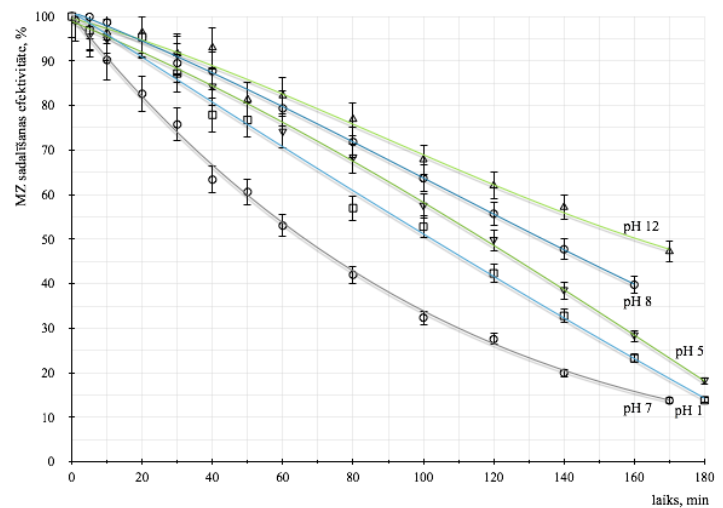
Starp abu sistēmu fotokatalizatoriem vērojamas izteiktas fotokatalītisko spēju atšķirības. Ir redzams, ka ievērojami aktīvāks ir bismuta volframāts un tas MZ ūdens šķīdumā sadala ievērojami aktīvāk. Šādu aktivitāšu starpības pamatā ir aizliegtu zonu atšķirības.

11. Vides pH ietekme uz MZ fotokatalītisko sadalīšanu

Sadalīšanas kinētika MZ ir mainīga un atkarīga no vides pH. Veiktajos eksperimentos bismuta volframāts uzrāda vislabāko MZ sadalīšanu pie pH 7 (23. att.), kas ir tuvu tā nulles lādiņa punktam pH ~6.7. Rezultāti parāda, ka vides pH ir liela ietekme uz MZ sadalīšanas procesu un to skaidro ar H⁺ un OH⁻ grupu spēcīgo ietekmi uz reakcijas procesu. Eksperimentāli pārbaudīts, ka pie pH < 7 bismuta volframātam var notikt disproporcionēšanās par volframskābi un bismuta oksīdu. Savukārt, pie pH > 7 MZ negatīvais lādiņš ietekmē metilēnzilā adsorbciju uz katalizatora virsmas, tādējādi samazinot sadalīšanas intensitāti. Līdzīgas sakarības novērojamas par katalizatoru izmantojot cinka volframātu.

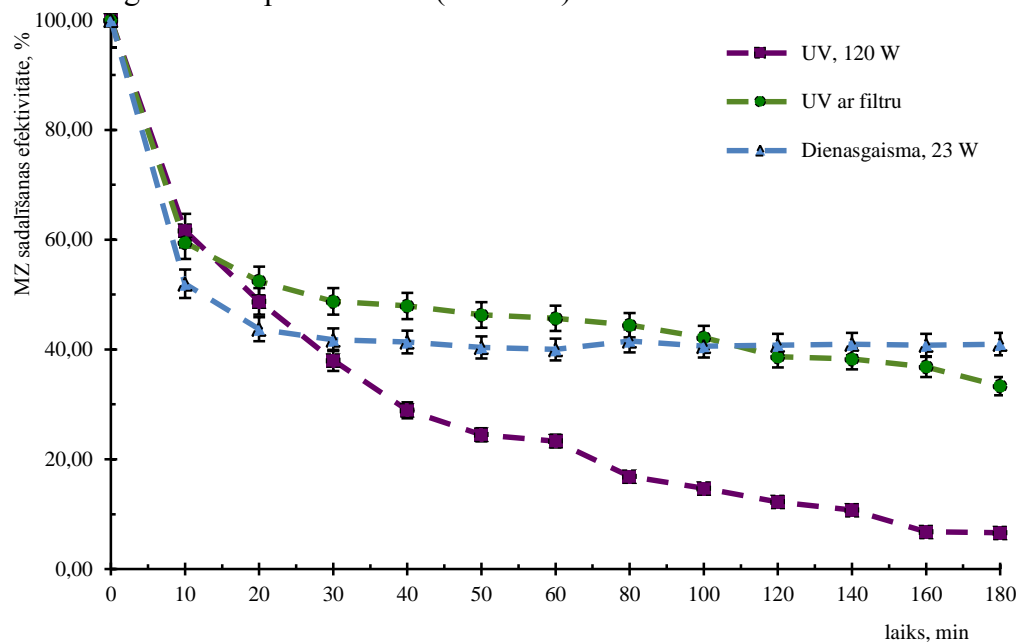


23. att. Eksperimentālās fotokatalītiskās MZ sadalīšanas līknes pie dažādiem vides pH, par katalizatoru izmantojot Bi₂WO₆ (īpatnējā virsma 23,4 m²/g, paraugs B-10)



24. att. Eksperimentālās fotokatalītiskās MZ sadalīšanas līknes pie dažādiem vides pH, par katalizatoru izmantojot ZnWO₄ (īpatnējā virsma 19,1 m²/g, paraugs B-13)

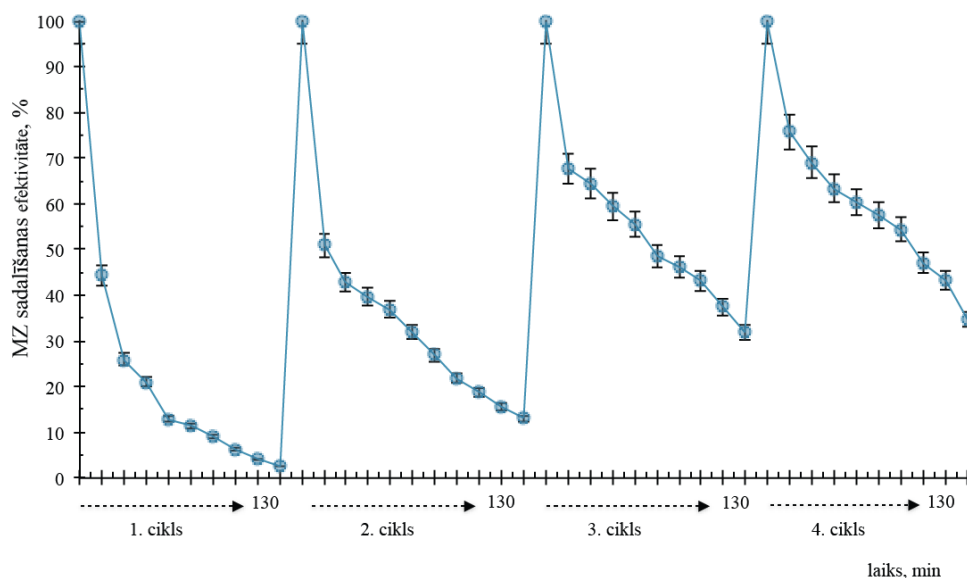
ZnWO₄ gadījumā MZ sadalīšanu ietekmē arī pH maiņa (24. att.). Eksperimentāli novērots, ka efektīvāka MZ sadalīšana ir neitrālā vidē pie pH=7, 2 h laikā sadalot līdz pat 75% metilēnzilā (īpatnējā virsma 19,1 m²/g, paraugs B-13). Bāziskā un skābā vidē novērots sadalīšanas efektivitātes kritums, ko ietekmē šķīdumā esošie H⁺ un OH⁻ joni. Eksperimenti parāda, ka par apgaismojuma avotu izmantojot dienasgaismas spuldzi, notiek samērā aktīva fotoierosināšana un MZ sadalīšana. Šādā veidā process notiek lēnāk nekā izmantojot UV gaismu, taču tas ir skaidrojams ar ievērojami mazāku fotonu enerģiju nekā UV starojumam. Pēc 2 h ilga procesa, starpība starp MZ sadalīšanas pakāpi UV un dienasgaismā ir aptuveni 25% (25. attēls).



25. MZ fotokatalītiskās sadalīšanas līknes, izmantojot Bi₂WO₆ katalizatoru (īpatnējā virsma 23,4 m²/g, paraugs B-10) un dažādus gaismas avotus

12. Atkārtoti izmantotu fotokatalizatoru paraugu fotokatalītiskā aktivitāte

Eksperimentāli noskaidrots arī optimālais atkārtotas fotokatalizatoru izmantošanas reižu skaits. Atkārtoti fotosadalīšanas eksperimenti 130 minūšu laika intervālā, izmantojot vienu un to pašu fotokatalizatoru, nodrošina līdz pat 70% MZ sadalīšanu arī pēc četrām izmantošanas reizēm. Šādi izmantoti katalizatori vēl nodrošina fotosadalīšanas reakcijas, tomēr, lai sasniegtu augstu efektivitāti, nepieciešams ievērojami ilgāks laiks (26. att.). Piemēram, bismuta volframāts ar īpatnējo virsmu 23,4 m²/g (paraugs B-10) 3. ciklā 70 minūšu laikā sadala līdz 50% metilēnzilā, savukārt 1. ciklā tā efektivitāte ir gandrīz divreiz lielāka, sadalot 90% metilēnzilā savienojuma. Tādējādi visaugstāko efektivitāti iespējams sasniegt, izmantojot fotokatalizatoru 1. – 2. ciklu laikā, bet 3. – 4. ciklu efektivitāte samazinās par 20%. Aktivitātes samazināšanās saistīta ar pakāpenisku MZ adsorbciju uz katalizatora virsmas, ierobežojot mijiedarbību ar starojumu.

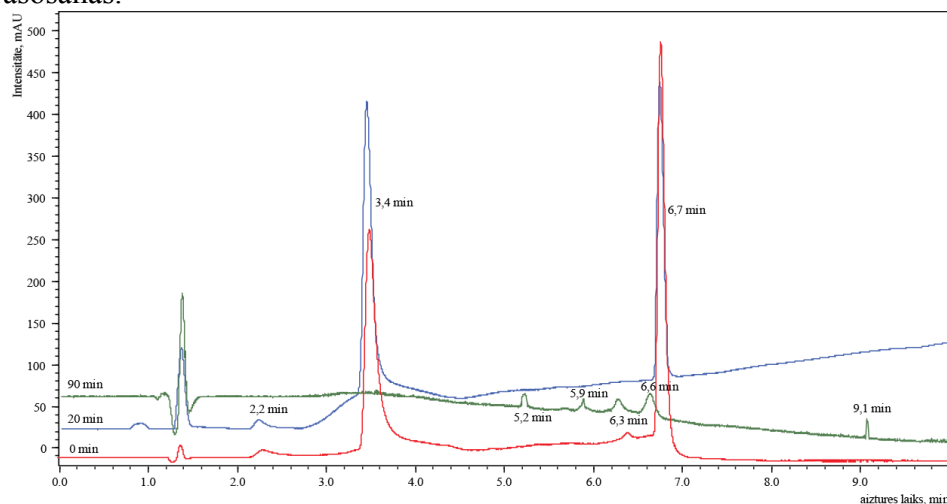


26. att. Eksperimentālās fotokatalītiskās MZ sadalīšanas līknes atkārtoti izmantojot Bi_2WO_6 fotokatalizatoru (īpatnējā virsma $23,4 \text{ m}^2/\text{g}$, paraugs B-10)

13. Sadalīšanas produktu novērtējums

MZ fotokatalītiskas sadalīšanas laikā notiek MZ ūdens šķīduma atkrāsošanās, ko pierāda analīzes gaitā uzņemtie UV-VIS spektri, jo raksturīgās MZ spektra līnijas pie viļņa garumiem 664 nm un 292 nm samazinās. Lai novērtētu MZ fotokatalīzes procesa gaitu, tika veikta hromatogrāfiska MZ paraugu analīze ar augsti efektīvo šķīduma hromatogrāfiju pirms un pēc 90 minūšu fotokatalīzes procesa. Hromatogrāfijas analīze parādīja, ka MZ izdalīšanās laiku raksturo intensīvs signāls pie $6,7 \text{ min}$ ūtēm, kas sakrīt ar izmantotās MZ krāsvielas UV spektru. Savukārt signāls ar izdalīšanās laiku pie $3,4 \text{ min}$ ūtēm ir MZ reducētā forma jeb leikometilēnzilais ar tā raksturīgo UV spektra maksimumu pie viļņa garuma 256 nm .

Norisinoties 90 minūšu ilgam fotokatalīzes procesam, konstatētas izmaiņas uzņemtajās paraugu hromatogrammās. Hromatogrammās ir identificēti signāli ar aiztures laikiem pie $2,2 \text{ min}$, $3,4 \text{ min}$, $5,2 \text{ min}$, $5,9 \text{ min}$, $6,3 \text{ min}$, $6,6 \text{ min}$, $6,7 \text{ min}$ un $9,1 \text{ min}$ $400\text{-}700 \text{ nm}$ diapazonā (27. attēls). Taču pie $6,7 \text{ min}$ MZ signāla intensitāte ir samazinājusies, respektīvi, fotosadalīšanas ietekmē notikusi MZ šķīduma atkrāsošanās.



27. att. MZ hromatogrammas fotokatalīzes procesā (pie viļņa garuma $400\text{-}700 \text{ nm}$) atkarībā no laika

Ar augsti efektīvās šķidrums hromatogrāfijas UV metodi pierādīts, ka, notiekot fotokatalīzei, rodas jaunas savienojumu molekulas. Uzņemtās hromatogrammas ir ar lielu fonu, ko rada daudzi traucējošie efekti, kam par iemeslu ir sarežģītā parauga matrica. Šķīdumā radušās dažāda rakstura vielas un joni, kuru daudzums un savstarpējā mijiedarbība rada nevēlamus blakusefektus hromatogrammas uzņemšanas laikā. Šķīdumā radušies neorganiskie anjoni ievērojami apgrūtina hromatogrammas uzņemšanu un rada izteiktas nulles līnijas nobīdes. Līdz ar to secināts, ka detalizēta hromatogrāfijas analīze fotokatalīzes procesā radušos starpproduktu pētīšanai sniedz virspusīgu novērtējumu par fotokatalīzes norises gaitu. Papildus veikta MZ sadalīšanas produktu mikroekstrakcija uz oglekļa polimēra šķiedras (CFME) un sadalīšanas produkti analizēti ar gāzu hromatogrāfu un masselektīvo detektoru (GH/MS). Izmantojot GH/MS metodi identificēti vairāki MZ sadalīšanas starpprodukti.

GH/MS metode ir piemērota daļējai fotosadalīšanas starpproduktu savienojumu identificēšanai, bet kvantitatīva noteikšana ir samērā sarežģīta, jo veidojas kompleksa šķīduma matrica ar neorganiskajiem anjoniem. Literatūrā secināts, ka potenciālie MZ fotosadalīšanas beigu produkti ir SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- joni, CO_2 un ūdens. Šo jonu koncentrācija fotokatalīzes beigu stadijās pieaug, tādējādi parauga šķīduma matricu un hromatogrāfijas apstākļus padarot sarežģītākus. Šie joni ir būtisks traucējošs apstākļi hromatogrāfijā organisko savienojumu identifikācijai un kvantitatīvai noteikšanai. Kvalitatīvi tika pierādīta jonu (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^-) klātbūtne neapstarotos un 90 min apstarotos paraugos. Rezultāti parāda, ka MZ fotosadalīšanas process katalizatoru ietekmē notiek, veidojot iepriekš minētos jonus (6. tabula).

6. tabula

Neorganisko anjonu kvalitatīva pierādīšana pēc MZ sadalīšanas

Nr.	Jons	0 min	90 min	Iespējamā izcelsme
1	CO_3^{2-}	-	+	Veidojas, gāzveida CO_2 izšķīstot ūdenī
2	SO_4^{2-}	-	+	No MZ molekulā esošā sēra atoma fotosadalīšanas reakciju rezultātā
3	NO_3^-	-	+	No MZ molekulā esošā slāpekļa atoma fotosadalīšanas reakciju rezultātā
4	NH_4^+	-	-	No MZ molekulā esošā slāpekļa atoma fotosadalīšanas reakciju rezultātā

Pēc sadalīšanas produktu analīzes var secināt, ka izmantotie volframātu fotokatalizatori gaismas iedarbībā sadala ūdenī šķīstošus organiskus savienojumus. Izvēlētajam fotokatalizatoram un tā ierosināšanas enerģijai ir liela loma sekmīgā organisko vielu fotosadalīšanā. Nozīme ir arī apstarošanas laikam, lai fotosadalīšana notiktu pēc iespējas pilnīgāk.

SECINĀJUMI

1. Efektīvai vienfāžu ZnWO_4 un Bi_2WO_6 savienojumu iegūšanai izmantojami attiecīgi NaCl-KCl , NaNO_3 , $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ un NaCl-KCl , KCl , KNO_2 sāļu kausējumi. Zemākas kausējumu temperatūras nodrošina produktus ar mazākiem kristalītu izmēriem. Zemākā tīra bismuta volframāta iegūšanas temperatūra ir 350°C kālija nitrāta vidē, bet zemākā cinka volframāta iegūšanas temperatūra ir 350°C kālija nitrāta kausējumā.
2. Bismuta volframāta vienfāzes galaprodukta iegūšanai ar sola-gela pašaizdegšanās metodi par degšanas aģentu jāizmanto glicerīns un glicīns, bet cinka volframātu var sintezēt, izmantojot jebkuru no pētītajiem degšanas aģentiem (glicīnu, etilēnglikolu, citronskābi, etanolu). Attiecībai org/NO_3^- tiecoties uz 0,67, iegūstami paraugi ar mazākiem kristalītu izmēriem un lielāku īpatnējo virsmu.
3. Mikroviļņu un hidrotermālās sintēzes metožu izmantošana nodrošina tīru volframātu iegūšanu 180°C temperatūrā, 5 – 10 bar spiedienā, sintēzi veicot 20 – 240 minūtēs.
4. Optimālais ZnWO_4 un Bi_2WO_6 ar augstu īpatnējo virsmu (ZnWO_4 līdz $46,4\text{ m}^2/\text{g}$, Bi_2WO_6 līdz $29,8\text{ m}^2/\text{g}$) un maziem kristalītu izmēriem iegūšanas veids ir mikroviļņu sintēze skābā vai neitrālā vidē 180°C temperatūrā.
5. Iegūšanas apstākļu kopums veicina tādu struktūru veidošanos, kam ir mainīga fotokatalītiskā aktivitāte un MZ sadalīšanas procesu būtiski maina fotokatalizatoru morfoloģija. Bismuta volframāta gadījumā plāksņveida/gareni kristāli ir ar zemāku fotokatalītisko aktivitāti nekā aglomerētas ziedveida struktūras.
6. Fotokatalizatoru aktivitāte un MZ fotosadalīšana ir atkarīga no pulveru īpatnējās virsmas, un efektīvai fotokatalīzei nepieciešams izmantot Bi_2WO_6 nanodaļiņas ar īpatnējo virsmu $>18\text{ m}^2/\text{g}$, bet ZnWO_4 nanodaļiņas ar īpatnējo virsmu $>28\text{ m}^2/\text{g}$.
7. Efektīvāka MZ sadalīšana ir neitrālā vidē ar pH 7, bet optimālais fotokatalizatoru atkārtotas izmantošanas ciklu skaits ar visaugstāko sadalīšanas efektivitāti ir 1. – 2. cikli.
8. No izmantotajiem fotokatalizatoru dopantiem efektīvākie ir sudraba oksīds un molibdēns, bet itrija pievienošana ir efektīva, ja tā saturs fotokatalizatora sastāvā ir līdz 1%.
9. Izmantotie volframātu fotokatalizatori gaismas iedarbībā sadala ūdenī šķīstošus organiskus savienojumus un MZ fotosadalīšanas beigu produkti ir SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- joni, CO_2 un ūdens.

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Kristāliska cinka volframāta un bismuta volframāta nanodaļiņas ar īpatnējo virsmu attiecīgi $46,4\text{ m}^2/\text{g}$ un $29,8\text{ m}^2/\text{g}$ un kristalītu izmēriem 17 nm iegūstamas, izmantojot sintēzes paņēmieni no sāļu šķīdumiem mikroviļņu reaktorā 180°C augstā temperatūrā, 13 bar spiedienā 20 min laikā.
2. Efektīvs cinka volframāta nanodaļiņu fotokatalizators metilēnzilā sadalīšanai ar īpatnējo virsmu $>28\text{ m}^2/\text{g}$ un vienmērīgu daļiņu izmēru sadalījumu, iegūts izstrādātajā mikroviļņu vai hidrotermālajā sintēzē.
3. Efektīvs bismuta volframāta nanodaļiņu fotokatalizators metilēnzilā sadalīšanai ar īpatnējo virsmu $>18\text{ m}^2/\text{g}$ un ziedveida daļiņu morfoloģiju, iegūts ar izstrādāto hidrotermālās sintēzes metodi.

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

1. Kodols M., Didrihsone S., Grabis J., Bi₂WO₆ Nanoparticles Prepared by Combustion Synthesis with Different Fuels and their Photocatalytic Activity, *Key Engineering Materials*, 2014, Vol. 604, 93-101, (SCOPUS)
2. Kodols M., Didrihsone S., Grabis J., The Influence of Different Molten Salt Systems on Zinc and Bismuth Tungstate Formation, *Key Engineering Materials*, 2014, Vol. 604, 142-145, (SCOPUS)
3. Grabis J., Jankovica D., Kodols M., Rašmane D., Photocatalytic activity of ZnWO₄ nanoparticles prepared by combustion synthesis, *J. of Latvian Chemistry*, 2012, Vol. 51 (1-2), 93-98
4. Kodols M., Didrihsone S., Grabis J., Comparison of Nanosized Bi₂WO₆ Photocatalysts Prepared By Different Methods, *Proceedings of scientific Conference of Young Scientists on Energy Issues*. Kaunas, Lithuania, May 29-31, 2013, 1-9
5. T. Šalkus, L. Šatas, A. Kežionis, M. Kodols, J. Grabis, V. Vikhrenko, V. Gunes, M. Barre, Preparation and investigation of Bi₂WO₆, Bi₂MoO₆ and ZnWO₄ ceramics, *Solid State Ionics*, 2015, Vol. 271, 73-74 (SCOPUS)
6. Serga V., Kulikova L., Cvetkov A., Chikvaidze G., Kodols M., Extractive-Pyrolytic Method for Au/MeO_x Nanocomposites Production, *Key Engineering Materials*, 2014, Vol. 604, 118-121, (SCOPUS)
7. Dubnika A., Loca D., Reinis A., Kodols M., Berzina-Cimdina L., Impact of sintering temperature on the phase composition and antibacterial properties of silver-doped hydroxyapatite, *Pure and Applied Chemistry*, 2013 Vol. 85 (2), 453-462, (SCOPUS)
8. Serga V., Kulikova L., Cvetkov A., Krumina A., Kodols M., Chornaja S., Dubencovs K., Sproge E., Production of mono- and bimetallic nanoparticles of noble metals by pyrolysis of organic extracts on silicon dioxide, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2013, Vol. 49 (1), art. No. 012015, (SCOPUS)
9. Kronkalns G., Kodols M., Maiorov M. M., Structure, composition and magnetic properties of ferrofluid nanoparticles after separation, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 2013, Vol. 50 (4), 56-61 (SCOPUS)
10. Zalite I., Heidemane G., Kodols M., Grabis J., Maiorov M., The synthesis, characterization and sintering of nickel and cobalt ferrite nanopowders, *Medziagotyra*, 2012, Vol. 18 (1), 3-7, (SCOPUS)

KONFERENCES

1. Kodols M., Didrihsone S., Grabis J., Rozenberga L., The Influence of Different Molten Salt Systems on Zinc and Bismuth Tungstate Formation, *22nd International Baltic Conference of Engineering Materials and Tribology*, Riga, Latvia, November 14-15, 2013, 4
2. Didrihsone S., Kodols M., Grabis J., The influence of temperature and pH of Bi₂WO₆ photocatalyst nanopowder formation, of abstracts of *28th Scientific Conference of Institute of Solid State Physics*, University of Latvia, February 8 – 10, 2012, Riga, Latvia
3. Grabis J., Jankoviča D., Kodols M., Rašmane D., Photocatalytic Activity of ZnWO₄ Nanoparticles Prepared by Combustion Synthesis, *Abstract book of XIX-th International Baltic Conference, Materials Engineering & Balttrib 2010*”, 28-29 October, 2010, Riga, Latvia, 14
4. Kodols M., Didrihsone S., Grabis J., Synthesis of Bi₂WO₆ Photocatalyst Nanopowders with Modified Sol-Gel Method, *Abstract book of Training School Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Nanoparticles for Innovative Nanostructured Composites*, Naples, Italy, 28 February - 2 March 2011
5. Kodols M., Didrihsone S., Grabis J., Bi₂WO₆ Photocatalyst Nanopowder Synthesis and Photodegradation of MB, *Abstract book Conference for Young Scientists "The Ninth Students' Meeting, SM-2011" and "The Second ESR Workshop, COST MP0904"*, November 16-18, 2011, Novi Sad, Serbia, 49

6. Kodols M., Didrihsone S., Grabis J., Synthesis of Bi₂WO₆ Photocatalyst Nanopowders with Wet Chemical Methods, *20th International Baltic Conference "Materials Engineering 2011": Book of Abstracts*, October 27-28, Kaunas, Lietuva, 2011, 46
7. Kodols M., Didrihsone S., Grabis J., Synthesis of Bi₂WO₆ Photocatalyst Nanopowders with Wet Chemical Methods, *International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (FM&NT-2011): Book of Abstracts*, April 5-8, 2011, Riga, Latvia, 229
8. Serga V., Kulikova L., Cvetkov A., Krūmiņa A., Kodols M., Čornaja S., Dubencovs K., Sproģe E., Production of Mono- and Bimetallic Nanoparticles of Noble Metals by Pyrolysis of Organic Extracts on Silicon Dioxide. Int. Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (FM&NT-2013): Book of Abstracts, University of Tartu, Estonia, April 21-24, 2013, 110
9. Serga V., Kulikova L., Cvetkov A., Chikvaidze G., Kodols M., Extractive-Pyrolytic Method for Au/MeO_x Nanocomposites Production, *22nd International Baltic Conference of Engineering Materials and Tribology*, November 14-15, 2013, Riga, Latvia, 15
10. Merijs Meri R., Zicans J., Biteniēks J., Zalīte I., Heidemane G., Kodols M., Knite M., On the structure and relaxation properties of polycarbonate/ferrite nanocomposites - Book of Abstracts, *32. Int. Conf. „Composite materials in industry (SLAVPOLIKOM) and seminar „Pipelines from polymer composite materials: manufacturing, design, installation and exploitation”* June 6-11, 2012, Jalta, Ukraina, 412
11. Merijs Meri R., Zicans J., Biteniēks J., Zalīte I., Heidemane G., Kodols M., M. Knite. On the structure and relaxation properties of polycarbonate/ferrite nanocomposites, *32. Int. Conf. „Composite materials in industry (SLAVPOLIKOM) and seminar „Pipelines from polymer composite materials: manufacturing, design, installation and exploitation”* June 6-11, Yalta, Ukraine, 2012, 1
12. Merijs Meri R., Zicans J., Biteniēks J., Zalīte I., Heidemane G., Kodols M., Knite M. Structure and properties of chemically synthesized ferrites and magnetic composites based on polycarbonate. *XI Int. Conference of Nanostructured Materials (NANO 2012), August 26-30, Rodos, Greece, 2012*
13. Kronkals G., Kodols M., Maiorov M. M., Change of phase composition of magnetic fluid nanoparticles after HGMS, *Proceedings of 8th PAMIR International Conference on Fundamental and Applied MHD*, September 5 - 9, 2011, Borgo, France 955 – 959
14. Maiorov M., Kronkals G., Kodols M., Lubane M., Blums E., Fractionation and size determination of ferrite nanoparticles, *International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (FM&NT-2011): Book of Abstracts*, April 5-8, 2011, Riga, Latvia, 184
15. Zalīte I., Kodols M., Heidemane G., Grabis J., Zicans J., Merijs-Meri R., Maiorov M.M., Bledzki A.K., The nickel and cobalt ferrite nanopowders and its composites with polycarbonate, *Multiphase Polymers and Polymer composites*, June 7 - 10, 2011, Paris, France
16. Kodols M., Zalīte I., Heidemane G., Grabis J., Maiorov M., Zicans J., Merijs-Meri R., The Synthesis and Characterization of Nickel and Cobalt ferrite Nanopowders and its composites with polycarbonates, *Abstract book of COST Action MP0701 Workshop, Nanoparticles Surface (Modified/Unmodified) as a base for the interaction with polymer matrix*, September 23 – 24, 2010, Novi Sad, Srbija
17. Kodols M., Zālīte I., Heidemane G., Grabis J., Maiorov M., The synthesis and characterization of nickel and cobalt ferrite nanopowders, *Abstract book of 11th International Conference on Ceramic Processing Science*, August 29-September 1, 2010 Zurich, Switzerland
18. Zālīte I., Grabis J., Kodols M., Zicāns J., Merijs-Meri R., Polycarbonate composites with Nickel and Cobalt ferrite Nanopowders, *Abstract book of XIX-th International Baltic Conference, Materials Engineering & Balttrib 2010*”, October 28.-29, 2010, Riga, Latvia, 51
19. Zālīte I., Grabis J., Palčevskis Ē., Kodols M., Zicāns J., Merijs-Meri R., Biteniēks J., Bočkovs I., Paņēmiens ferītu nanodaļiņu ieguvei polimēru nanokompozītu izgatavošanai, LV patents Nr. LV 14264, Int. Cl B82Y30/00