

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika instituut

Jan Erik Tõnson

FOTOKATALÜSAATORITE KARAKTERISEERIMINE JA 2,4-D
LAGUNDAMINE NÄHTAVA VALGUSE TOIMEL

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Rainer Pärna, PhD

Tanel Käämbre, PhD

Arvo Kikas, PhD

Tartu 2025

Characterization of photocatalysts and degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by visible light

Abstract

As a consequence of human activity, the amount of pollutants released into the environment increases each year. One of these pollutants is pesticides. Now, significant concerns over public health have arisen due to the dangerous levels of toxicity found in various pesticides. It has been shown that a promising and low-cost method for pollutant degradation involves the use of sunlight and a photocatalyst.

In this bachelor's thesis ZnIn₂S₄-based photocatalysts containing different weight % of Bi₂O₃ were synthesized in Oulu University and characterized in Tartu University using X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and UV-Vis spectroscopy. The efficiency of each photocatalyst was evaluated by measuring photodegradation of 2,4-D under the light generated by the solar simulator from Ossila.

This work contributes to the research and development of sustainable technologies for the degradation of hazardous pollutants.

Keywords: photoelectron spectroscopy; pesticide molecules; photocatalysis; UV-Vis spectroscopy

CERCS: T150 Material technology

Fotokatalüsaatorite karakteriseerimine ja 2,4-D lagundamine nähtava valguse toimel

Lühikokkuvõte:

Põllumajandustegevuse tulemusena vabaneb keskkonda üha enam mürkaineid. Nende probleemsete ainete hulka kuuluvad ka pestitsiidid. Seoses mõningate pestitsiidide kõrge toksilisusega on esile kerkinud küsimus nende mõju kohta üldisele elanikkonna tervisele. Uurimused on näidanud, et üks perspektiivne viis kiireks pestitsiidide lagundamiseks on päikesevalguse ja fotokatalüsaatori kasutamine.

Selles bakalaureusetöös karakteriseeriti Oulu Ülikoolis valmistatud erineva Bi_2O_3 osakaaluga ZnIn_2S_4 -l baseeruv nähtava valguse fotokatalüsaator, kasutades röntgenfotoelektronspektroskoopiat, skaneerivat elektronmikroskoopiat, röntgendifraktsiooni ja UV-Vis spektroskoopiat. Fotokatalüsaatori efektiivsust mõõdeti herbitsiidi 2,4-D lagundamisel, kasutades valgusallikana päikesevalguse simulaatorit firmalt Ossila.

Antud bakalaureusetöö tulemused aitavad kaasa jätkusuutlikumate tehnoloogiate välja töötamisele mürkainete efektiivsemaks lagundamiseks.

Võtmesõnad: Nähtava valguse fotokatalüüs; herbitsiid 2,4-D; fotoelektronspektroskoopia; UV-Vis spektroskoopia.

CERCS: T150 Materjalitehnoloogia

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	5
1. Sissejuhatus	6
1.1 Töö eesmärk ja hüpoteesid	7
1.2 Autori osa töös.....	7
2. Kirjanduse ülevaade	8
2.1 Herbitsiid 2,4-D (2,4-diklorofenoksüetaanhape).....	8
2.2 Fotokatalüüs.....	8
2.3 Röntgenfotoelektron-spektroskoopia.....	10
2.4 UV-Vis spektroskoopia	13
3. Kasutatud eksperimentaalsed meetodid ja seadmed, objektide ettevalmistus	15
3.1 XPS	15
3.2 XRD.....	17
3.3 SEM.....	18
3.4 UV-Vis spektroskoopia	19
3.5 Ossila nähtava valguse simulaator.....	20
4. Objektide süntees ja fotokatalüütilised mõõtmised.....	22
4.1 Uuritava objekti süntees	22
4.2 Fotokatalüütilised mõõtmised.....	23
5. Tulemused ja järeldused.....	25
5.1 SEM.....	25
5.2 Struktuur	26
5.3 Pinnakoostis ja -analüüs	28
5.4 UV-Vis.....	33
5.5 Fotokatalüütiline efektiivsus.....	33
Kokkuvõte	36
Kasutatud kirjanduse loetelu	37

Tānusõnad	41
Lisad	42

Kasutatud lühendid

AR – *Analytical reagent*, kõrge puhtusega reagent, mis on sobilik analüütilisteks rakendusteks

e⁻ – Elektron

E_g – *Energy gap*, keelutsooni laius

h⁺ – Auk

HOMO – *Highest occupied molecular orbital*, kõrgeim täidetud molekulaarorbitaal

JT – Juhtivustsoon

LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital*, madalaim täitmata molekulaarorbitaal

SEM – *Scanning electron microscopy*, skaneeriv elektronmikroskoopia

SHE – Standardne vesinikelektrood

ZIS – ZnIn₂S₄

UVA – UV-A-kiirgus

UV-Vis spektroskoopia – Ultravioletse-nähtava valguse spektroskoopia

VT – Valentstsoon

XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*, röntgenfotoelektronspektroskoopia

XRD – *X-ray diffraction*, röntgendifraktsioonanalüüs

2,4-D – 2,4-diklorofenoksüetaanhape

1. Sissejuhatus

Pestitsiidid on keemilised ühendid, mida kasutatakse põllumajanduses kahjuritõrjeks ja saagikuse suurendamiseks. Maailmas kasutatakse igal aastal ligikaudu 4 miljonit tonni pestitsiide (Wanner jt, 2024). Pestitsiidide üha laialdasem kasutamine inimeste poolt on toonud kaasa pestitsiidide jääkide kogunemise keskkonda, mis omakorda toob kaasa pinnase, õhu ja veekogude saastumise ning see tekitab olulisi ökoloogilisi probleeme (Aktar jt, 2009). Ka erinevad mehaanilised ja füüsikalised veetötlusmeetodid, nagu filtreerimine või pöördosmoos, ei ole piisavad, et pestitsiidide jäägid täielikult eemaldada, mistõttu on vaja leida uusi meetodeid, et seda võimalikult efektiivselt teha (Sayed jt, 2021).

Üheks võimaluseks pestitsiidide jääkidest vabanemiseks on kasutada fotokatalüütilisi materjale. Fotokatalüüs on protsess, mis kasutab valgust (UV või nähtav valgus) ja fotokatalüsaatorit, et kiirendada keemilisi reaktsioone. Fotokatalüüsi eelis teiste tötlusmeetodite ees on see, et protsessi käigus lagundatakse orgaaniline ühend väiksemateks anorgaanilisteks osadeks - ideaaljuhul põhiliselt H₂O-ks ja CO₂-ks (Xu jt, 2022). Levinumad fotokatalüsaatorid on näiteks TiO₂ või ZnO. Nende suurimaks probleemiks on suhteliselt lai keelutsoon (3 ja 3.4 eV). Seetõttu neelab TiO₂ ainult väikese osa nähtavast valgusest ja ZnO ei neela üldse nähtavat valgust. Samuti on näiteks TiO₂ puhul probleemiks elektronide ja aukude suur rekombineerumine. Üks lahendus fotokatalüsaatori efektiivsuse parandamiseks on kombineerida kahte või enam pooljuhtmaterjali, et moodustada heterostruktuur (Šutka jt, 2018). Kahe või enama pooljuhi otsene sidumine eeldab sobivate pooljuhtide leidmist, millel on sobiv tsoonstruktuur ja kahe faasi vaheline tihe kontakt. Üheks paljulubavaks fotokatalüsaatoriks on ZnIn₂S₄/Bi₂O₃ (Luo jt, 2023).

Antud bakalaureusetöös karakteriseeriti Oulu Ülikoolis sünteesitud ZnIn₂S₄/Bi₂O₃ fotokatalüsaatorit, kasutades skaneerivat elektronmikroskoopiat, röntgendifraktsiooni, röntgenfotoelektronspektroskoopiat ja UV-Vis-spektroskoopiat. Fotokatalüsaatori efektiivsust mõõdeti herbitsiid 2,4-D lagundamisel, kasutades valgusallikana päikesevalguse simulaatorit firmalt Ossila.

1.1 Töö eesmärk ja hüpoteesid

Antud töö eesmärgiks oli uurida pestitsiid 2,4-D lagunemist fotokatalüsaatori $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ pinnal.

Töö hüpotees on, et fotokatalüsaatorit $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ saab rakendada pestitsiidide lagundamiseks nähtava valguse käes.

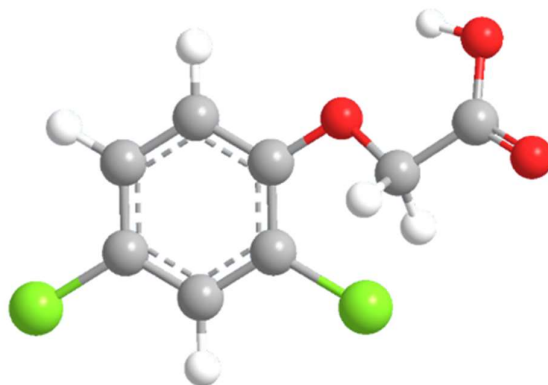
1.2 Autori osa töös

Autori ülesandeks käesolevas töös oli proovide ettevalmistus XPS-mõõtmisteks, objektide XPS-mõõtmiste teostamine ning XPS-spektrite analüüs, kasutades CasaXPS tarkvara. Autor valmistas ühtlasi proovid ette ka XRD-analüüsiks, hajusa peegelduvuse mõõtmiseks, SEM-analüüsiks ning samuti fotokatalüütiliste mõõtmiste teostamiseks. Mõõtmiste tulemuste põhjal analüüsis autor uuritavate objektide fotokatalüütilist efektiivsust ning tõlgendas selle toimemehhanisme.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Herbitsiid 2,4-D (2,4-diklorofenoksüetaanhape)

Üks tänapäeval laialdast kasutust leidv pestitsiid on 2,4-D ehk 2,4-diklorofenoksüetaanhape (joonis 1). See muutus kaubanduslikult kättesaadavaks 1945. aastal ning seda kasutatakse laialeheliste umbrohtude tõrjeks näiteks teravilja- ja maisipõldudel ning rohumaadelt. Selle selektiivsest herbitsiidsest toimest teatati esimest korda 1944. a. ilmunud artiklis (Hamner ja Tukey, 1944). Tegemist on sünteetilise herbitsiidiga, mida looduslikult keskkonnas ei esine. Selle ionisatsioonienergia (elektroni ühendist eemaldamiseks ehk molekulaarse iooni tekitamiseks vajalik energia) on 8,5 eV. Tegemist on aromaatses ühendiga, mille koostisesse kuuluvad kaks orto- ja paraasendis olevat klooriaatomit ja oksüädikhappe rühm. 2,4-D poolstusaeg vesikeskkonnas on hinnanguliselt 10-45 päeva, aga jäägid püsivad rohkem kui 6 kuud veekogudes, kus on vähe toitaineid (Ordaz-Guillén jt, 2014).



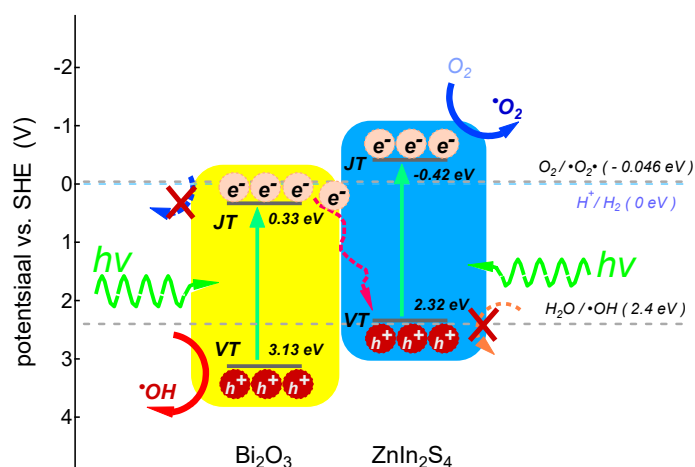
Joonis 1. 2,4-D molekul. Halliga on näidatud C-aatomid, punasega O-aatomid, rohelisega Cl-aatomid ja valgega H-aatomid (ACS, 2012).

2.2 Fotokatalüüs

Fotokatalüüsi käigus muundub valgusenergia keemiliseks energiaks. Fotokatalüsaatorid on pooljuhtmaterjalid, mis kiirendavad valguse neeldumise tagajärjel keemilisi reaktsioone.

Fotokatalüütilised protsessid algavad valguse neeldumisega pooljuhtmaterjalis. Seda nähtust tuntakse ka kui fotoergastust, kus footoni energia peab olema võrdne või suurem kui antud materjali keelutsooni laius (E_g). Selle tulemusena ergastatakse elektron (e^-) juhtivustsooni (JT), mis jätab augu (h^+) valentstsooni (VT). See protsess on esitatud joonisel 2. Kui e^- ja h^+ eluead on piisavalt pikad, võivad need jõuda pooljuhtide pinnale ja neid saab kasutada redoksreaktsioonide läbiviimiseks adsorbeerunud molekulidega. Konkureerivaks protsessiks on elektronide ja aukude rekombinatsioon, mis vähendab fotokatalüsaatori efektiivsust (Tan jt, 2015).

Fotokatalüsaatori puhul on oluline tegur juhtivustsooni ja valentstsooni asend Fermi taseme suhtes. Keemikud kasutavad tihti juhtivustsooni ja valentstsooni asendi määramist standardse vesinikelektroodi (SHE) suhtes. Need skaalad on omavahel seotud läbi asjaolu, et Fermi tase SHE korral on -4.5 eV (minimaalne energia, mis on vajalik, et elektron eemaldada SHE Fermi nivoolt ja viia vaakumtasemele) (Donald jt, 2008). Mida kõrgemal energial (s.o SHE suhtes negatiivsema potentsiaali juures) on JT äär ja mida madalamal VT äär (s.o SHE suhtes positiivsemal potentsiaalil), seda suurem on antud pooljuhi redokspotentsiaal ja seda rohkem erinevaid ühendeid on nad võimelised lagundama. Termodünaamilistest kaalutlustest tulenevalt peab JT äär olema positiivsem kui lagundatava molekuli madalaima täitmata molekulaarorbitali (LUMO) energia ja VT äär peab olema positiivsem kui lagundatava molekuli kõrgeima täidetud molekulaarorbitaali (HOMO) energia. Samas liiga suure keelutsooni laiusega pooljuhid (nt SiO_2), mis teoreetiliselt omavad väga suurt redokspotentsiaali, ei neela nähtavat valgust ega isegi UVA-valgust ja seega ei saa neid kasutada nähtava valguse fotokatalüüsis (Ng jt, 2020).



Joonis 2. Z-skeem fotokatalüüsis.

Selleks, et suurendada fotokatalüütiliste süsteemide efektiivsust, on viimasel ajal välja pakutud nn Z-skeemi fotokatalüsaator. See on inspireeritud looduslikust fotosünteesist. Tehislik Z-skeemiga fotokatalüsaator või tuntud ka kui kaheastmeline fotokatalüütiline süsteem võimaldab läbi viia redutseerumisreaktsiooni ühe fotokatalüsaatori peal ja oksüdeerumisreaktsiooni teisel fotokatalüsaatoril. Fotoergastuse tagajärjel siirduvad nii fotokatalüsaatoris 1 kui ka fotokatalüsaatoris 2 valentstsooni (VT) täidetud olekutest elektrone juhtivustsooni (JT) tasemetele, jättes valentstsooni augud. Kuna fotokatalüsaatorid 1 ja 2 on kontaktis ning kuna ühe JT elektronid ning teise VT augud ei ole redoksprotsesside jaoks sobivas elektrokeemilise potentsiaali piirkonnas, siis need vastavad augud ja elektronid rekombineeruvad üle piirpinna, taastades laengutasakaalu ning vähendades sellega katalüüdi fotokorrosiooni tõenäosust (Wen Teh jt, 2019). See võimaldab rikastada ühe pooljuhi VT elektronidega ja teise pooljuhi JT aukudega, nagu on näidatud joonisel 2 (Ng jt, 2020).

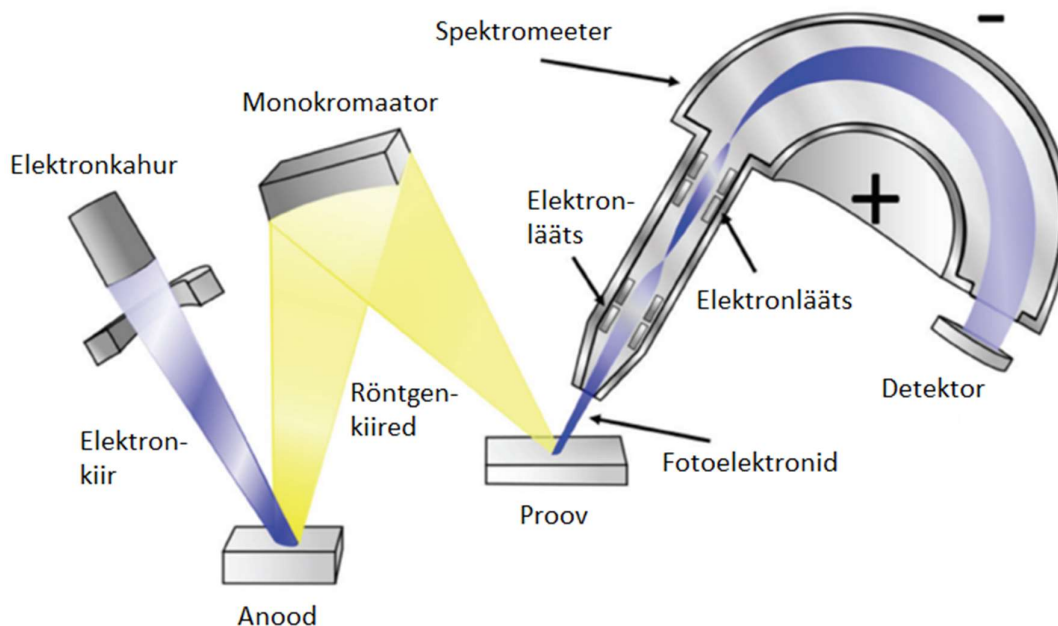
2.3 Röntgenfotoelektron-spektroskoopia

XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) on füüsikas ja materjaliteaduses väga laialdaselt kasutatav pinnanaluüsimeetod (Hüfner, 2003) eelkõige seetõttu, et sel viisil saab määrata lisaks materjali pinnakoostisele ka pinnal leiduvate elementide oksüdatsiooniastmeid. Erinevate oksüdatsiooniastmete puhul on tulenevalt (valents)elektrontiheduse muutusest ergastatava aatomi/iooni ruumipiirkonnas elektroni seoseenergia erinev (suurusjärgus enamasti ~1-2 eV oksüdatsiooniastme ühikulise muutuse kohta). See teeb oksüdatsiooniastmete erinevuse antud meetodi spektraallahutuse ning muude spektrijoone laienemiste juures piisavalt hõlpsalt detekteeritavaks. XPS on meetod, mis põhineb (peamiselt sisekihtide) elektronide fotoemissioonil. Uurides fotokatalüsaatori efektiivsuse taga olevaid toimemehhanisme, on oluline XPS-i võimekus selekteerida just pinnalähedase ainekihi koostist fotokatalüsaatori funktsionaalsuse ratsionaalsel selgitamisel, sest funktsionaalsed omadused määrab antud juhul just pinnakiht, millega redoksprotsessides osalevad molekulid lahuses piisavalt kokku puutuvad, et saaks toimuda laenguülekanne.

XPS-mõõtmiseks suunatakse röntgenifooton (energiaga $h\nu$) vaakumkambrisse kinnitatud materjalile ning see ergastab materjalis oleva elektroni. Elektronile antud energia mõjul väljub elektron materjali pinnast ning spektromeetri abil mõõdetakse väljunud elektroni kineetilist energiat E_{kin} :

$$E_{kin} = h\nu - E_{seose} \quad (1)$$

Selle protsessi käigus materjalist väljunud elektroni nimetatakse fotoelektroniks. Mõõtes ainekst vabanenud elektronide kineetilist energiat ning nende intensiivsust, joonistub välja fotoelektronspekter, mille põhjal saab teha järeldusi aine pinnakoostise ja elementide valentsi kohta.



Joonis 3. XPS-süsteemi osad ja tööpõhimõtteskeem. Joonis modifitseeritud publitseeritud joonise põhjal (Cushman jt, 2017).

Lisaks fotojoontele on spektris nende satelliidid, mis tekivad, kui kasutatakse monokromatiseerimata röntgenkiirguse allikat. See tähendab, et allika kiirgus sisaldab lisaks $K_{\alpha 1,2}$ footonitele veel väikses koguses muude energiatega footoneid, eelkõige K_{β} -kiirgust, mis on ligikaudu 9-11 eV suurema footonienergiaga (vastav fotoelektronspektri satelliit tekib seega sama palju väiksemate seoseenergiate poole).

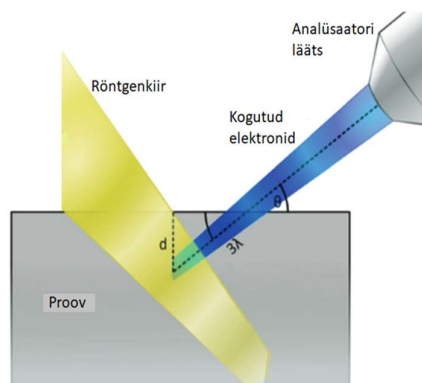
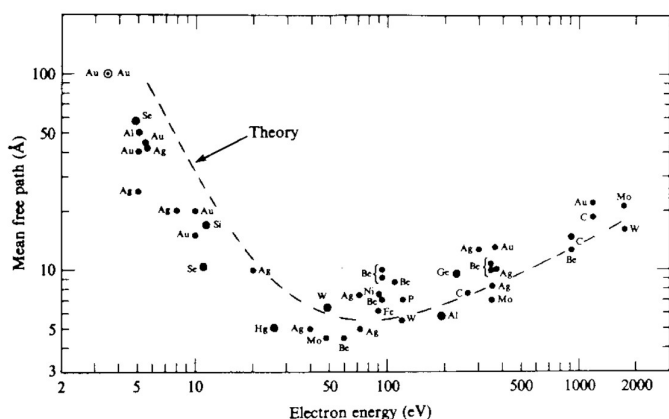
XPS analüüsis kasutatakse spektroskoopilist tähistust. Kasutusel on peakvantarv n , mille väärtused võivad olla 1, 2, 3, 4, ..., orbitaalkvantarv l , mis võib omandada väärtusi 0, 1, 2, 3, 4 jne, kuid tähistatakse ka vastavalt väärtusele s, p, d, f jne. Elektroni summaarset momenti kirjeldatakse kvantarvuga j . Spektroskoopilises tähistuses märgitakse kõigepealt peakvantarv n , millele järgneb orbitaalkvantarv ning sellele omakorda alaindeksina elektroni summaarne moment j (tabel 1).

Tabel 1. Spektroskoopiline tähistus

Kvantarvud			Spektroskoopiline olek
n	l	j	
1	0	1/2	1 s
2	0	1/2	2 s
2	1	1/2	2 p _{1/2}
2	1	3/2	2 p _{3/2}
3	0	1/2	3 s
3	1	1/2	3 p _{1/2}
3	1	3/2	3 p _{3/2}
3	2	3/2	3 d _{3/2}
3	2	5/2	3 d _{5/2}
etc.	etc.	etc.	etc.

XPS-meetod on suunatud justnimelt pinnakoostise analüüsile. Selle põhjuseks on, et materjalis üle ionisatsiooniläve ergastatud, aga siiski veel materjali pinnast välja jõudnud elektronidel on läbitud vahemaaga x eksponentsiaalselt kahanev tõenäosus $p \sim \exp(-x/\lambda)$ enne materjalist väljumist mitte-elastselt hajuda (teistel elektronidel) ja seega kaotada enda kantud unikaalne informatsioon oma põhioleku seoseenergiast. Ümberpööratult tähendab see, et elektroni pinnast välja jõudes säilinud informatsioonist on enamuse pärit pinnakihi paksusega λ (täpsemalt $1 \cdot e^{-1}$ osa ehk $\approx 63\%$), ning mitte sügavamalt kui 3λ on pärit $\approx 95\%$ spektrijoontes olevast informatsioonist.

Kuigi vaba tee pikkus λ on peamiselt määratud fotoelektroni kineetilise energiaga ning eri ainete vastavad sõltuvuskõverad $\lambda = \lambda(E_{kin})$ ligikaudu kattuvad, sõltub λ pisut nõrgemalt ka (ennekõike valents) elektrontihedusest aines, seega võib öelda, et materjalis liikuvatel fotoelektronidel on kindel keskmine vaba tee pikkus λ ehk vahemaa, mille järel elektron on tõenäoliselt kaotanud (määramata) osa oma kineetilisest energiast mitteelastse kokkupõrke tagajärjel. Sellised hajunud elektronid võivad küll jõuda spektromeetrisse, aga oma muutunud kineetilise energia tõttu ei panusta nad enam spektrijoonde, vaid algsest väiksemal kineetilisel energial ainult üldisesse fooni (Vegh 2006). Keskmine vaba tee pikkus sõltub ennekõike elektroni kineetilisest energiast, mis XPS meetodi puhul jääb tavaliselt vahemikku 250-1500 eV. Jooniselt 4 näeme, et sellisel juhul on keskmine vaba tee pikkus umbes 6-15 ongströmit, mis tähendab, et elektronid pärinevad maksimaalselt paari nanomeetri sügavuselt. Mõnevõrra kohasemaid (ehk: uuritava aine valentselektrontihedusele kohandatud) λ hinnanguid konkreetsete ainete puhul ja valitud kineetilistel energiatel võib saada näiteks vabavara QUASES-IMFP-TPP2M abil (Tanuma jt., 1994).



Joonis 4. Vasakul keskmise vaba tee pikkuse λ sõltuvus kineetilisest energiast (Zangwill, 1988). Paremal publitseeritud joonise põhjal modifitseeritud skeem röntgenkiirguse levikust ja kogutavate elektronide väljumissügavusest materjalis (Cushman jt, 2017).

2.4 UV-Vis spektroskoopia

UV-Vis spektroskoopia põhineb UV ja nähtava valguse neeldumisel. UV-Vis spektrofotomeetri traditsiooniline kasutusala on neeldumise või läbilaskvuse mõõtmine läbipaistva või poolläbipaistva vedeliku või tahke aine korral. See hõlmab lainepikkusi 200-800 nm (st energiavahemikku 1.5-6.2 eV).

UV-Vis spektromeetrit kasutati lahuses oleva 2,4-D koguse kvantitatiivseks määramiseks. Selleks mõõdeti neeldumisspektrid. Beer-Lambert'i seaduse kohaselt sõltub lahuses oleva aine kontsentratsioon järgnevalt aine neeldumisest:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}lc \quad (2)$$

, kus ε_{λ} on lahuse molaarne neeldumiskoeffitsient, l on lahusekihi paksus ja c on kontsentratsioon.

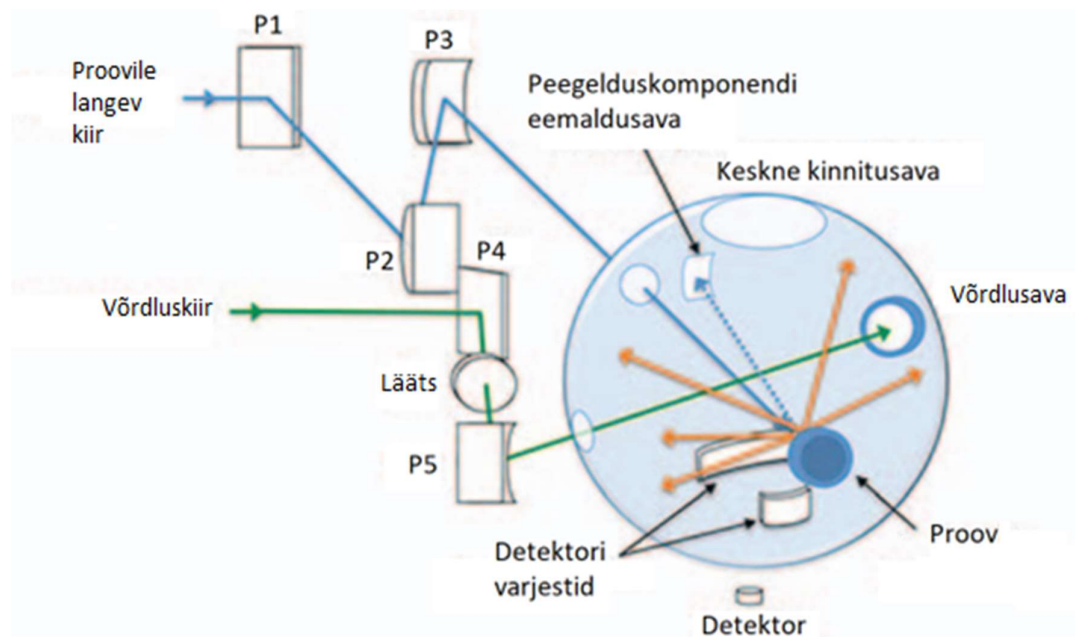
UV-Vis spektroskoopias kasutatakse viis pulbriliste objektide neeldumisspektrite mõõtmiseks on mõõta hajus peegelduvus. Hajus peegelduvus on nähtus, mille korral valgus hajub kareda pinnaga kokkupuutel mitme erineva nurga all, samas kui klassikalise peegeldunud valguse korral toimub pinnalt tagasi peegeldumine kindla nurga juures (Torrent ja Barrón, 2008). Hajumise tulemusel materjalist tekib hajusa peegelduvuse spekter, mis sarnaneb läbilaskvusspektriga.

Kubelka-Munk'i valemit saab kasutada neeldumiskoeffitsiendi arvutamiseks hajusa peegelduvuse mõõtmistest.

$$F(R_\infty) = (1-R_\infty)^2/2R_\infty \quad (3)$$

, kus R on peegeldunud valguse signaal (Blitz, 1998).

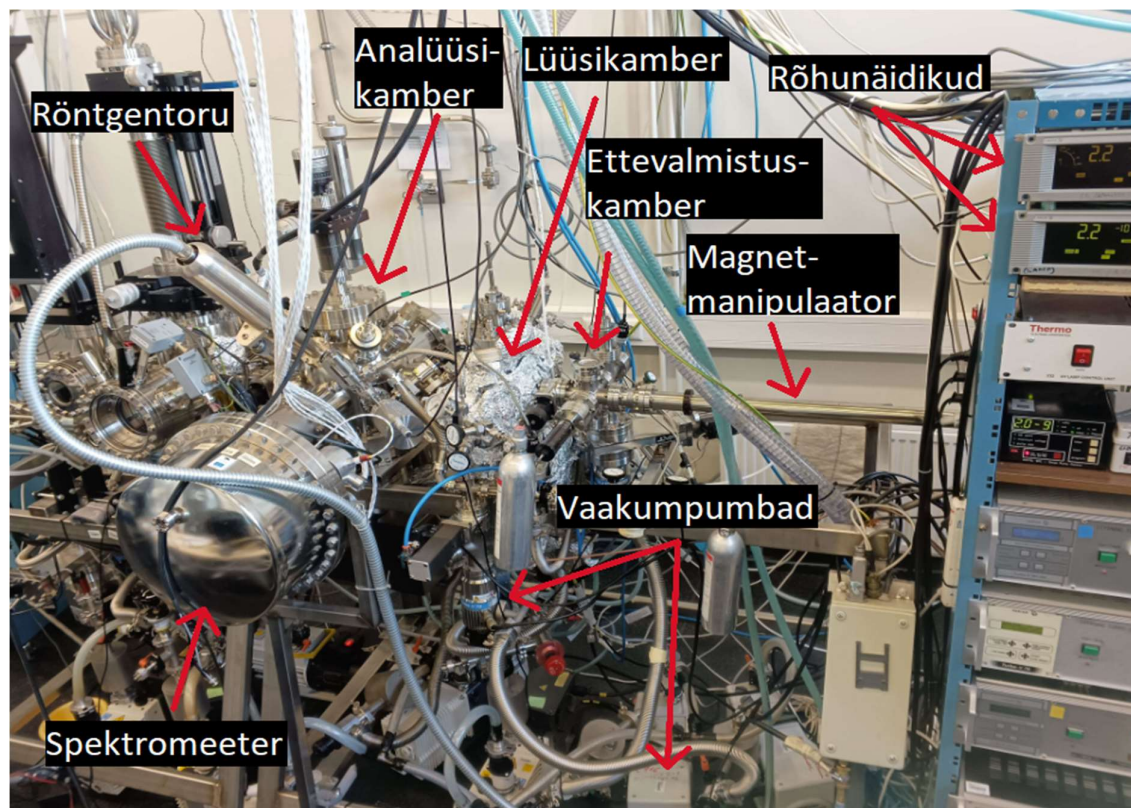
Selleks, et mõõta hajusat peegelduvust, kasutatakse integreerimissfääri, mis on kaetud hästi peegelduva materjaliga nagu näiteks baariumsulfaat (joonis 5). Valgus peegeldub integreerimissfääris mitu korda, enne kui jõuab detektorisse (Torrent ja Barrón, 2008).



Joonis 5. Hajusa peegelduvuse mõõtmisseadme põhimõtteskeem (Johnson jt, 2014). Oranžide joontega on näidatud hajus kiirgus. Sinine sfäär on mõõtmisel kasutatav integreerimissfäär. P1, P2, P3, P4 ja P5 on peeglid.

3. Kasutatud eksperimentaalsed meetodid ja seadmed, objektide ettevalmistus

3.1 XPS



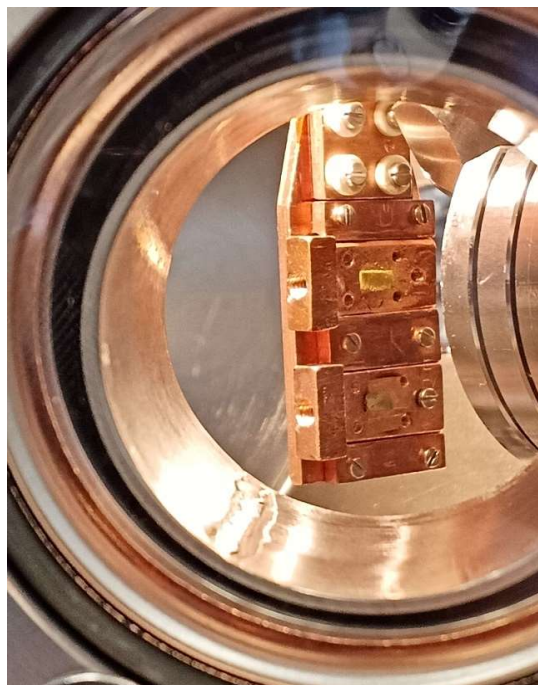
Joonis 6. XPS-mõõtekompleks Physicumis Röntgenspektroskoopia laboris.

Physicumi pinnajaamas (vt. joonis 6) on XPS-uuringuteks konstrueeritud mõõtekompleks, mis koosneb roostevabast terasest kõrgvaakumkambritest, vaakumpumpe süsteemist, objektihooldjast, manipulaatoritest, röntgentorust ja spektromeetrist. Röntgenkiirus luuakse kaheanoodilise röntgentorü XR3E2 ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ja $1253,6 \text{ eV}$) abil. Elektronide kineetiline energia mõõdetakse elektronspektromeetriga Scienta SES-100. Arvutisüsteemiga juhitakse mõõtmisi ning katseandmed salvestatakse.

Vaakumkamber jaguneb kolmeks osaks:

- ettevalmistuskamber, mille kaudu toimub objekti sisse viimine;
- lüüsikamber, kus on võimalik läbi viia objekti kuumutamist kõrgvaakumis ning argoonkoorimist;
- analüüsikamber, kus toimub reaalne mõõtmine ja asub objektihooldja.

Objekt viiakse eksperimendikambrisse magnetmanipulaatori abil ja asetatakse 3-teljelise manipulaatori küljes olevasse objektihooldjasse. Objekti on võimalik nihutada kõigi kolme telje sihis ning pöörata elektronspektromeetri suhtes nurga alla.



Joonis 7. Analüüsitav objekt XPS kõrgvaakumkambris.

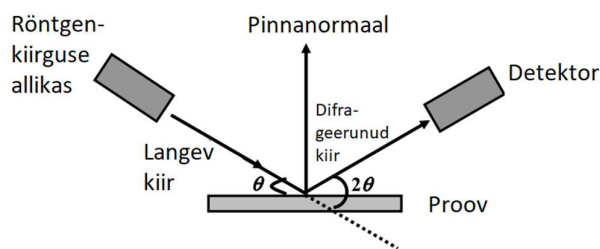
Kõigepealt puhastati vaskalused ultrahelivannis etanoolikeskkonnas 3 minutit, et vältida alustel saastet, mis võiks sattuda objektile. Seejärel puistati mõõdetavad pulbrid õhukese kihina süsinikeibile ning vajutati kinni uhmrinuiaga, mis oli kaetud alumiiniumfooliumiga. Pärast seda koputati objekti vastu lauda, et lahtine pulber eemalduks. Süsinikeip koos pulbriga oli omakorda vaskalusel.

XPS-mõõtmised eeldavad tavaliselt vähemalt mõõdukalt hea elektrijuhtivusega proove, et kiirguse poolt välja löödud laengud proovil saaks kompenseeritud, muidu akumuleerub proovile summaarselt positiivne laeng, mis põhjustab lahkuvate fotoelektronide kineetilise energia nihkumist väiksemate väärtuste poole (nn. laadumisnihked, tüüpiliselt mõni elektronvolt kasutatava allika puhul). Siiski on piiripealselt vähejuhtivate proovide puhul võimalik kasutada reeperina enne proovide sisseviimist atmosfäärist proovile sadenenud süsinikku (ingl. k. 'adventitious carbon', s.o üldiselt sp^3 -hübridiseerund C), mille seoseenergia võib üsna heas täpsuses ($\sim 1/4$ eV) konstantseks lugeda, kui objekti ei ole sattunud teistsuguseid

süsinikuühendeid, mis sisaldaks näiteks CN-sidemeid (~1.5 eV suuremal seoseenergial) või lausa halogeeni seotud süsinikku (kuni 4-5 eV suuremal seoseenergial). Selle C 1s seoseenergia lõplik täpsus (tulemuste jaotises kasutasime üldkasutatavat väärtust 285.0 eV) seab muidugi kalibreerimisviisi täpsusele sarnased piirid (Greczynski ja Hultman, 2020). Sellisel alusel korrigeeritud energiaskaala ja sellest tehtud järelduste puhul on alati kohane kuigipalju ettevaatlikkus. Antud objektid laadusid mõne elektronvoldi piires, ning pole võimatu, et mõni neist laadus mittehomoogeenselt, st tekitades spektrisse näivalt täiendava komponendi. Viimase tõenäosus ei ole suur, samas hinnates seda mitte päris võimatuks, tingis see allpool tulemuste tõlgendamisel ettevaatlikkust täiendavaid komponente (nt. Zn 2p, In 3d) mitte üle tõlgendada.

Kvantiseerivas analüüsis tingib lõpliku täpsuse ka taustafunktsiooni analüütilise määramise võimalik täpsus (Greczynski ja Hultman, 2020; Vegh, 2006) ja sellest sõltumatult võimalik Auger' joonte vm aeglaselt muutuva taustaga kattuvus. Selliste probleemide antud tingimustes võimalikult parimaks vältimiseks kasutasime valitud proovide puhul algul mõlemat röntgenanoodi (st ergastusenergiat), mispeale terve mõõtmistekomplekti teostamiseks sai valitud Al-K α kiirgus kui sellest aspektist optimaalne.

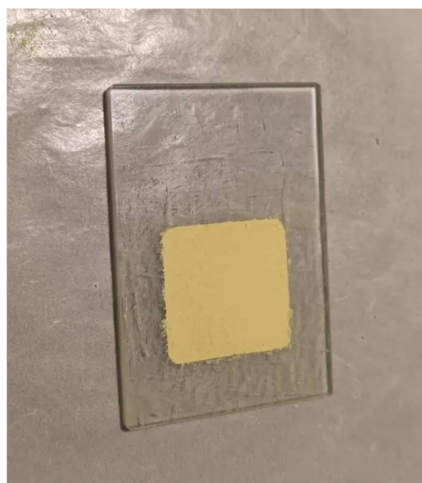
3.2 XRD



Joonis 9. Vasakul röntgendifraktomeeter, paremal publitseeritud joonise põhjal modifitseeritud skeem röntgendifraktomeetri tööpõhimõttest (Andualem 2020).

Sünteesitud pulbrite kristallstruktuuri analüüsi röntgendifraktsiooni (XRD) abil. Difraktsioonimustrid registreeriti difraktomeetril SmartLabTM (Rigaku, Jaapan), mis rakendas Bragg-Brentano optilist geomeetriat. Seade kasutab pöörleva Cu-anoodiga röntgenkiirusallikat (Cu K_{α} lainepikkus 0,154178 nm), mis töötab 8,1 kW (45 kV ja 180 mA) juures. Faaside kvalitatiivseks analüüsiks kasutati pulberdifraktsiooni andmebaasi PDF-2 (Kabekkodu jt, 2024).

Uuritav pulber viidi klaasplaadile, mille keskel oli väike süvend. Pulber aeti süvendis spaatli abil ühtlaselt laiali, nii et see kataks kogu süvendi (joonis 10). Kui pulber oli ühtlaselt jaotatud üle kogu süvendi, tasandati pulbrit veel, vajutades peale teise klaasplaadiga.



Joonis 10. Analüüsiv fotokatalüütiline pulber klaasplaadil.

3.3 SEM

Aine mikrostruktuuri analüüsi, kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) FEI Nova NanoSEM 450 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA USA). Proovide SEM-pildid jäädvustati, kasutades primaarelektronkiirte energiat 10 kV. Mõõtmisteks kinnitati proovipulbrid süsinikeibile. Igast objektist tehti suur hulk pilte suurenduste vahemikus 1000-100 000x.



Joonis 11. Skaneeriv elektronmikroskoop FEI Nova NanoSEM 450 (Füüsika Instituudi kodulehekül, 2021).

3.4 UV-Vis spektroskoopia



Joonis 12. Spektrofotomeeter Cary UV-Vis NIR 5000.

Fotokatalüsaatorite optilisi omadusi uuriti UV-Vis spektrofotomeetriga (Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR Santa Clara, CA, USA). Neelduvus määrati hajusa peegelduvuse mõõtmise teel. Mõõtmine toimus pulberkambris, mille akna läbimõõt oli 22 mm ja maksimaalne maht 1 cm³. Spektrometri varustuse hulka kuulus ka volframlamp ja fotokordisti. Spektri eraldusvõime

UV-Vis piirkonna mõõtmisel oli 0,1 nm. Polütetrafluoroetüleen (PTFE) signaali kasutati hajusa peegeldusspektroskoopia lähtejoonena.

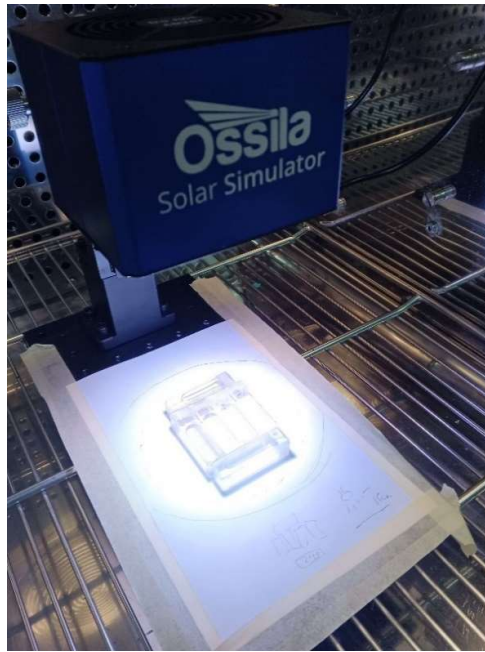
Hajusa peegelduvuse mõõtmiseks viidi fotokatalüsaator väikesesse hoidjasse, mille otsas oli läbipaistev aken. Oluline oli, et akent kataks ühtlane pulbrikiht (vt. joonis 13). Pulbri ühtlustamiseks koputati sõrmega vastu hoidjat, et vältida akna kriimustamist. Seejärel keerati hoidjale peale kork, mis surus pulbri vastu akent ja hoidja sisestati spektrofotomeetrisse.



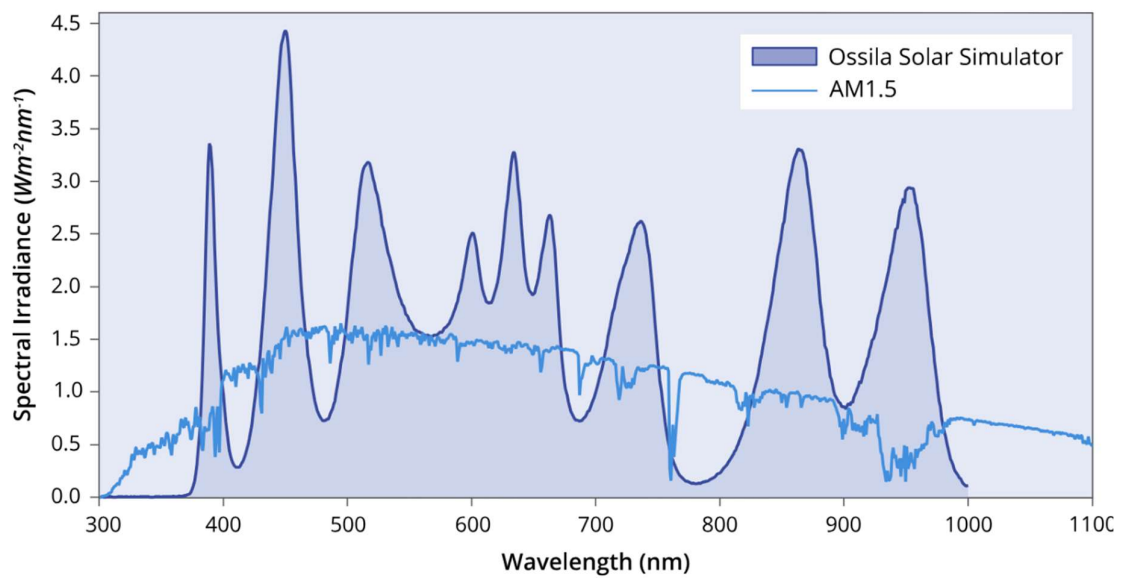
Joonis 13. Mõõdetav pulber ettevalmistatuna hajusa peegelduvuse mõõtmiseks

3.5 Ossila nähtava valguse simulaator

Fotokatalüütilise katse läbiviimiseks kasutati päikesevalguse simulaator Ossila LED Solar Simulatorit (joonis 14). Simulaator oli automaatselt seadistatud kiirgavusele 100 mW/cm^2 lainepikkuste vahemikus 350-1000 nm. Simulaatori kiirgusspektrit oli võimalik reguleerida. Katses kasutatava valguse kiirgusspekter on joonisel 15. Seadme kiirgavust ning kiiratava valguse intensiivsust erinevatel lainepikkustel oli võimalik reguleerida Ossila Solar Simulator Console tarkvara abil.



Joonis 14. Ossila päikesevalguse simulaator (Ossila LED Solar Simulator).

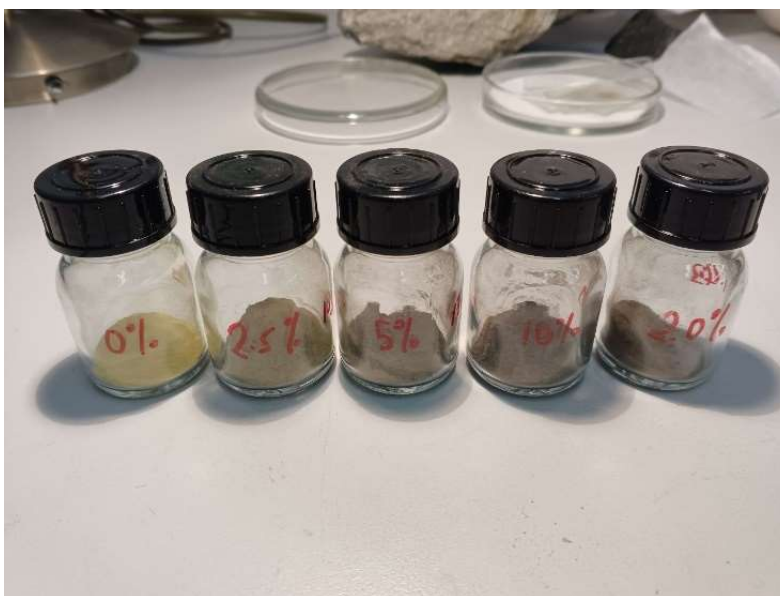


Joonis 15. Ossila päikesevalguse simulaatori kiirgusspekter 1000 W/ m² juures.

4. Objektide süntees ja fotokatalüütilised mõõtmised

4.1 Uuritava objekti süntees

Uuritav objekt sünteesiti Oulu Ülikoolis Velma Beri Kimbi Yaah poolt, järgides protseduuri, mis on kirjeldatud sama uurimisrühma publikatsioonis (Luo jt., 2023). Sünteesis kasutati AR-klassi kemikaale. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ heterosiidiga fotokatalüsaatorid sünteesiti ühes anumaskombis solvotermilisel meetodil. Selleks segati kokku 0.5 mmol tsinkkloriidi, 1 mmol indiumkloriidi, 0.05 mmol vismutoksiidi ja 15 ml etanooli, mille tulemusel moodustus suspensioon. Väevliallikana lisati 2 mmol tioatsetamiidi ning segu segati 30 minutit. Seejärel viidi segu polütetrafluoroetüleenist sisuga mahutisse (30 ml), mis pandi roostevabast terasest autoklaavi, mida hoiti 160 °C juures 24 tundi järjest. Valmistatud segu pesti vaheldumisi vee ja etanooliga tsentrifuugimise teel kolm korda ning kuivatati temperatuuril 70 °C. Lähtudes Bi_2O_3 ja ZnIn_2S_4 molaarsuhtest, nimetati ettevalmistatud proovid ZIS2.5 (2,5%), ZIS5 (5%), ZIS10 (10%) ja ZIS20 (20%). Võrdluseks valmistati solvotermilise meetodi järgi ka ZnIn_2S_4 osakesed (ilma Bi_2O_3 -ta) ja nimetati ZIS0.



Joonis 16. Sünteesitud fotokatalüütilised pulbrid Bi_2O_3 kontsentratsiooni kasvades vasakult paremale.

Tabel 2. Uuritavate pulbrite nominaalne koostis (sünteesis).

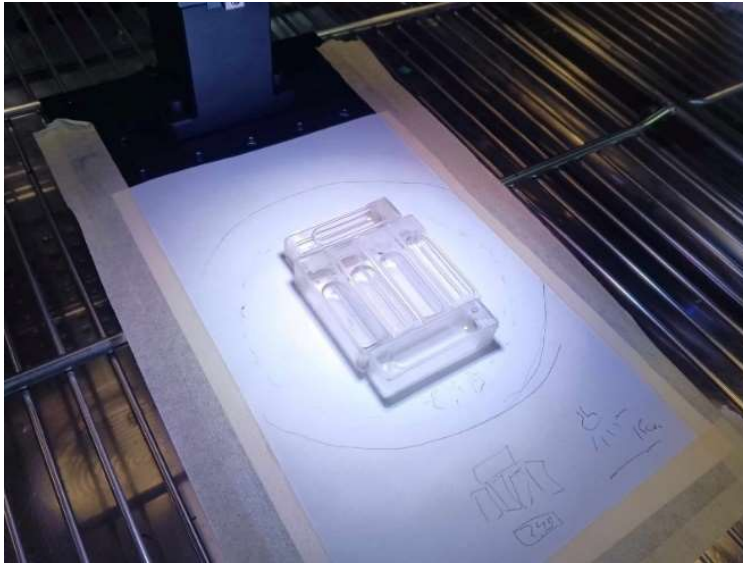
Nimetus	Bi ₂ O ₃ / ZnIn ₂ S ₄ molaarne suhe
ZIS0	0
ZIS2.5	2.5/100
ZIS5	5/100
ZIS10	10/100
ZIS20	20/100

4.2 Fotokatalüütilised mõõtmised

Fotokatalüütilised mõõtmised viidi läbi kvartsküvetis, kuhu lisati fotokatalüsaator ja $1 \cdot 10^{-4}$ M 2,4-D vesilahus. Fotokatalüütilise aktiivsuse hindamiseks kasutati UV-Vis spektroskoopiat. Selleks mõõdeti 2,4-D π - π^* neeldumisjoone (260-305 nm) muutust ajas.

Eesmärk oli valmistada lahused, kus iga milligrammi fotokatalüütilise pulbri kohta on lahuses 1ml 2,4-D vesilahust. Selleks viidi kõigepealt pulber plastikust alusele, millel kaaluti pulbrit umbes 2.5mg. Seejärel viidi pulber kvartsküveti ning lisati pestitsiidi vesilahus. Küvett kaeti korgi, parafilmi ja alumiiniumfooliumiga, et mitte käivitada 2,4-D fotokatalüütilist lagunemist. Lahustel lasti seista 20 min enne fotokatalüütilisi mõõtmisi, et 2,4-D saaks adsorbeeruda fotokatalüsaatori pinnale. Ühte küveti viidi 2,4-D vesilahus, kuhu pulbrit ei lisatud, et mõõta reeper, võimaldamaks hinnata fotokatalüütiliste pulbrite mõju 2,4-D lagunemisele.

Kõigepealt mõõdeti lahuste neelduvused UV-Vis spektroskoopia abil enne eksperimendi algust ning pimelahusena kasutati vett. Seejärel viidi lahused päikesevalgust simuleeriva lambi alla ning mõõdeti neelduvusi kindlatel ajahetkedel. Neelduvust mõõdeti kokku 9 korda 24 tunni jooksul, mil lahust hoiti lambi all (0h, 0.5h, 1h, 2h, 3h, 4h, 8h, 20h ja 24h). Lambi kiirgusvoog oli 100 mW/cm^2 ja lambi kaugus küvettidest oli 15cm. Temperatuur oli mõõtmistel $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ja suhteline õhuniiskus 20%.

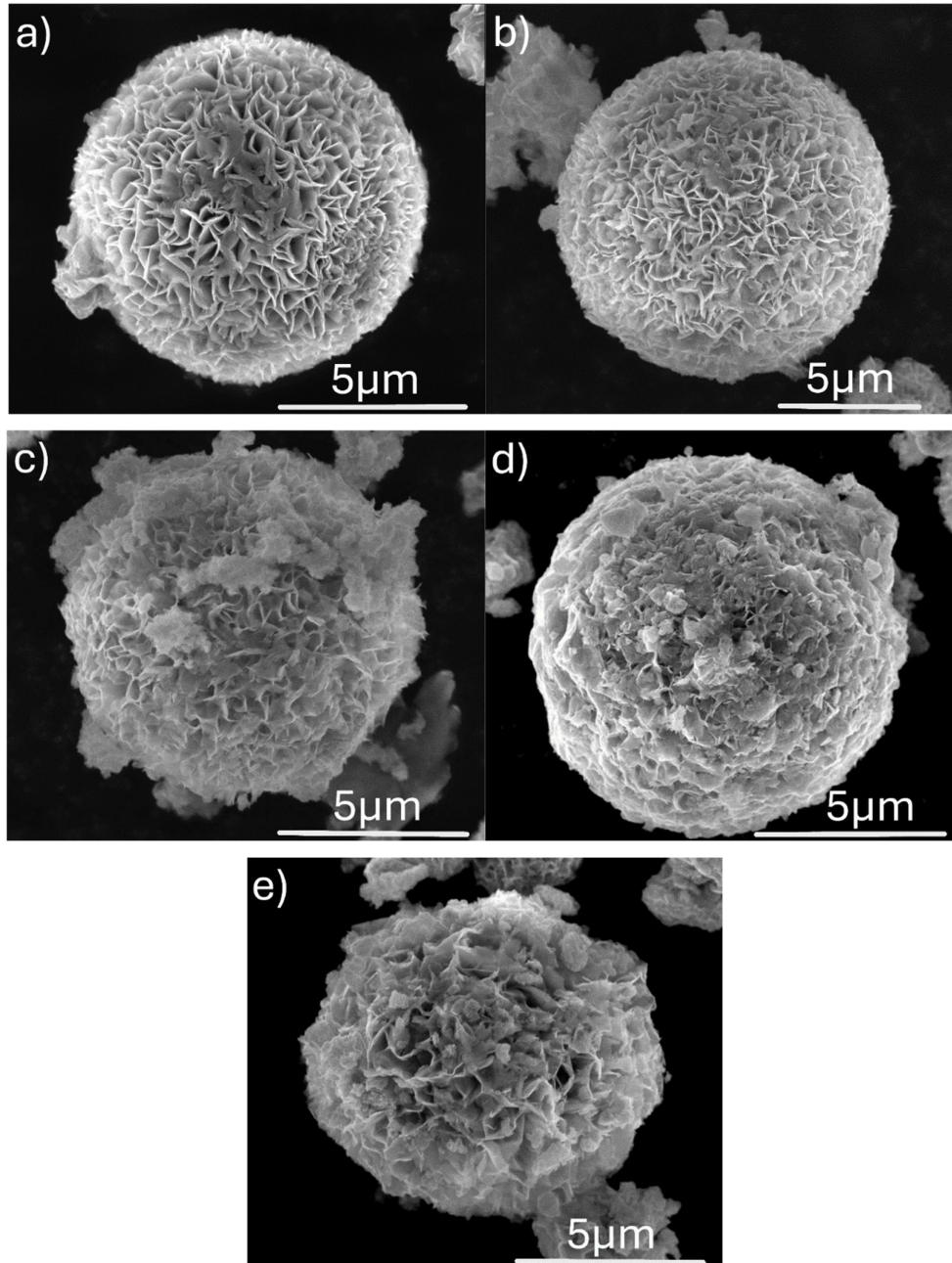


Joonis 17. Kūvetid koos 2,4-D vesilahuse ja fotokatalüütilise pulbriga päikesevalgust simuleeriva lambi all.

Joonisel 17 on kūvetid asetatud järgmiselt: all horisontaalasendis oli 2,4-D vesilahus ilma fotokatalüsaatorita, keskel vertikaalasendis olid vasakult paremale ZIS10 lahus, ZIS5 lahus, ZIS2.5 lahus, ZIS0 lahus ja üleval horisontaalasendis oli ZIS20 lahus. Kūvettide positsioon ei mänginud antud katse puhul erilist rolli, küll aga oli kūvettide asetamisel oluline silmas pidada, et kõik kūvetid jääksid paberile joonistatud katkendliku joonega tähistatud ringi sisse, mille sees oli valguse intensiivsus igas punktis sarnane.

5. Tulemused ja järeldused

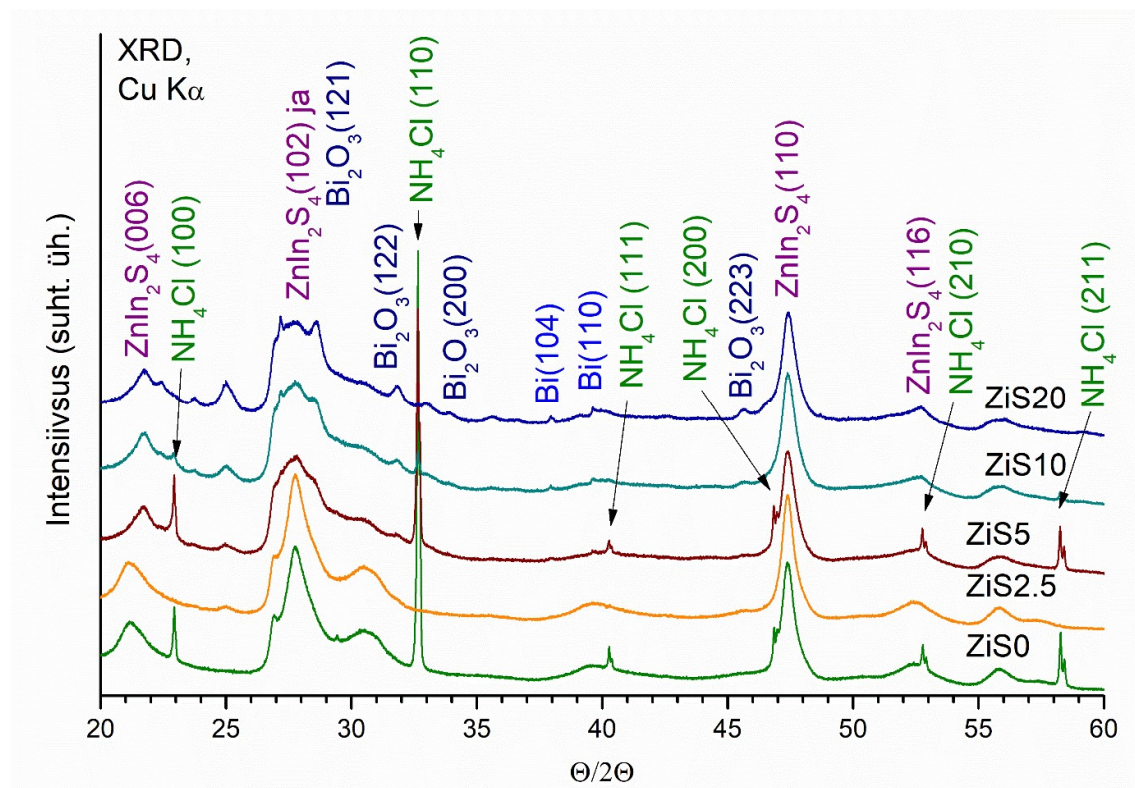
5.1 SEM



Joonis 18. SEM pildid fotokatalüsaatoritest (a) ZIS0, (b) ZIS2.5, (c) ZIS5, (d) ZIS10 ja (e) ZIS20.

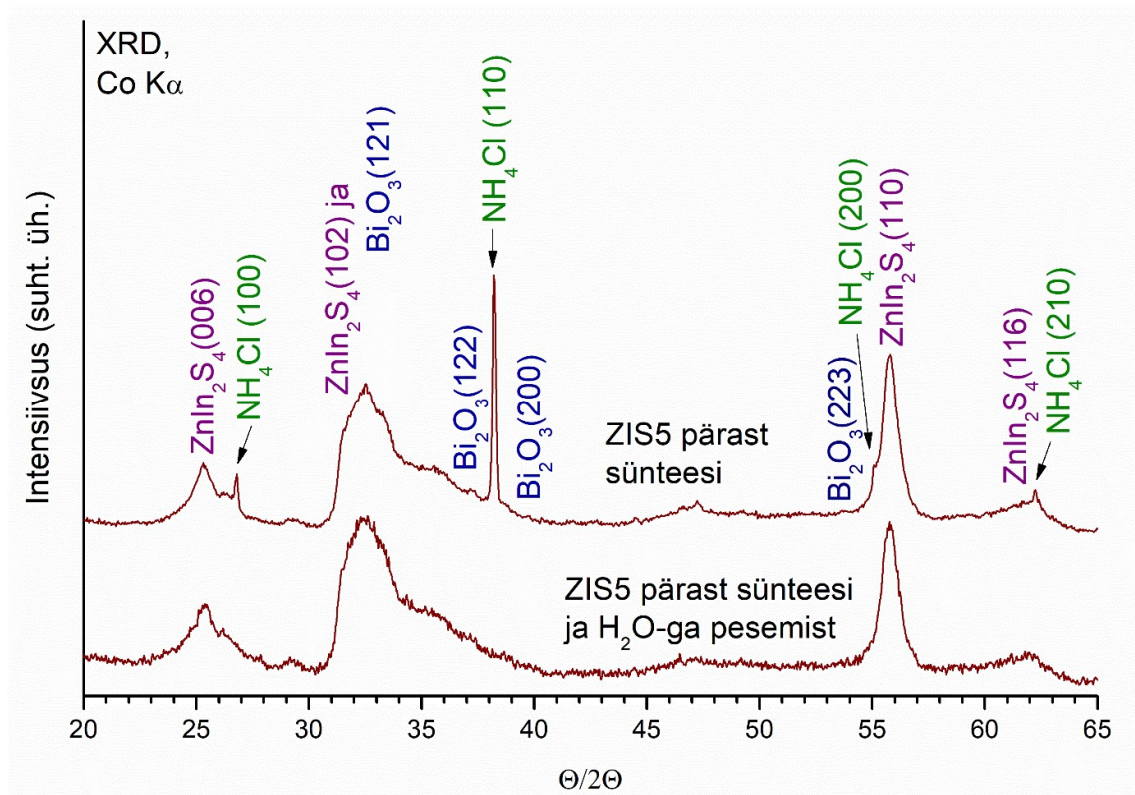
Joonisel 18 on esitatud SEM pildid objektidest. ZIS0 proovil, mis sisaldas ainult ZnIn_2S_4 , täheldati lehelist struktuuri. Bi_2O_3 lisamisel moodustusid objektide pinnale suuremad, mõnesaja nanomeetrised osakesed.

5.2 Struktuur



Joonis 19. Röntgendifraktogrammid fotokatalüsaatoritest ZIS0, ZIS2.5, ZIS5, ZIS10 ja ZIS20.

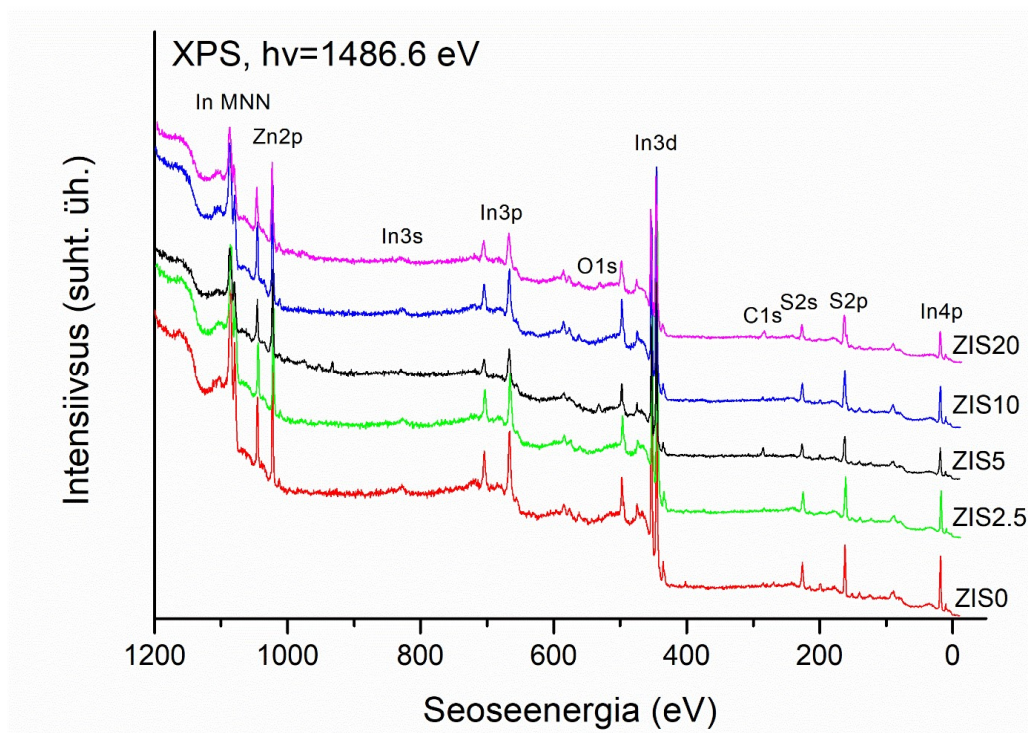
Röntgendifraktogrammid sünteesitud ZnIn_2S_4 (ZIS0) pulbrist ja ZnIn_2S_4 ning erineva koguse Bi_2O_3 lisandiga (ZIS2.5, ZIS5, ZIS10, ZIS20) pulbritest on näidatud joonisel 19. Joonisel on näidatud kõige intensiivsemad ZnIn_2S_4 , Bi_2O_3 ja Bi refleksid, mis on märgitud Milleri indeksitega. Refleksid identifitseeriti kasutades ICDD andmebaasi. ZnIn_2S_4 vastas heksagonaalsele faasile (JCPDS No 65-2366), Bi_2O_3 oli monokliinne (α - Bi_2O_3 , JCPDS No 65-2366). Kaks refleksi asukohaga 38° ja 39.65° kuuluvad tõenäoliselt metallilisele vismutile (JCPDS No 44-1246). Lisaks tuvastati refleksid 2θ nurga juures 22.9° , 32.6° , 40.3° , 46.8° , 52.8° ja 58.3° . Need langevad kokku kuubilise võrega NH_4Cl refleksidega (JCPDS No 01-086-6101). See on kõrvalprodukt, mis võib tekkida solvotermilises sünteesis kasutatud ZnIn_2S_4 lähteainetest. Lähteainetena oli kasutusel ZnCl_2 , InCl_3 ja tioatsetamiid. Tioatsetamiid sisaldab metüül-, amino- ja väävlirühma. Kuna reaktsiooni produktideks on kloriidioonid ja NH_2 grupid, on NH_4Cl teke võimalik.



Joonis 20. Difraktogrammid fotokatalüsaatorist ZIS5 enne ja pärast H₂O-ga pesemist. (Märkus: joonisel esitatud difraktsioonikõverad on saadud kasutades Co K α kiirgust.)

Kuna NH₄Cl ei lahustu etanoolis ja kristalliseerub kõrvalfaasina, aga on lahustuv vees, siis otsustati pärast sünteesi fotokatalüsaatorit veega pesta. Joonisel 20 on esitatud röntgendifraktogrammide sünteesitud ZIS5 pulbrist (5 mol% Bi₂O₃). Difraktogrammilt on näha, et pärast veega pesemist kaovad kuubilise võrega NH₄Cl-ga seotud refleksid $\theta/2\theta$ nurga 22.9°, 32.6°, 40.3°, 46.8°, 52.8° ja 58.3° juurest. Seega näitavad tulemused, et pesemine veega on tõhus meetod kõrvalfaasi NH₄Cl eemaldamiseks.

5.3 Pinnakoostis ja -analüüs



Joonis 21. XPS-ülevaatespektrid mõõdetud fotokatalüsaatoritest.

XPS-analüüsi kasutati materjalide pinnakihi elemendilise koostise ja keemilise oleku iseloomustamiseks. XPS-ülevaatespektrid fotokatalüsaatoritest on toodud joonisel 21. Ülevaatespektritest elementide sisaldused (aatomprotsentides) on esitatud tabelis 3. Eraldi ei ole välja toodud vismut(oksiidi) sisaldust, kuna Bi 4f spektrijoone asuvad samas spektripiirkonnas S 2p-joontega ning ei ole eristatavad ülevaatespektrite piiratud spektraallahutuse tõttu. Seega annavad ülevaatespektritest määratud koostised info heterostruktuuride ühe, s.o sulfiidse komponendi $ZnIn_2S_4$ kohta, ning kinnitavad, mõõtmiste täpsuse piires, vastavate elementide ligikaudu 1 : 2 : 4 sisalduste suhet proovides. Samuti kinnitavad ülevaatespektrid ootamatute lisandite või saaste puudumist. Seevastu vismut(oksiidi) sisalduse hindamiseks meile fotokatalüütiliste omaduste vaatenurgast huvipakkuvast pinnakihis kasutati S 2p ja Bi 4f spektripiirkonda hõlmavat tihedama sammuga ning kauem kogutud spektrit, et teostada kvantitatiivse analüüsi jaoks piisava usaldusväärsusega lähendus vastavate spektrijoontega. Oluline seejuures on, et S ja Bi joontel on vähemalt üks vismuti komponentjoon (Bi 4f_{7/2}, seoseenergiat ~159 eV), mis ei kattu väävli

spektrijoontega (S 2p_{3/2} seoseenergia on ~162 eV), ja mille kaudu on seega võimalik proovide vismutisisaldust hinnata. Selliselt väävlilise ja vismuti spektripindalasid (intensiivsusi) võrreldes tuleb aga lähendust tehes hoolikalt arvesse võtta, et nii Bi 4f, kui ka S 2p on spinn-orbitaalselt lõhenenud (vismut: 5.3 eV, väävel: 1.1 eV), et spinn-orbitaalkomponentide spektraallaiused on eeldatavalt samad ning et komponentjoonte intensiivsuste suhe vastab tasemete asustatustele (4f-joonte puhul 8:6, 2p joonte puhul 4:2). Nimetatud piirangute tõttu on lähenduse vabade parameetrite arv mõistlikult piiratud ning annab võimaluse sisalduse kvantitatiivseks hinnanguks. Kummalegi elemendile sai sealjuures jäetud lähenduse rutiini võimalus kasutada kaht spinn-orbitaaldubletti. S 2p teine dublett oli kas ligikaudu suurusjärgu väiksem kui S²⁻-le vastav dublett (proovid ZIS2.5, ZIS5, ZIS10) või puudus hoopis. Väiksem S 2p dublett oli ligikaudu 2.5 eV suurema seoseenergia, sobides näiteks SH-sidemega orgaanilistes ühendites (NIST, 2023), mis võiks vihjata võimalikele prekursori jääkidele (vt. ka diskussioon XRD tulemuste analüüsi juures, jaotis 5.2), või koguni ka mõne proovi mittehomogeensele laadumisele XPS-mõõtmiste käigus. Kindlasti aga on selle täiendava väävlidubleti seoseenergia ligikaudu 5 eV väiksem kui sulfaatiooni või oksüdeerunud väävlilise puhul, seega on sellist sorti ebapuhtus proovis välistatud. Väävlilise puhul sai sarnase väikese lisakomponendi olemasolu ja keemilise nihke sarnasust kontrollitud ka S 2s piirkonnas (vt. joonis 22 (d)). S 2s spektrijooned on küll S 2p joontest tunduvalt laiemad, mis tuleneb S 2s sisekihi augu oluliselt väiksemast elueast (Campbell ja Papp, 2001), aga signaal-müra suhet arvestades võib siiski öelda, et ka selle piirkonna väävlispektrid kinnitasid sarnaste keemiliste nihetega komponentide olemasolu proovides.

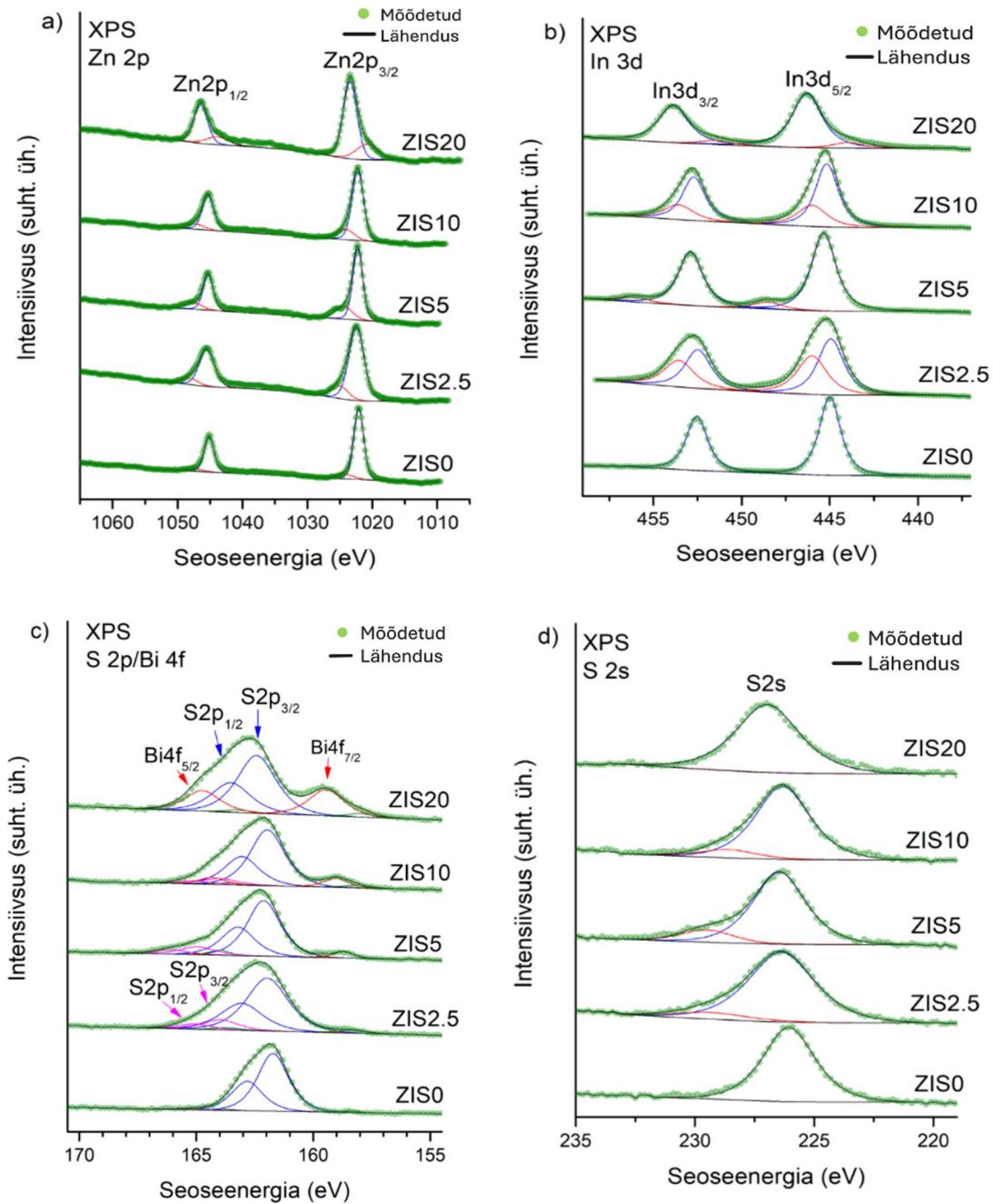
Vismuti täiendav dublett oli samalaadselt väike või puuduv ning domineerivale dubletile lähedase energiaga, viidates pigem ehk võimalikule mittehomogeensele naabrusele ja kindlasti mitte metallilisele vismutile, mille seoseenergia oleks ~157 eV: sellisel energial ei ole mingit foonist eristuvat intensiivsust. Selle S2p/Bi4f piirkonna spektritest hinnatud Bi₂O₃ (molaarne) osakaal on arvuliselt antud tabelis 4. Seal esitatud Bi₂O₃ ja ZnIn₂S₄ molaarne suhe on üksiku protsendi suurusjärgus ZIS2.5, ZIS5, ZIS10 ja ZIS20 korral vastavalt 8, 7, 7 ja 4 korda sünteesi sisendist eeldatuga võrreldes väiksemad. Lisaks tuleb ära märkida, et XPS-i 'tundlikkus' vismutile on ~15 korda suurem kui väävlilisele (S 2p), ning ~10x suurem kui hapnikule (O 1s). Kuna isegi vismuti signaal on nõrk ja väiksema Bi-sisaldusega proovides eristub see vaid vaevu üldisest mürafoonist, siis ei pidanud me hapniku signaali piisavaks, et selle analüüsi põhjal eristavaid väiteid esitada (eriti kuna proovi mõõtmiskambrisse toimetamise käigus võib vähesel määral hapnikku juhuslikult proovi pinnale sattuda).

Kokkuvõttes võib XPSi tulemuste põhjal öelda, et vismutoksiidi osakaalu suurenemine järgib üsna otseselt osakaalu suurenemist sünteesi sisendis, aga on samas oluliselt väiksem kui sünteesi kirjelduse põhjal otseselt võiks eeldada. Kuna XPSi info käib (atomaarselt) õhukese pinnakihi kohta, siis on järeldused sellest kahetised. Esiteks: funktsionaalsel pinnal piisab oluliselt väiksemast vismutisisaldusest, et oluliselt suurendada fotokatalüütilist aktiivsust (vt. joonis 25 ning vastav tekst allpool). Teiseks, kuna sünteesiprotsessi sisendis oli vismut juba oksiidina, siis pole võimatu, et kolloidlahuses olevad oksiidi nanoosakesed võivad kohati toimida kondensatsioonitsentritena, st et sulfiidne komponent sadeneb selle pinnale. Viimane idee on siiski üsna spekulatiivne ning vajaks edasist uurimist (näiteks XPS võrdluses XRF-iga, mille infosügavus on mitu suurusjärku suurem). Samuti võib SEMi piltidest jääda mulje, et sulfiidi nanolehed kasvavad radiaalselt välja, kuid on siiski mõnevõrra „kortsulised“ – nende sulfiidsete nanolehtede laius (piki raadiust) võib olla seoses sellega, kui palju nad võiksid XPSi jaoks 'varjata vaadet' SEMi kujutistelt nähtavate sfääriliste mikroosakeste keskel olevale vismutoksiidile. Suurima vismutoksiidi-sisaldusega proovi ZIS20 puhul XPSi andmetest nähtud 'väiksem vismuti puudujääk' võiks sellisel spekulatiivsel tasemel olla nende nanoheterostruktuuri komponentühendite sisalduste suhtega ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$) mõnesuguses seoses.

Lühidalt kokku võttes võib öelda, et eeldatud ühendid on proovides olemas, kuid vismutoksiidi väike nähtavus võib mõjuda pärssivalt oksüdatsiooniprotsessile ning kogu süsteemi tasakaalulisele toimimisele. Samas pole võimatu, et lahusepind jõuab vismutoksiidi pinnale sadestunud laineliste lehtede vahel paremini kui fotoelektronid välja ilma hajumata, sest viimased eeldavad detektorini jõudmiseks vaba sirgjoont trajektooriks. Samas toimib ka vedeliku konvektsioon sellistes kõverates poorides, ning selle arhitektuuri optimeerimine võiks olla edasise uurimise teema.

Tabel 3. Fotokatalüsaatorite pinnakoostis at%-des.

Objekt	Zn at%	In at%	S at%
ZIS0	17.3	33.8	48.9
ZIS2.5	14.1	27.2	58.7
ZIS5	15.7	28.1	56.2
ZIS10	14.5	28.9	56.6
ZIS20	15.3	26.2	58.5



Joonis 22. Fotoelektronspektrid vastavalt (a) Zn 2p, (b) In 3d, (c) S 2p/Bi 4f ja (d) S 2s piirkondades

Proovide Zn 2p fotoelektronspektrid on esitatud joonisel 22 (a). Zn 2p_{3/2} fotoelektronijoon asus 1022.4 eV juures. See on tüüpiline Zn²⁺ ühenditele (NIST, 2023) nagu ZnIn₂S₄.

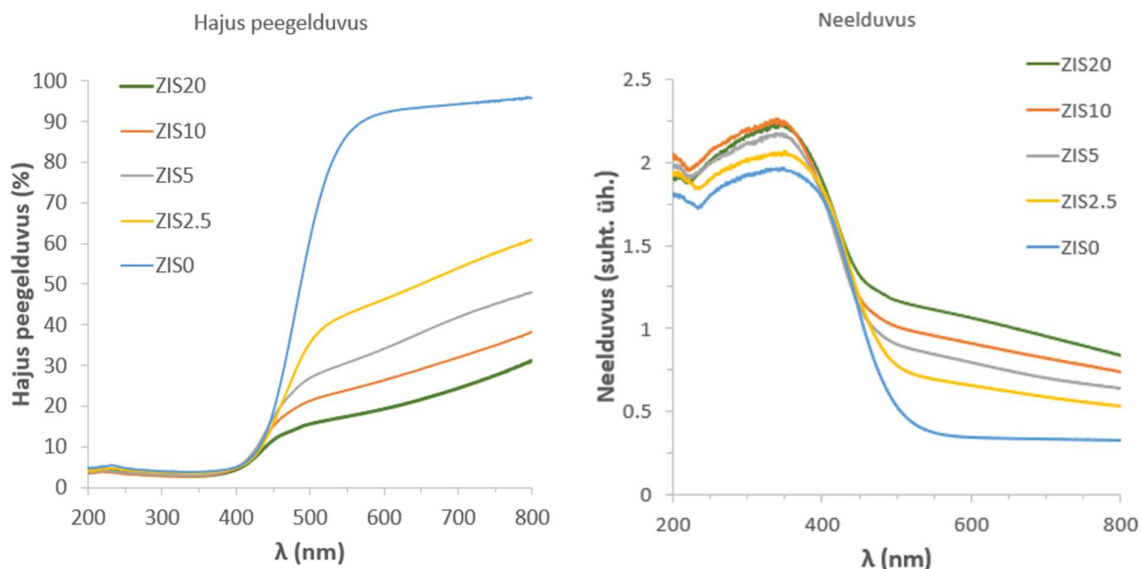
Joonisel 22 (b) on esitatud In 3d detailsed fotoelektronspektrid. In 3d fotoelektronspektris asuvad In $3d_{5/2}$ (ja $3d_{3/2}$) fotoelektronjooned 445.3 eV (ja 452.9 eV) juures, mis viitab oksüdeerunud (3+) indiumile (NIST, 2023).

S 2p fotoelektronspektris on eristatavad Bi 4f ja S 2p komponendid. Bi $4f_{7/2}$ asub seoseenergiaga ≈ 158.5 eV. See on tüüpiline oksüdeerunud (3+) vismutile, seega viitab Bi_2O_3 -le. Metallilisele vismutile vastavat signaali (seoseenergia ≈ 157.0 eV) (NIST, 2023) pole spektris täheldada. ZIS0 proovide S 2p spekter on lähendatav üheainsa dubletiga, mille $2p_{3/2}$ seoseenergiaks on ≈ 162 eV, mis viitab, et kogu väävel esineb sulfiidse (-2) olekuna (NIST, 2023). Selles spektripiirkonnas teostatud lähendusest on leitud S 2p ning Bi 4f komponentide intensiivsustele vastavad molaarsed suhted, mis on näidatud allolevas tabelis 4.

Tabel 4. Bi_2O_3 ja ZnIn_2S_4 molaarne suhe pinnakihis, määratud S 2p/Bi 4f spektri lähenduse alusel.

Objekt	$\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{ZnIn}_2\text{S}_4$ molaarne suhe (XPS)
ZIS0	(<0.1/100)
ZIS2.5	0.4/100
ZIS5	0.7/100
ZIS10	1.4/100
ZIS20	5/100

5.4 UV-Vis

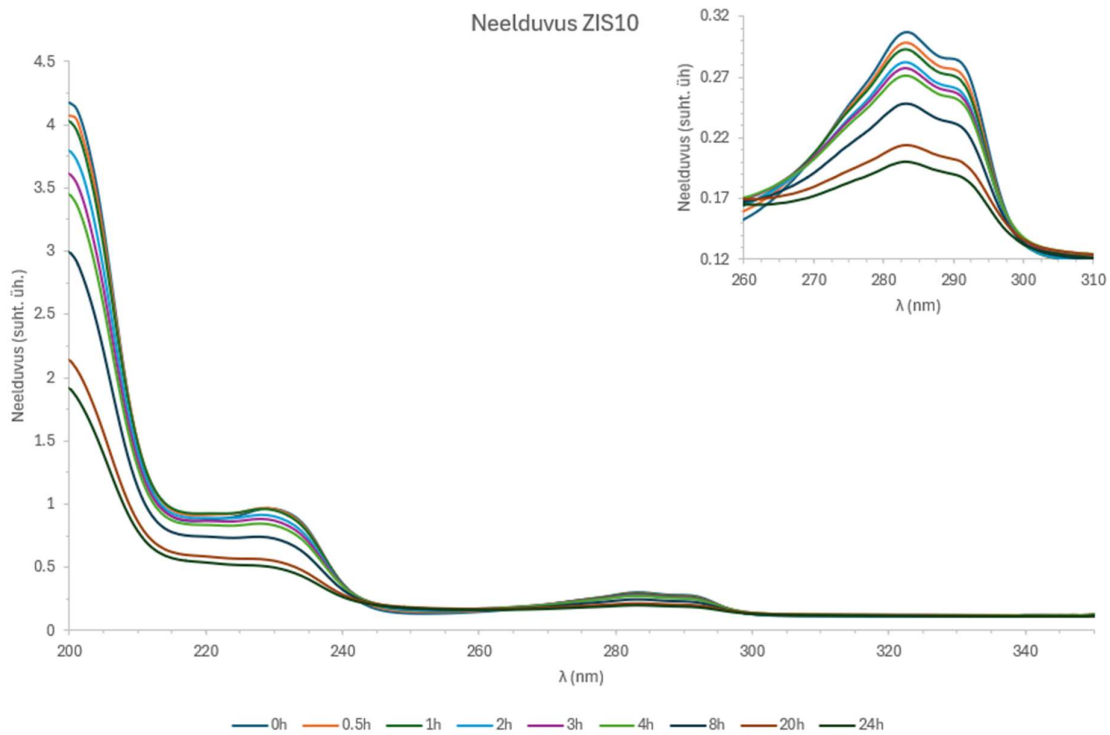


Joonis 23. Vasakul fotokatalüsaatorite hajus peegelduvus ning paremal neelduvus arvatuna Kubelka-Munk'i valemi abil, kus y-telje väärtused on arvatatud valemiga $2 \cdot \log(F(R_\infty))$.

Materjalide valgusneelduvust iseloomustati UV-Vis spektroskoopia abil. UV-Vis neeldumine arvutati hajusa peegelduvuse kõveratest, kasutades Kubelka-Munk'i valemit. ZIS0 proov hakkab valgust neelama lainepikkusel umbes 500 nm.

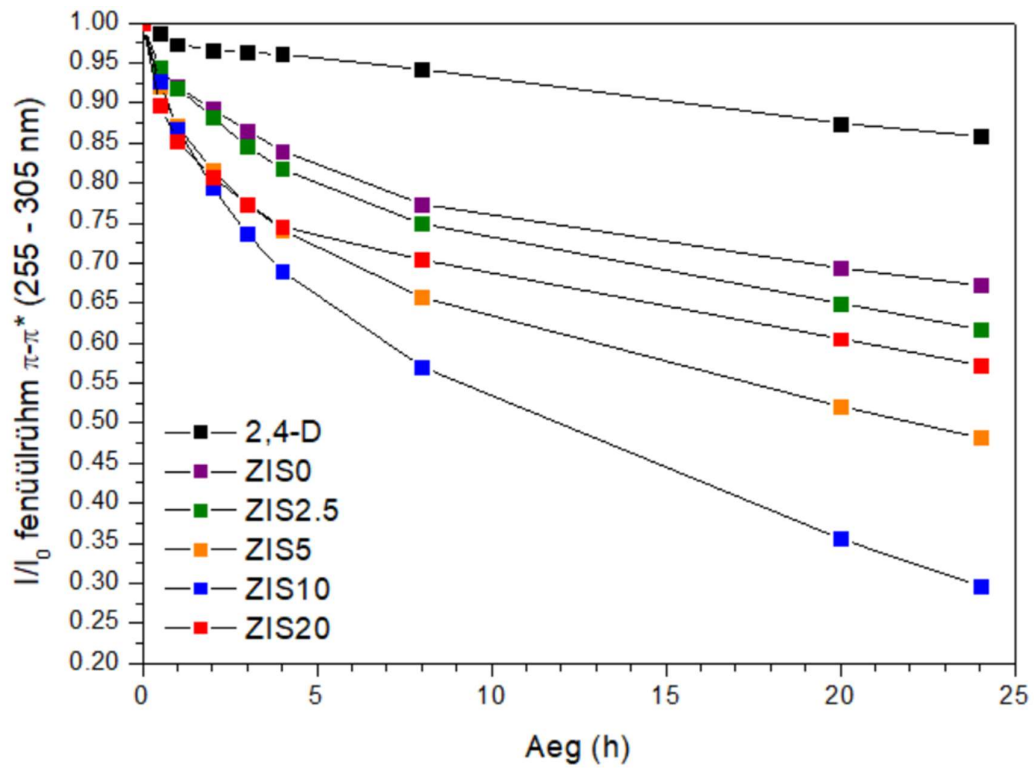
5.5 Fotokatalüütiline efektiivsus

Fotokatalüsaatorite efektiivsust hinnati, uurides $1 \cdot 10^{-4}$ M 2,4-D vesilahuse lagunemist. 2,4-D molekul on näidatud joonisel 1. See on aromaadne ühend karboksüülhapperühma ja kahe Cl-aatomiga. UV-Vis neeldumisspektris on 2,4-D karakteristikud neeldumisjooned vahemikus 260-300 nm ning 210-240 nm (joonis 24). Need on seotud $\pi \rightarrow \pi^*$ ergastusega aromaateses ühendites (Carvalho jt, 2021). Fotokatalüsaatori toimivuse hindamiseks mõõdeti spektristruktuuri pindala muutust, mis on näidatud joonisel 24 paremas ülemises aknas.



Joonis 24. 2,4-D neeldumisspekter fotokatalüsaatori ZIS10 kasutamisel. Aknas paremal üleval on näidatud detailne vaade spektri piirkonnale, mille põhjal hinnati 2,4-D lagunemise ulatust.

Joonisel 25 on näidatud $1 \cdot 10^{-4}$ M 2,4-D vesilahuse lagunemine ajas päikesevalguse simulaatori all erineva Bi_2O_3 osakaaluga ZnIn_2S_4 fotokatalüsaatorite juuresolekul. Puhas 2,4-D vesilahus fotolüüsus 14% 24h jooksul. Siiski olid kõik fotokatalüütilised pulbrid aktiivsemad. Kõige aktiivsemaks fotokatalüsaatoriks osutus ZIS10. Selle puhul täheldati 32% 2,4-D lagunemist pärast 4 h ja 70% 2,4-D lagunemist pärast 24h päikesevalguse simulaatori all hoidmist ilma lahust katse ajal segamata. Tähelepanuväärne on, et ZIS20 osutus katse algfaasis kõige efektiivsemaks, lagundades vaid 1h pärast päikesevalguse simulaatori all olemist 15% 2,4-D lahusest. ZIS20 efektiivsus vähenes märgatavalt pärast 4-tunnist valgustamist päikesevalguse simulaatori all.



Joonis 25. 2,4-D fotokatalüütiline lagunemine Ossila päikesevalguse simulaatori (vt. jaotis 3.5) all, intensiivsus 100W/cm².

Kokkuvõte

Keskkonda vabaneb inimtegevuse tagajärjel üha rohkem mürkaineid, millest osa moodustavad põllumajanduses laialdast kasutust leidvad pestitsiidid. Uurimused on näidanud, et üks perspektiivne viis pestitsiidide lagundamiseks on fotokatalüüs - protsess, mille käigus keemilised reaktsioonid aktiveeritakse fotokatalüsaatori pinnal valguse toimetel. Fotokatalüüsi suureks väljakutseks on efektiivse nähtava valguse mõjul töötava fotokatalüsaatori väljatöötamine.

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti Oulu Ülikoolis sünteesitud nähtava valguse fotokatalüsaatorit. Kokku oli uurimise all 5 objekti, millest üks koosnes ainult $ZnIn_2S_4$ -st ning ülejäänud neli sisaldasid lisaks $ZnIn_2S_4$ -le ka erinevates kontsentratsioonides Bi_2O_3 . Tegemist oli heterostruktuuridega. Materjalide morfoloogiat, struktuuri ja pinnakoostist uuriti skaneeriva elektronmikroskoopia, röntgendifraktsiooni, röntgenfotoelektronspektroskoopia ja UV-Vis spektroskoopia abil. Fotokatalüsaatori efektiivsust mõõdeti herbitsiid 2,4-D lagundamisel, kasutades valgusallikana päikesevalguse simulaatorit firmalt Ossila.

Käesoleva bakalaureusetöö oluliseks tulemuseks on, et heterostruktuurid lagundasid nähtava valguse all 2,4-D. Kõige aktiivsemaks osutus fotokatalüsaator, mis sisaldas 10% vismutoksiidi, lagundades 70 % 2,4-D 24 h jooksul.

Edasised uuringud keskenduvad veelgi optimaalsema heterostruktuuri koostise otsingutele. Samuti planeerime testida fotokatalüütilist aktiivsust fotoreaktoris Oulu Ülikoolis. Antud uuringud selles valdkonnas on olulised, et leida uusi fotokatalüütilisi süsteeme toksiliste ühendite efektiivsemaks lagundamiseks päikesevalguse abil.

Kasutatud kirjanduse loetelu

ACS. ACS - Molecule of the week. 27 08 2012. (kasutatud 19.05.2025)

<https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/d/24-dichlorophenoxyacetic-acid.html>

Aktar, M. W., Sengupta, D., & Chowdhury, A. (2009). Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary toxicology*, 2(1), 1k.1-12. <https://doi.org/10.2478/v10102-009-0001-7>

Anduaem, W. W. (2020). Green Synthesis of CuO Nanoparticles for the Application of Dye Sensitized Solar Cell. DOI: 10.20959/wjpr202013-18436

Blitz, J. P. (1998). Diffuse reflectance spectroscopy. *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*, 14, 185-219.

Campbell, J. L.; Papp, Tibor; Widths of the Atomic K-N7 Levels, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 77 (2001) 1–56. <https://doi.org/10.1006/adnd.2000.0848>

Carvalho, L. M., Soares-Filho, A. F., Lima, M. S., Cruz-Filho, J. F., Dantas, T. C., & Luz, G. E. (2021). 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) photodegradation on WO₃-TiO₂ SBA-15 nanostructured composite. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 7774-7785. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11085-4>

Cushman, C. V., Chatterjee, S., Major, G. H., Smith, N. J., Roberts, A., & Linford, M. R. (2017). Trends in Advanced XPS Instrumentation. *Vac. Technol. Coat*, 9, 25-31.

Donald, W. A., Leib, R. D., O'Brien, J. T., Bush, M. F., & Williams, E. R. (2008). Absolute standard hydrogen electrode potential measured by reduction of aqueous nanodrops in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11), 3371-3381. <https://doi.org/10.1021/ja073946i>

Füüsika Instituudi kodulehekülg. (2021). Kasutatud 26.05.2025. <https://fi.ut.ee/et/sisu/nanostruktuuride-fuusika-labor>

Greczynski, G.; Hultman, L.; X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing, *Progress in Materials Science* 107 (2020) 100591. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591>

Ordaz-Guillén, Y., Galíndez-Mayer, C. J., Ruiz-Ordaz, N., Juárez-Ramírez, C., Santoyo Tepole, F., & Ramos-Monroy, O. (2014). Evaluating the degradation of the herbicides

- picloram and 2, 4-D in a compartmentalized reactive biobarrier with internal liquid recirculation. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8765-8773. doi.org/10.1007/s11356-014-2809-8
- Hamner, C. L., & Tukey, H. B. (1944). The herbicidal action of 2, 4 dichlorophenoxyacetic and 2, 4, 5 trichlorophenoxyacetic acid on bindweed. *Science*, 100(2590), 154-155. https://doi.org/10.1126/science.100.2590.154
- Hüfner, S., “Photoelectron spectroscopy principles and applications”, Springer, (2003). https://doi.org/10.1007/978-3-662-09280-4
- ICDD andmebaas. Kasutatud 23.05.2025 https://www.icdd.com
- Johnson, T. J., Bernacki, B. E., Redding, R. L., Su, Y. F., Brauer, C. S., Myers, T. L., & Stephan, E. G. (2014). Intensity-value corrections for integrating sphere measurements of solid samples measured behind glass. *Applied Spectroscopy*, 68(11), 1224-1234. https://doi.org/10.1366/13-07322
- Kabekkodu, S., Dosen, A., and Blanton T. 2024. “PDF-5+: a comprehensive Powder Diffraction File™ for materials characterization.” *Powder Diffraction* 39(2) : 47-59. doi: 10.1017/S0885715624000150
- Luo, J., Shi, Z., Meng, J., Li, F., Li, T., Zhang, M., Cao, W. (2023). Z-scheme Bi₂O₃/Bi/ZnIn₂S₄ photocatalyst for enhancing the removal performance of Cr (VI), 2, 4-dinitrophenol and tetracycline. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 124, 250-262. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.04.014
- Ng, B. J., Putri, L. K., Kong, X. Y., Teh, Y. W., Pasbakhsh, P., & Chai, S. P. (2020). Z-scheme photocatalytic systems for solar water splitting. *Advanced science*, 7(7), 1903171. https://doi.org/10.1002/advs.201903171
- NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 5.0 (2023) https://doi.org/10.18434/T4T88K
- Pokorny, R. (1941). New compounds. Some chlorophenoxyacetic acids. *Journal of the American Chemical Society*, 63(6), 1768-1768. https://doi.org/10.1021/ja01851a601
- Sayed, A., Chys, M., De Rop, J., Goeteyn, L., Spanoghe, P., & Sampers, I. (2021). Pesticide residues in (treated) wastewater and products of Belgian vegetable-and potato

- processing companies. *Chemosphere*, 280, 130619.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130619>
- Šutka, A., Järvekülg, M., & Gross, K. A. (2019). Photocatalytic nanoheterostructures and chemically bonded junctions made by solution-based approaches. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 44(3), 239-263.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1485549>
- Zangwill, A. (1988). *Physics at surfaces*. Cambridge university press.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511622564>
- Tan, L. L., Ong, W. J., Chai, S. P., & Mohamed, A. R. (2015). Noble metal modified reduced graphene oxide/TiO₂ ternary nanostructures for efficient visible-light-driven photoreduction of carbon dioxide into methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 251-259. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.035>
- Tanuma, S., Powell, C. J., Penn, D. R., “Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range”, *Surf. Interf. Anal.* 21 (1994) 165-176. <https://doi.org/10.1002/sia.740210302>
- Torrent, J. O. S. E., & Barrón, V. (2008). Diffuse reflectance spectroscopy. *Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods*, 5, 367-385.
<https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c13>
- Vegh, J., “The Shirley background revised”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 151, 159–164, (2006). <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.12.002>
- Wanner, N., Tubiello, F.N. & Alcibiade, A. 2024. Pesticides use and trade: methodological changes and exploration of alternative data sources. *FAO Statistics Working Paper Series*, No. 24-45. Rome, FAO. <https://doi.org/10.4060/cd3749en>
- Wen Teh, Y., Wei Goh, Y., Ying Kong, X., Ng, B. J., Yong, S. T., & Chai, S. P. (2019). Fabrication of Bi₂WO₆/Cu/WO₃ all-solid-state Z-scheme composite photocatalyst to improve CO₂ photoreduction under visible light irradiation. *ChemCatChem*, 11(24), 6431-6438. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901653>
- Xu, Z., Ren, Y., Deng, X., Xu, M., Chai, W., Qian, X., & Bian, Z. (2022). Recent Developments on Gas-Phase Volatile Organic Compounds Abatement Based on

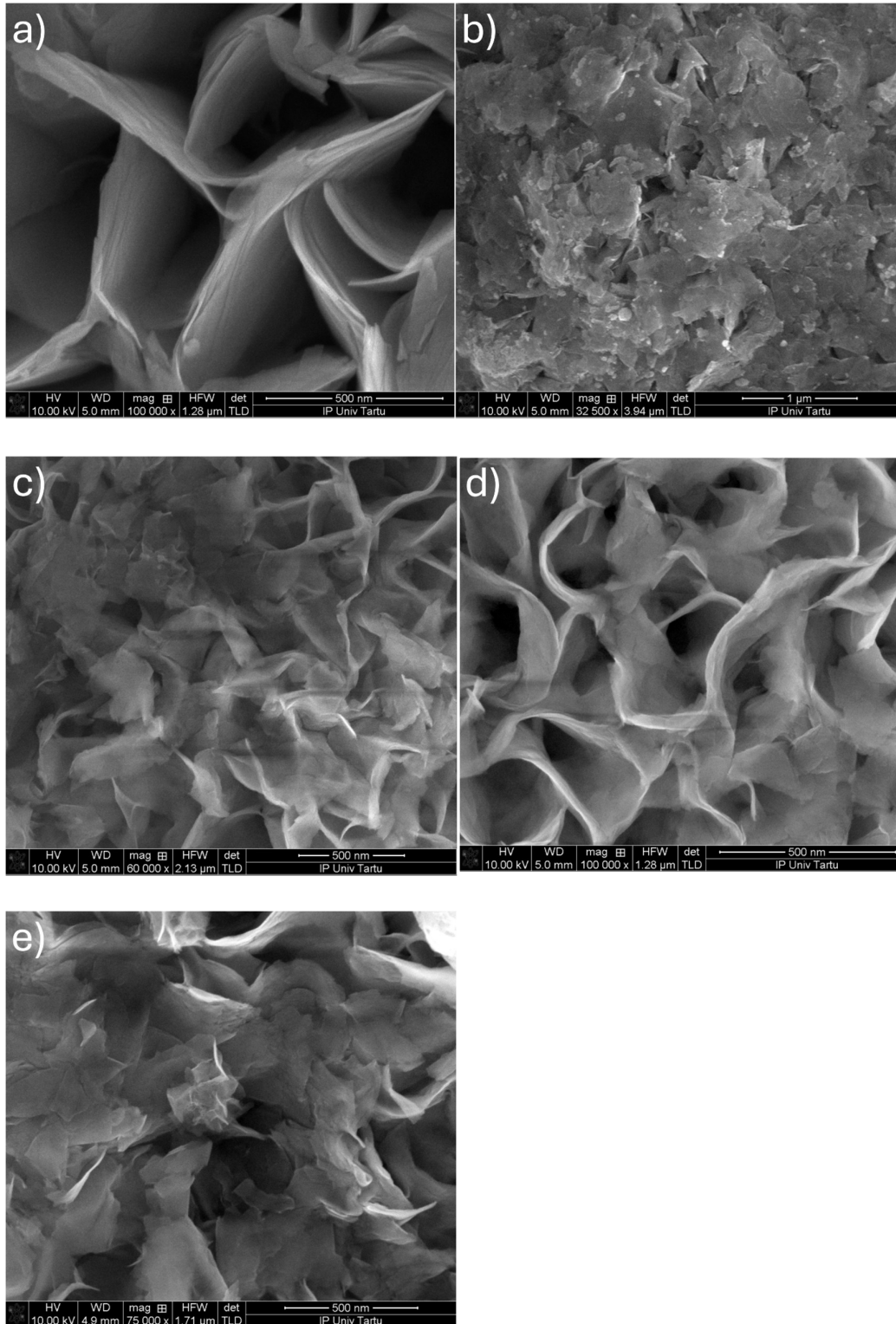
Photocatalysis. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 3(11), 2200105.
<https://doi.org/10.1002/aesr.202200105>

Tänuõnad

Suured tänud Rainer Pärna, Tanel Käämbre ja Arvo Kikas juhendamise eest. Tänud Wei Cao (Oulu Ülikool) koostöö ja arutelude eest, Velma Beri Kimbi Yaah (Oulu Ülikool) objektide valmistamise eest ja Andres Galdanes Martinez (Oulu Ülikool) abi eest objektide mõõtmisel kasutades XRD seadet Oulu Ülikoolis. Täname EU Twinning projekti Fast-Real (projekti kood 101159721).

Lisad

Lisa 1. SEM lähivõtted



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Jan Erik Tõnson,

(autori nimi)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

Fotokatalüsaatorite karakteriseerimine ja 2,4-D lagundamine nähtava valguse toimel

(lõputöö pealkiri)

Mille juhendajad on Rainer Pärna, Tanel Käämbre ja Arvo Kikas,

- reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada Tartu Ülikooli digitaalarhiivi kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
2. annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
 3. olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;
 4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Jan Erik Tõnson

21.05.2025