

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika instituut

Kadi Külasalu

## **TiO<sub>2</sub> põhised nanokomposiit-fotokatalüsaatorid**

Magistritöö Füüsika erialal (30 EAP)

Juhendajad: Urmas Joost

Vambola Kisand

Tartu 2015

## Sisukord

1. Sissejuhatus .....	3
2. Kirjanduse ülevaade .....	4
2.1. TiO <sub>2</sub> omadused ja kasutusala .....	4
2.2. TiO <sub>2</sub> erinevad kristallfaasid .....	5
2.3. Isepuhastuvad pinnakatted .....	6
2.4. TiO <sub>2</sub> fotokatalüüs .....	9
2.5. Titaandioksiidi nanoosakeste süntees .....	13
2.6. TiO <sub>2</sub> karakteriseerimise meetodid .....	13
2.6.1. Röntgen- fotoelektron-spektroskoopia (XPS) .....	13
2.6.2. Raman hajumine .....	15
2.6.3. Röntgenfluorestsents spektroskoopia (XRF) .....	15
2.6.4. UV-Vis spektroskoopia .....	16
2.6.5. Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) .....	17
3. Eksperimentaalne osa .....	19
3.1. Kilede valmistamine .....	19
3.2. Objektide karakteriseerimine .....	21
3.3. Fotokatalüüsi katse kirjeldus ja tulemused .....	29
4. Kokkuvõte .....	34
4.1. Summary .....	36
Tänuavaldused .....	38
Lisad .....	45

## 1. Sissejuhatus

Titaandioksiidi kasutatakse tänapäeval väga paljudes erinevates valdkondades ning see on üsna tavapärane materjal meie igapäevaelus. Näiteks on  $\text{TiO}_2$  oluline komponent paberi-, kosmeetika- ja värvitööstuses, kus seda kasutatakse pigmendi või täiteainena, seda kasutatakse ka toiduainete tööstuses ja ehitusvaldkonnas. Teadlastele pakub  $\text{TiO}_2$  suurt huvi oma fotokatalüütiliste omaduste tõttu. Alates 1970ndatest, kui avastati  $\text{TiO}_2$  võime valguse toimel vett hapnikuks ja vesinikuks lõhustada, on  $\text{TiO}_2$  fotokatalüütilisi omadusi, selle mehhanisme, kasutusvõimalusi ja mooduseid fotokatalüütilise aktiivsuse tõstmiseks pingsalt uuritud.

Kaasajal on üks suurimaid probleeme maailmas erinevat tüüpi keskkonnareostused, autode heitgaasid, tööstuslikud heitgaasid, keemilised jäätmed ja muu taoline, mis reostab meid ümbritsevad õhku, vett ja pinnast. Fotokatalüüs on paljulubav meetod keskkonnareostuse vähendamiseks. Titaandioksiidi kasutatakse ka isepuhastuvate ja antibakteriaalsete pinnakatete valmistamiseks.

Antud töö eesmärk on selgitada volframoksiidi ( $\text{WO}_3$ ) osakeste lisamise mõju  $\text{TiO}_2$  nanoosakestel baseeruva kile fotokatalüütilistele omadustele. Titaandioksiid on väga heade fotokatalüütiliste omadustega ultravioletse valguse diapsoonis, kuid isepuhastuvate pindade ja muude valguse poolt indutseeritud protsesside kontekstis oleks atraktiivne fotokatalüüs nähtavas valguses.  $\text{TiO}_2$  komposiitide moodustamine, lisades erinevate metallide oksiide, teeb võimalikuks fotokatalüüsi toimumise nähtavas valguses. Varem on avaldatud mitmeid artikleid, kus erinevate sünteesimeetodite või kilede kasvatamise keemiliste ja füüsikaliste meetodite abil saadakse metallidega dopeeritud  $\text{TiO}_2$  põhine materjal, mille fotokatalüütilised omadused nähtavas valguses on paranenud. Teise võimalusena saab  $\text{TiO}_2$  põhise materjali fotokatalüütilisi omadusi parandada erinevate materjalide keelutsoonide kombineerimise abil (komposiitide moodustamise abil). Sobiva metalloksiidi osakeste lisamisel  $\text{TiO}_2$  nanoosakestest koosnevale kilele tekib materjalide keelutsoonide kattumine, mis sarnaselt dopeerimisele (üksikud lisandaatomid maatriksis) muudab võimalikuks fotokatalüüsi nähtavas valguses. Käesolevas töös kasutati eesmärgi täitmiseks  $\text{TiO}_2$  ja volframoksiidi ( $\text{WO}_3$ ) komposiitkilede valmistamiseks võimalikult lihtsaid meetodeid, et võimaldada suurte pindade katmist kiirelt ja mugavalt ning muuta kogu protsess kuluefektiivseks.

## 2. Kirjanduse ülevaade

Keskkonna saastamine ning puhta ja loodust säästva energiatootmise vähesus on hetkel üks aktuaalsemaid probleeme maailmas. Fotokatalüüsi kasutuselevõtt on suur edasimineku taastuvenergia kasutamise suunas. Fotokatalüüsis kasutatakse päikeseenergiat loodust säästvate, jätkusuutlike ja ohutute tehnoloogiate arendamiseks. Erinevad titaandioksiidi põhised materjalid on levinud fotokatalüsaatorid, mida kasutatakse erinevates valdkondades, kuna nad on keemiliselt stabiilsed, pole mürgised ning on aktiivsed fotokatalüsaatorid. [1] Vastupidava fotokatalüsaatorina saab  $\text{TiO}_2$ -te kasutada mikroorganismide nagu bakterite ja viiruste hävitamiseks, vähirakkude inaktiveerimiseks, lõhna kontrollimiseks, vee fotolagundamiseks vesiniku tootmisel ning õlireostuse likvideerimiseks. [2]

Keskkonna puhastamine on viimastel aastatel olnud fotokatalüüsi üks perspektiivsemaid rakendusalasid. Selle teema uurimist innustab titaandioksiidi omadus fotokatalüüsi toimetel vees või õhus orgaanilisi aineid lagundada. Fujishima ja Honda avastasid 1972. aastal vee lagundamise vesinikuks ja hapnikuks fotokatalüütilisel teel  $\text{TiO}_2$  elektroodidel, sellest saadi innustust fotokatalüüsi mehhanismi uurimiseks ning rakendamiseks ka pingestamata süsteemides.[3]

### 2.1. $\text{TiO}_2$ omadused ja kasutusala

Titaandioksiid on looduslikult esinev titaani oksiid, millel on väga palju kasutusalasid. Titaani ei esine looduses puhtal kujul metallina, vaid põhiliselt erinevates mineraalides ja maakides. Titaandioksiid nanomaterjale kasutatakse fotokatalüsaatorina, sensorites, pigmendina värvides, värvitundlikes päikeseptareides ning paljudes muudes kasutusalades. [4], [5]

Tabel 1 TiO<sub>2</sub> omadused [6]

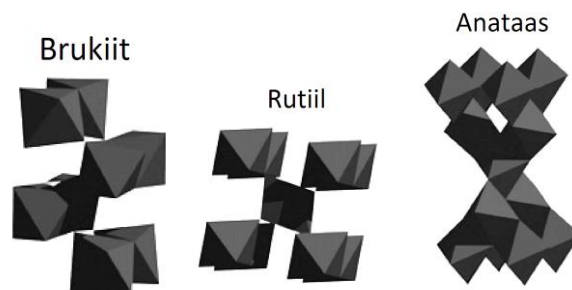
Omadus	Anataas	Rutiil
Keelutsoon (eV)	3,26	3,05
Tihedus (g/cm <sub>3</sub> )	3,84	4,26
Dielektriline konstant	55	170
Kõvadus Moshi skaalal	5,5	6,5
Sulamistemperatuur (°C)	muutub rutiiliks	1830
Murdumisnäitaja	2,49-2,55	2,61-2,90

Titaandioksiidi kasutatakse tema antimikroobsete omaduste tõttu seeni tõrjuvates värvides ja meditsiini valdkonnas pindade kattena. Antimikroobsuse tõttu pakub TiO<sub>2</sub> huvi ka tekstiilitööstusele. Fotokatalüütilised ja antibakteriaalsed omadused on sobivad kasutamiseks vee puhastamisel ja vee lõhustamisel hapnikuks ja vesinikuks. [7], [8]

## 2.2. TiO<sub>2</sub> erinevad kristallfaasid

TiO<sub>2</sub> on siirdemetalli oksiid, mis eksisteerib kolmes kristallilises faasis: rutiil, anataas ja brukiit. Kõige stabiilsem faas on rutiil. Rutiili ja anataasi kristallfaase eristab aatomstruktuuri väändumine. Rutiili struktuur kaldub ortorombilise suunas, kuid anataasi puhul on väändumine suurem ning sümmeetria on ortorombilisest madalam. Anataasi faasis on titaani aatomite vahelised kaugused suuremad ja Ti–O vahelised kaugused väiksemad, kui rutiilil. Rutiili struktuuris on iga oktaeeder kontaktis 10 naaberoktaeedriga, kuid anataasi puhul on kontaktis olevaid oktaeedreid vaid 8 (Joonis 1). Loetletud erinevused kahe faasi vahel põhjustavad massitiheduse erinevusi ning erinevusi materjalide elektronstruktuuris. [3] Anataasi struktuuriga TiO<sub>2</sub> saadakse sünteesitemperatuuridel <500°C. Rutiil on termodünaamiliselt stabiilsem ning rutiili struktuuriga TiO<sub>2</sub> toodetakse 700-1000 °C juures. [6]

Anataasi keelutsoon on veidi laiem, kui rutiili oma, anataasi eelistatakse paljudel kasutusvaldkondades tema kõrge fotokatalüütilisuse ja kõrge laengukandjate mobiilsuse tõttu. [6]



**Joonis 1** Titaandioksiidi kristallfaaside kristallstruktuurid [4]

**Tabel 2** Ülevaade erinevate materjalide keelutsoonidest ja nende efektiivsusest vee lõhustamisel [6]

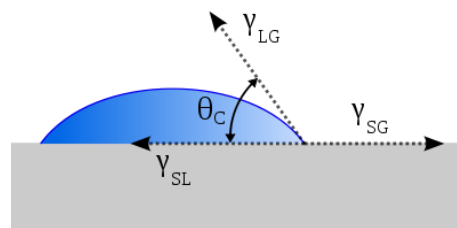
Materjal	Keelutsooni laius (eV)	Keelutsoonile vastav lainepikkus (nm)	max. Teoreetiline fotokatalüütiline tõhusus (%)
TiO <sub>2</sub> anataas	3,26	387	1,3
TiO <sub>2</sub> Rutiil	3,05	413	2,2
WO <sub>3</sub>	2,7	459	4,8
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	564	12,9
Ideaalne materjal	2,03	610	16,8

### 2.3. Isepuhastuvad pinnakatted

Pindade isepuhastuvus on väga hinnatud materjali omadus, mis võimaldaks saavutada pikaajaliselt puhtana püsivad pinnad. Looduslikult on olemas mitmeid taimi ja organisme, mille pinnad on oma olemuselt isepuhastuvad, selline on näiteks lootose leht. Lootose leht on Aasias olnud puhtuse sümboliks juba sajandeid. Viimastel aastakümnetel on tehtud palju uurimistööd valmistamiseks isepuhastuvaid pindasid ja pinnakatteid. Tänapäevaks on välja arendatud ja turule paisatud mitmeid meetodeid ja tooteid pindadele isepuhastuva omaduse andmiseks. Isepuhastuvuse mehhanismi alusel saab tootmise strateegiad jagada nelja rühma: 1) TiO<sub>2</sub>-l põhinev isepuhastumine tulenevalt fotokatalüüsist ja valguse poolt indutseeritud super hüdrofiilsusest, 2) lootose efektil põhinev meetod (super hüdrofoobsus), 3) geko jalatalla harjastest inspireeritud (suur

kontaktpind) meetod ning 4) veealustest organismidest inspireeritud kattumisvastane isepuhastumine (oleofiilsed pinnad). [9]

Pinnakaredus ja keemiline koostis on olulised omadused, millest sõltub kontaktnurk (Joonisel 2 märgitud kui  $\theta_C$ ) veepiisa ja pinna vahel ning sellest omakorda pinna märgumine ning hüdrofiilsus või hüdrofoobsus. Kui kontaktnurk on suurem, kui  $90^\circ$ , on pind hüdrofoobne ning  $90^\circ$  väiksema kontaktnurga puhul on tegu hüdrofiilse pinnaga. Superhüdrofoobseks nimetatakse pinda, mille kontaktnurk ületab  $150^\circ$ , sarnaselt nimetatakse superhüdrofiilseks nullilähedase kontaktnurgaga pinda.[10]



**Joonis 2** Kontaktnurk veepiisa ja pinna vahel[11]

Lootose efekti puhul on tegemist pinna hüdrofoobsusega, vesi jääb pinnale piiskadena ning veereb pinnalt maha, võttes endaga kaasa pinnal oleva mustuse. Lootose lehe pind on kaetud vahaja ainega, mis annab lehele hüdrofoobsuse, kuid pind on tihedalt kaetud ka pisikeste mikro- ja nanoskaalas mügarikega, mis suurendavad pinnakaredust ning aitavad suurendada hüdrofoobsust. Hüdrofoobsel lootose lehel kogunevad veepiisad pärlitena ning veerevad sealt kergesti maha, haarates kaasa igasuguse lehe pinnal oleva mustuse. Teadlased on imiteerinud lootose lehe pinda, kattes soovitud pinna sobivat keemilise koostisega nanostruktuuridega, saavutades nii pinna hüdrofoobsuse. Hüdrofoobse pinna saamiseks kasutatakse näiteks  $\text{SiO}_2$  nanoosakesi või kupleid ning Ni-Co mikrostruktuurseid pinnakatteid. [9], [12]

2001.aastal turustas Pilkington esimesed isepuhastuva pinnaga aknad, edaspidi on sarnaseid tooteid müügile tulnud ka teistelt ettevõtetest. Need aknad on kaetud läbipaistva  $\text{TiO}_2$  kilega, mille isepuhastumine toimub kahel viisil: valguse indutseeritud hüdrofiilsus ja fotokatalüüs. Valguse neeldumise tulemusena (elektronide-auk paaride moodustumine)

tekivad  $\text{TiO}_2$  pinnale hapniku vakantsid, mis muudavad pinna vee molekulide adsorbeerimiseks energeetiliselt soodsaks ning pinnal moodustuvad hüdroksüülrühmad. Tulenevalt hüdroksüülradikaalide pinnale adsorbeerumisest UV- valguse käes, hakkab vesi pinda paremini märgama, kontaktnurk läheneb nullile ning  $\text{TiO}_2$  pind muutub superhüdrofiilseks. Sarnaselt toimuvad valgusest indutseeritud protsessid ka teiste metallide oksiidide pinnal, näiteks  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  ja  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Fotokatalüüsi korral on tegemist keemiliste protsessidega, mille käigus lagundatakse pinnal olevat orgaanilist materjali. [9], [8]

Geko jalgadest inspireeritud meetod võimaldab valmistada isepuhastuvaid adhesiive, mis hõlmab märg-isepuhastuvust ja kuiv-isepuhastuvust. Selliste liimpindade saamiseks moodustatakse pinnale palju mikro- või nanoskaalas tihedalt asetsevad karvakesi, mis annavad materjalile hüdrofoobsuse. Samad karvakesed annavad pinnale erakordse kleepimisvõime, pindade kontakti korral hakkab tööle van der Waalsi jõud, mis hoiab pindasid omavahel tugevas kontaktis. Kuiv-isepuhastumise meetodil on materjali pinda võimalik puhastada kuiva puhta pinnaga kontakti viimisel. Harjastega kaetud pinnal olev mustus jääb kergesti sileda kuiva pinna külge ning eemaldatakse nii adhesiivi pinnalt. Vee abil isepuhastumine toimib sarnaselt nagu eelpool kirjeldatud lootose efekti puhul.[9], [13]

Veealuses keskkonnas on probleemiks detailide kattumine bioloogilise organismidega, pindadel hakkavad kasvama vetikad ja muud organismid. Looduses on paljudel kaladel ja veeorganismidel välja kujunenud viisid, kuidas sellist probleemi vältida, näiteks vastavad mehhanismid haikaladel ja vaaladel, molluskitel, korallidel ja mitmetel teistel veeorganismidel. Haikala nahk on nanotasandil laineline, mis vähendab puutepinda mustuse ja kala naha vahel ning sellest piisab, et voolav vesi suudaks mustuse pinnalt ära viia. Uurides erinevaid looduses esinevaid organisme ning nende omadusi on teadlased püüdnud jäljendada erinevaid pinnastruktuure ja omadusi, et neid inimeste igapäevaelus ära kasutada. [9], [10]

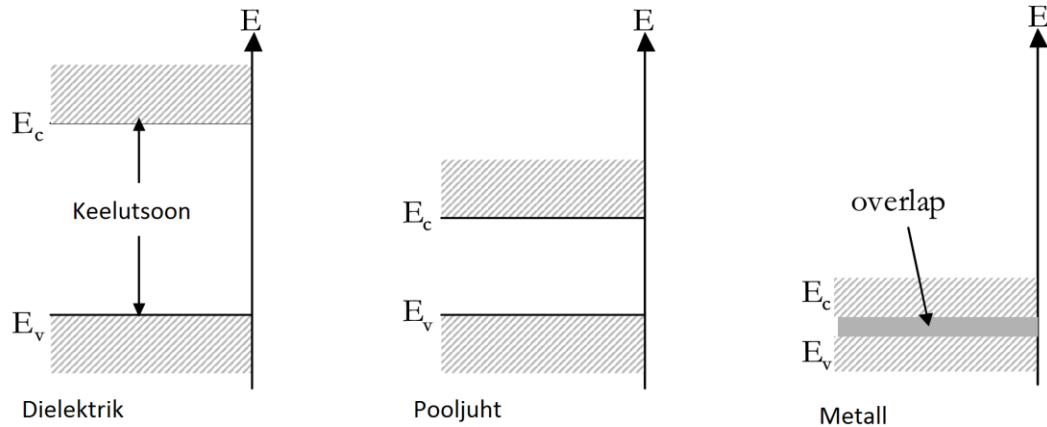
Isepuhastuvaid pindasid kasutatakse udu ja jää tekkimise vältimiseks, peegelduse vähendamiseks, korrosiooni inhibeerimiseks ning erinevate sise- või

välisviimistlusmaterjalide pindade katmiseks. Samuti on isepuhastuvad pinnad kasulikud meditsiini ja biomeditsiini valdkondades. [9], [8]

## 2.4. $\text{TiO}_2$ fotokatalüüs

$\text{TiO}_2$  fotokatalüütiliste omaduste avastamisest saati on teadlased teinud palju uurimistöid selle protsessi paremaks mõistmiseks ning fotokatalüüsi efektiivsuse parandamiseks, sageli on fotokatalüüsilased uurimistööd seotud energia hoiustamise ja taastuenergiaga.[3]

$\text{TiO}_2$  on pooljuhi omadustega materjal. Erinevalt metallidest, millel on pidevad elektronolekud, iseloomustab pooljuhte juhtivus- ja valentstsooni vaheline keelutsoon, väärtusega 1-3.5 eV, mida elektronid suudavad ületada soojusliku või optilise ergastuse tulemusena. Ergastuse tulemusena tekivad elektron – auk paarid. [6]

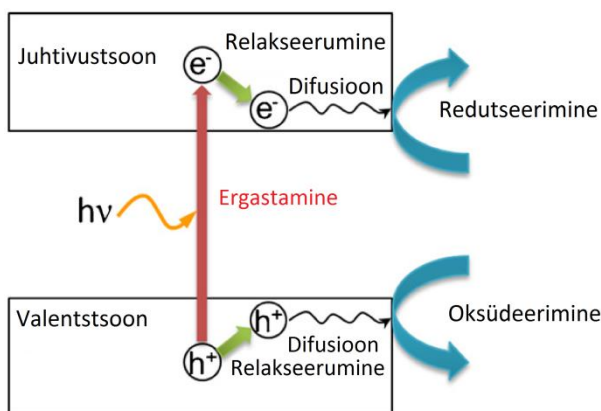


**Joonis 3** Dielektriku, pooljuhi ja metalli keelutsoonide skeemid.  $E_c$  –juhtivustsoon,  $E_v$  - keelutsoon [6]

Kõik valguse indutseeritud protsessid sõltuvad pooljuhi keelutsoonist. Kui footonite energia on keelutsoonist suurem, siis footon neeldub ja elektron ergastatakse juhtivustsooni, jättes valentstsooni augu. Ergastatud elektron võib otseselt toota elektrienergiat fotoelemendis või läbi viia keemilisi reaktsioone materjali pinnal. [5] Fotokatalüüs sõltub pinnale langevate

footonite energiast, kuid mitte valguse intensiivsusest, seetõttu võivad ka üksikud sobiva energiaga foonid käivitada fotokatalüüsi protsessi. [14]

Ideaalne pooljuhist fotokatalüsaator peaks olema keemiliselt ja bioloogiliselt inertne, fotokatalüütiliselt stabiilne, kergesti toodetav, päikese valgusega ergastatav, reaktiivne, odav ning inimesele ja loodusele ohutu. Titaandioksiid on peaaegu täiuslik fotokatalüsaator, tema puuduseks on aga, et ta ei neela nähtavat valgust, vaid vajab aktiveerimiseks kõrgema energiaga kiirgust, mida maale langev päikesevalgus sisaldab piiratud hulgal. [5] Pooljuhtide elektronstruktuuri ja sellest tulenevaid omadusi on võimalik kontrollida materjali dopeerimisega või metalloksiidi osakeste lisamisega. [6]

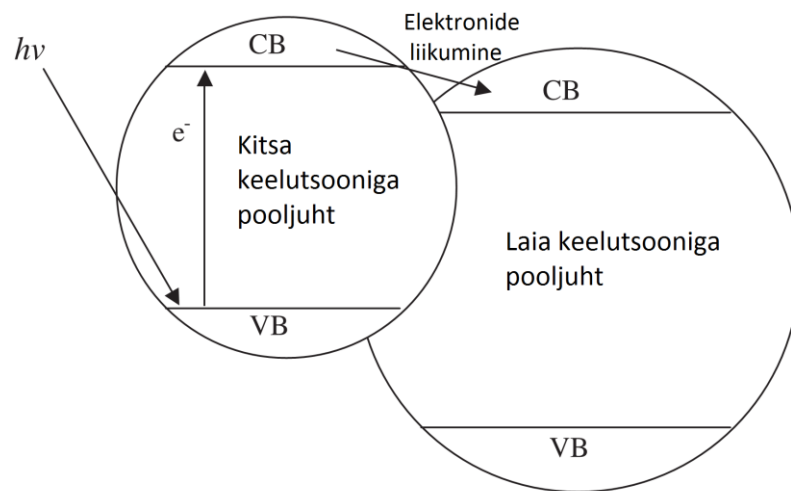


**Joonis 4** Põhilised TiO<sub>2</sub> pinnal toimuvad protsessid fotokatalüüsi käigus [14]

Titaandioksiidi fotokatalüütilised omadused tulenevad laengukandjate tekkest ultravioletti kiirguse (UV) toimel. Joonisel 4 on näidatud, kuidas toimub fotokatalüüs TiO<sub>2</sub> pinnal. Valguse toimel tekkinud augud difundeeruvad materjali pinnale ning reageerivad vee molekulidega, moodustades <sup>•</sup>OH radikaale. Tekkinud augud ja hüdroksüülradikaalid oksüdeerivad orgaanilist materjali, mis paikneb TiO<sub>2</sub> pinna läheduses. Juhtivustsoonis olevad elektronid osalevad redutseerimise protsessides, õhuhapnikuga reageerides moodustuvad superoksiid-radikaalide anioonid O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Tekkinud superoksiidiioon on tõhus oksüdeerija, mis reageerib neutraalsete liikide ja pinnal adsorbeeritud radikaalidega. [5], [7]



Üks viis  $\text{TiO}_2$  fotokatalüütilisuse parandamiseks nähtavas valguses on pooljuhtide omavaheline kombineerimine komposiitides. Kui laia keelutsooniga pooljuhtmaterjali kombineerida kitsama keelutsooniga pooljuhtmaterjaliga, saavad laia keelutsooniga pooljuhti juhtivustsooni elektronid liikuda kitsa keelutsooniga materjali juhtivustsooni. Sellisel viisil tekivad elektron-auk paarid, mille elektron ja auk on üksteisest kaugele eraldatud. Joonisel 5 on toodud kahe pooljuhti keelutsoonide energeetiline skeem komposiidis.[15], [16]



**Joonis 5** Laia ja kitsa keelutsooniga pooljuhti komposiidi energeetiline skeem [16]

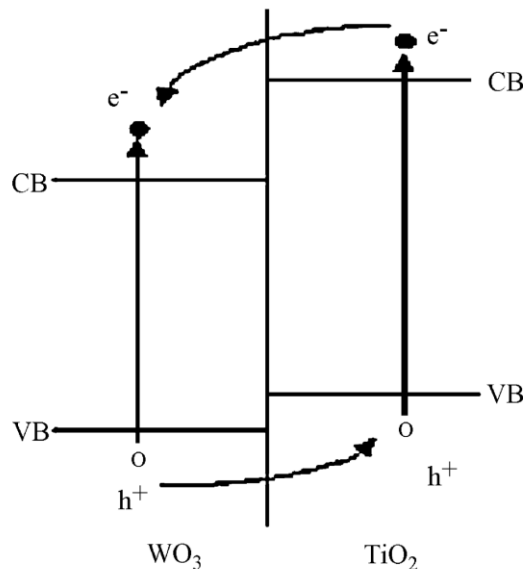
Kahe pooljuhtmaterjali kombineerimine komposiidis aitab parandada fotokatalüüsi nähtavas valguses, kui järgmised kriteeriumid on täidetud:

- Kasutatavad pooljuhid ei fotokorrodeeru
- Kitsa keelutsooniga pooljuhti on võimalik ergastada nähtava valgusega
- Kitsa keelutsooniga pooljuhti keelutsooni ääred on madalamal energial, kui laia keelutsooniga pooljuhti oma
- Elektronide vahetus kahe materjali vahel toimub kiiresti ja on efektiivne.

Sellisel viisil sobivad kokku näiteks  $\text{TiO}_2$  ja CdS (kaadmium sulfiidi keelutsoon on 2,4 eV). [16]

Volframoksiidi on võimalik ergastada nähtava valgusega, tema keelutsooni laius on erinevate allikate järgi 2,5 – 2,8 eV. Volframoksiidi juhtivustsooni ja valentstsooni ääred on madalamal, kui titaandioksiidil (vt joonis 6). Sellise keelutsoonide laiuste kombinatsiooni korral saavad vabad laengukandjad, augud, kergesti liikuda volframoksiidist TiO<sub>2</sub>-te. Antud pooljuhtmaterjalide kombinatsiooni korral on elektronide ja aukude rekombinatsioon raskendatud ning fotokatalüüsi protsess eelistatud. TiO<sub>2</sub> ja WO<sub>3</sub> komposiitide puhul on näha fotokatalüüsi paranemist nähtavas valguses. Üks võimalik seletus on, et volframoksiid on võimeline lõksustama elektrone, vabad laengukandjad saavad pinnale difundeeruda ning osaleda fotokatalüüsi protsessis.[16]–[18]

Li et al. On oma töös välja toonud, et WO<sub>3</sub> ja TiO<sub>2</sub> süsteemi piirpinnal võib tekkida nende kahe omavaheline seguoksiid W<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, milles eksisteerib ka volframiga dopeeritud TiO<sub>2</sub>. Volframi lisandaatomiga TiO<sub>2</sub> valentstsooni äär on madalamal energial kui puhta titaandioksiidi puhul, mis võimaldab TiO<sub>2</sub> ergastamist nähtava valgusega. Joonisel 6 on toodud skeem, kus kiirgus suudab ergastada nii volframoksiidi kui ka titaandioksiidi. Dopeerimata TiO<sub>2</sub> puhul ei toimuks tema valentstsooni elektroni ergastamist juhtivustsooni.[17], [19]



Joonis 6 WO<sub>3</sub> ja TiO<sub>2</sub> komposiitsüsteemi energeetilise struktuuri skeem [17]

## **2.5. Titaandioksiidi nanoosakeste süntees**

Nanoskaalas titaandioksiid on materjal, millel on tähelepanuväärsed keemilised ja füüsikalised omadused, mis võimaldavad kasutust mitmetes valdkondades. TiO<sub>2</sub> nanoosakesed leiavad rakendust väga erinevates valdkondades, kosmeetikast ehituseni.

Titaandioksiidi sünteesimiseks kasutatakse palju erinevaid meetodeid, seal hulgas sool- geel meetod, hüdrotermiline meetod, keemiline sadestamine aurufaasis (CVD), füüsikaline gaassadestamine (PVD), elektrodepositsioon ja mitmed teised. Kõige levinum meetod TiO<sub>2</sub> nanoosakeste sünteesimiseks on sool-geel meetod. Sool-geel meetodil sünteesitakse mitmesuguseid keraamilisi materjale.

## **2.6. TiO<sub>2</sub> karakteriseerimise meetodid**

### **2.6.1. Röntgen- fotoelektronspektroskoopia (XPS)**

Röntgenfotoelektronspektroskoopia on materjalide uurimise meetod, mis võimaldab uurida:

- materjali pinna elemendilist koostist
- pinnal asuvate elementide keemilist ümbrust
- pinnal olevate elementide ja ühendite koguse omavahelist suhet.

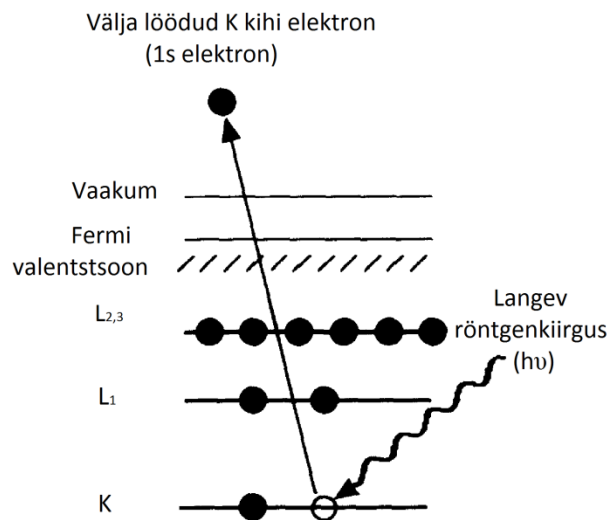
Elektronspektromeetri põhilised osad on objekti hoidja, kiirgusallikas ja elektronide kineetilise energia analüsaator, mis kõik asuvad kõrgvaakumkambris. Röntgen- fotoelektronspektroskoopias kasutatakse pehmet röntgenkiirgust, enamasti kasutatakse Al ja Mg anoode (vastavalt 1486,6 eV ja 1253,6 eV).

Röntgenfotoelektronspektromeetris mõõdetakse materjalist välja löödud elektronide kineetilist energiat. Spektrid esitatakse tavaliselt elektronide intensiivsuse sõltuvusena

elektronide energiast. Spektromeeter registreerib elektroni kineetilist energiat, mis sõltub ergastava footoni energiast ning seetõttu ei kanna otsest informatsiooni materjalist välja löödud elektroni kohta. Seoseenergia annab edasi informatsiooni elektroni elemendilise päritolu ja aatomenergia kohta. Seos elektroni kineetilise energia ( $E_k$ ) ja seoseenergia ( $E_B$ ) vahel on järgmine:

$$E_B = h\nu - E_k - W ,$$

kus  $h\nu$  on ergastava footoni energia ning  $W$  on spektromeetri töö funktsioon. Antud seosest on lihtne arvutada elektroni iseloomustavat seoseenergia, kuna ülejäänud suurused on mõõdetavad või teada. Seega esitatakse mõõtmistulemused interpreteerimise lihtsustamiseks intensiivsuse sõltuvusena elektroni seoseenergiast.



**Joonis 7** Aine ergastamine röntgenkiirgusega [20]

Elektronid, mis lahkuvad pinnalt ilma energiakadudeta annavad spektrisse karakteristikud piigid ning energiat kaotanud elektronid moodustavad spektrisse taustkiirguse. Fotoelektroni emiteerumisel peab aatom relakseeruma. Üks viis relakseerumiseks on röntgenkiirguse tekkimine, mida nimetatakse röntgenfluorestsentsiks. Teine viis tasakaalu saavutamiseks on Auger elektroni emiteerimine, Auger elektronide teke on sisekihi augu relakseerumise tagajärg.[20]

### **2.6.2. Raman hajumine**

Valgus, mis läbib mingisugust läbipaistvat keskkonda enamasti oma energiat ei kaota, toimub elastne hajumine, mida nimetatakse Rayleigh hajumiseks. Ramani spektroskoopias jäetakse Rayleigh hajumine kõrvale. Raman hajumine on spektroskoopia osa, mis põhineb mitte-elastsel hajumisel ja kasutab monokromaatset kiirgust. Elektromagnetkiirgusega ergastamisel hakkavad molekulid karakteristikliku sagedusega võnkuma. Raman hajumise käigus ergastatakse molekuli footoniga nii, et kiiratud footoni energia on objektile langenud footoni energiast erinev. Energiate erinevus tuleneb rotatsioonilise ja vibratsioonilise energia muutusest molekulis ning see kannab informatsiooni materjali energia tasandite kohta. Kui hajunud footoni energia on väiksem, kui ergastava footoni energia, siis on tegemist Stokes'i hajumisega, kui aga hajunud footoni energia on ergastavast suurem, on tegu Anti-Stokes'i hajumisega. Raman spektris on lubatud jooned, mis vastavad võnkumistele, mille käigus muutub molekuli polariseeritavus, öeldakse, et sellised võnkumised on Raman-aktiivsed.[21]–[23]

### **2.6.3. Röntgenfluorestsentspektroskoopia (XRF)**

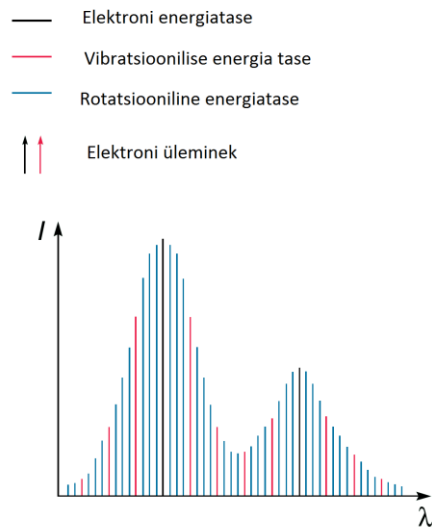
Röntgenfluorestsentspektroskoopia töötab lainepikkuse dispersiivse spektroskoopia põhimõttel. Enamiku spektroskoopiliste meetodite korral uuritakse väga väikest osa proovist ning saadud tulemused on lokaalsed. XRF võimaldab uurida suurema materjalihulga koostist ning proove kuni mõne millimeetri sügavuseni. Antud meetodit kasutatakse sageli mineraalide, kivimite ja setete koostise määramiseks. Uuritavat objekti kiiritatakse röntgenkiirgusega, röntgenkiir lööb materjalist välja elektroni, mille tulemusena jääb elektronstruktuuri auk. Tekkinud seisund on ebastabiilne ning materjalis toimub relakseerumine, kõrgema energianivoo elektron rekombineerub madalama energianivoo auguga. Relakseerumise tulemusena kiiratakse energianivoode vahega võrdse energiaga röntgenkvant, mille energia kannab informatsiooni vastava keemilise elemendi kohta.[24], [25]

#### 2.6.4. UV-Vis spektroskoopia

Ultraviolet- nähtava valguse spektroskoopia (UV-Vis) on spektroskoopia liik, kus mõõdetakse valguse neeldumist, peegeldumise või hajumist ultravioletse ja nähtava valguse piirkonnas. Uuritavat objekti kiiritatakse valge valgusega. Valguse ja aine vastasmõjul võib toimuda mitmesuguseid protsesse: hajumine, peegeldumine, neeldumine, fluorestsents, fotokeemilised reaktsioonid jne. Neeldumise uurimise korral mõõdab UV-VIS spektromeeter proovi läbinud valguse intensiivsust ning võrdleb seda valguse algse intensiivsusega, seade annab tulemuse nende kahe suuruse suhtena, läbilaskvusena. [26]

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \text{ (Lambert-Beeri seadus)}$$

UV-Vis spektroskoopia on molekulaarspektroskoopia. Molekuli potentsiaalne energia koosneb elektronide energiast, vibratsioonilisest ja rotatsioonilisest energiast, mis kõik väljenduvad ka neeldumisspektris. Molekulis neeldunud energiat väljendavad jooned on spektris konkreetsed ja kitsad, kuid vibratsioonilise ja rotatsioonilise võnkumise energiad laiendavad neid piike (vt joonis 8). Mida kergem on elektroni ergastada, seda pikema lainepikkusega valgus temas neeldub.



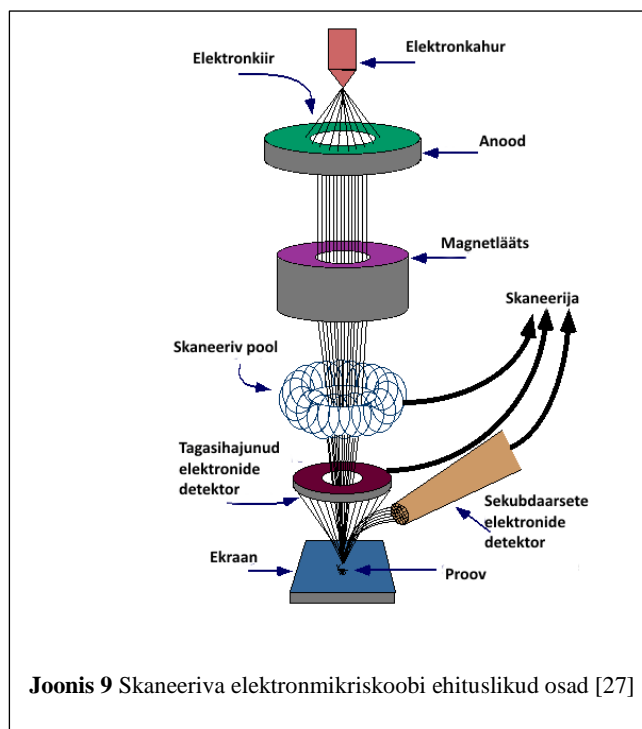
**Joonis 8** Molekuli potentsiaalse energia jagunemine võngeteks [26]

UV-Vis spektroskoopiat kasutatakse sageli mõne aine olemasolu kinnitamiseks proovis. Proovi neeldumisspektrit võrreldakse referentsprooviga, mille koostis on teada, et tuvastada kas soovitud aine on proovis olemas või mitte. UV-Vis spektrofotomeetri tulemused kuvatakse graafikuna neelduvus, läbilaskvuse või peegelduse sõltuvusena proovile langenud valguse lainepikkusest.[26]

### 2.6.5. Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)

Skaneeriv elektronmikroskoopias kasutatakse proovi uurimisel objektist kujutise kuvamiseks valguse asemel elektrone. Skaneerival elektronmikroskoobil on tavalise mikroskoobi ees palju eeliseid. SEM-i resolutsioon on kümnetes kordades parem, kui optilisel mikroskoobil, ning SEM on palju täpsem. Skaneeriva elektronmikroskoobi proovid peavad taluma vaakumit, kuna mõõtmise toimub vaakumis ning nad peavad olema kuivad ja ei tohi sisaldada magnetilisi osakesi. Veel üks tähtis nõue SEM-ga uuritavatele proovidele on, et nende pind peab olema juhtiv. Dielektrikutest proovid tuleb enne SEM-i alla viimist katta juhtiva metalli kihiga, enamasti kasutatakse kuldamist. Huvialust proovi pommitatakse elektronidega, mille tulemusena proovist kiirgub röntgenlaineid ja elektrone. Detektor kogub

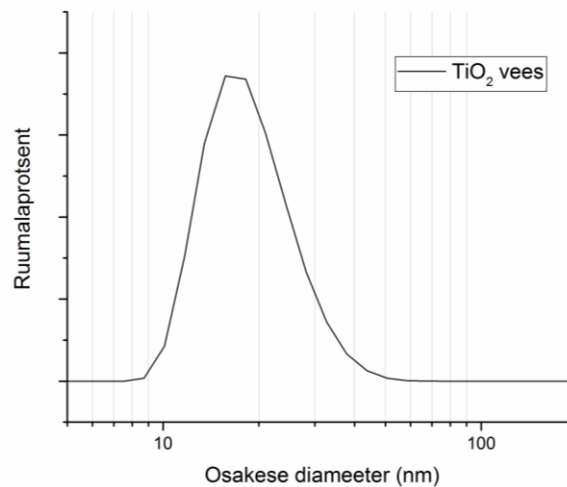
proovist väljunud elektronid kokku ning muudab nad arvutile arusaadavale kujule. Joonisel 9 on toodud skaneeriva elektronmikroskoobi ehituse skeem.[27]



### 3. Eksperimentaalne osa

#### 3.1. Kilede valmistamine

Kilede valmistamiseks sünteesiti  $\text{TiO}_2$  nanoosakesed sool-geel meetodil. Sool-geel meetod on väga levinud sünteesimeetod, mis võimaldab sünteesida suuri koguseid nanoosakesi, ning on võrdlemisi lihtsalt läbiviidav protsess. Sünteesitud titaandioksiidi nanoosakesed on võrdlemisi ühtlase suurusjaotusega ning erinevalt kommertsiaalselt saadaval olevatest nanoosakestest, esineb antud sünteesiproduktide seas vähe aglomereerumist. See oli ka põhjus, miks antud töös  $\text{TiO}_2$  nanoosakesei sünteesiti. Sünteesitud  $\text{TiO}_2$  nanoosakesed disperseeruvad vees paremini, kui kommertsiaalsed nanoosakesed.  $\text{TiO}_2$  nanoosakeste suurust hinnati DLS (*Dynamic Light Scattering*) meetodil, nanoosakeste suuruseks saadi 15 – 50 nm.



Joonis 10  $\text{TiO}_2$  nanosakeste suuruste jaotus DLS mõõtmisest

Sünteesiks kasutati kommertsiaalseid kemikaale: bensüülalkohol, polüvinüülpürollidoon (PVP) ja titaankloriid ( $\text{TiCl}_4$ ). Lähteainena kasutati  $\text{TiCl}_4$ , mis lisati PVP ja eelnevalt destilleeritud bensüülalkoholi lahusele. Sünteesi temperatuur oli  $90^\circ\text{C}$  ning süntees kestis kolm päeva. Sünteesisaaduseks oli kollane viskoosne läbipaistmatu lahus. Pärast sünteesi pesti  $\text{TiO}_2$  nanoosakesed segust välja, selleks tsentrifugeeriti nanoosakesed

lahusest välja ning lahusti vahetati diklorometaani ja PVP segu vastu. Sellist segu kasutati, et saada lahti sünteesi jääkproduktidest.

Tsentrifugimise järel lisati nanoosakestele 5% HCl-i vesilahust. Nanoosakeste stabiliseerimiseks vesilahuses kasutati PVP-d ((C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>). TiO<sub>2</sub> nanoosakeste kontsentratsioon lahuses (2%) määrati gravimeetriliselt. Suurema kontsentratsiooniga lahusest hakkasid nanoosakesed kiiresti välja sadenema, seega osutus 2%-line kontsentratsioon antud sünteesi produktide puhul maksimaalseks.

Volframoksiidi lisamiseks kiledesse valmistati kaks erinevat volframi lähteaine lahust. Lähteainetena kasutati kahte kõige levinumat volframi lähteainet ammooniummetavolframaati ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]\*nH<sub>2</sub>O) ja volfram heksakarbonüüli (W(CO)<sub>6</sub>). Ammooniummetavolframaat on enim kasutatud volframi prekursor ning ta on vees väga suure lahustuvusega (kuni 1,6 kg/L). Kilede pihustamiseks valmistati TiO<sub>2</sub> nanoosakeste kolloidlahus ja (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]\*nH<sub>2</sub>O vesilahus nii, et valmistatava komposiidi koostises on 70 mooli % TiO<sub>2</sub> ja 30 mooli% WO<sub>3</sub>. Antud volframi soola teeb atraktiivseks tema suur vees lahustuvus ning keskkonnasõbralikkus.

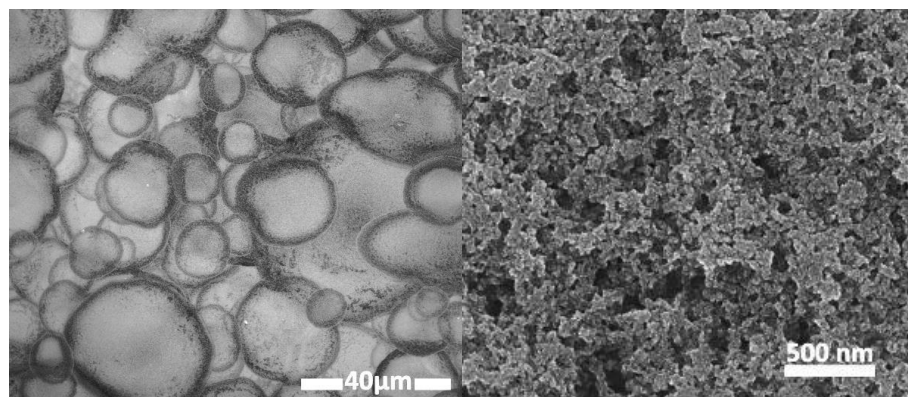
Volfram heksakarbonüül on mürgine, tuleohtlik ja vees lahustumatu aine, tema aururõhk on 67°C juures 1,6 hPa. W(CO)<sub>6</sub> on mittepolaarsetes solventides (nt heksaan, benseen, toluen) mõõdukalt lahustuv, kõrge aururõhu tõttu on see kergesti auruv aine. W(CO)<sub>6</sub> lahuse valmistamisel kasutati solvendina heksaani. Kuna heksakarbonüüli lahustuvus ei võimaldanud teha sama kontsentratsiooniga lahust nagu teisest valitud volframi lähteainest, valmistati 3% lahus W(CO)<sub>6</sub> suhtes, kuid mõne minuti jooksul hakkas prekursor lahusest välja kristalliseeruma.

Katseobjektid valmistati kvartsist alusele pihustamise teel. Pihustusmeetodit kasutati, et tagada võimalikult lihtne, kiire ja odav objektide valmistamise meetod, mida oleks vajadusel võimalik ka suuremate pindade puhul kasutada. Referentsobjektile pihustati 3 kihti TiO<sub>2</sub> nanoosakeste vesilahust. Volframoksiidi lisandiga objektide valmistamisel pihustati vaheldumisi vastavalt 3 kihti TiO<sub>2</sub> nanoosakeste kolloidlahust ja 2 kihti (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]\*nH<sub>2</sub>O vesilahust või W(CO)<sub>6</sub> lahust heksaanis. Edaspidi nimetatakse

proove TiO<sub>2</sub> kile, TiO<sub>2</sub> kile WO<sub>3</sub> lisandiga (lähteaineks (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]\*nH<sub>2</sub>O) ja TiO<sub>2</sub> kile WO<sub>3</sub> lisandiga (lähteaineks W(CO)<sub>6</sub>) (vastavalt Proov 1, Proov 2 ja Proov 3).

Tulenevalt objektide valmistamise meetodist ja lähteainete omadustest, võib eeldada, et TiO<sub>2</sub> nanoosakesed on substraadi pinnale väga ebahühtlaselt jaotunud. Proovide 2 ja 3 puhul on volframoksiidi osakesed erinevalt jaotunud. Proovi 2 korral on tegu (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]\*nH<sub>2</sub>O vesilahusest pihustatud kihiga, tänu heale lahustuvusele jagunevad ka volframi prekursori osakesed pihustatavale pinnale võrdlemisi ühtlaselt. Volfram heksakarbonüüli lahuse korral oli juba enne pihustamist näha, et volframi kompleks hakkab heksaanist välja kristalliseeruma, mistõttu on ootuspärane, et W(CO)<sub>6</sub> jaotumine TiO<sub>2</sub> kihi peale on väga ebahühtlane ning paiguti erinev.

Pärast pihustamist jäeti objektid 24 tunniks UV-kiirguse alla, et puhastada TiO<sub>2</sub> pind PVP kattest. Kasutatud UV-kiirguse allika võimsus oli 22 W/m<sup>2</sup> ja lainepikkus 355 nm UV-kiirguse mõjul pinna stabilisaatoritest vabanemist eelistati kuumutamisele, sest kasutatud volframi prekursorid hakkavad temperatuuri mõjul kiiresti lagunema. UV kiirguse all hakkavad kasutatud volframi kompleksidest NH<sub>4</sub> ja CO oksüdeeruma ning objektidesse jääb alles WO<sub>3</sub>, mille keelutsooni energia on sobiv TiO<sub>2</sub> fotokatalüütiliste omaduste muutmiseks nii, et fotokatalüüsi reaktsiooni alustamiseks piisaks nähtava valguse energiast.



**Joonis 11** Skaneeriva elektronmikroskoobi pildid pihustatud komposiitide pinnast. (vasakul Proovi 2 pind, paremal pilt Proovist 3)

Joonisel 11 on kujutatud skaneeriva elektronmikroskoobi pildid katseobjektidest. Kõigi objektide pinnad on väga sarnase morfoloogiaga- Vasakpoolsel SEM-i pildil on selgesti näha pihustamisel tekkinud ebahühtlane pind. TiO<sub>2</sub> nanoosakesed on koondunud pinnale

pihustatud piiskade äärtesse. Parempoolselt SEM-i pildilt on näha TiO<sub>2</sub> ja WO<sub>3</sub> komposiitkile ebahühtlane struktuur. On näha, et pihustamise meetodil valmistatud komposiidid on väga suure eripindalaga.

### 3.2. Objektide karakteriseerimine

Katseobjektide karakteriseerimiseks kasutati röntgenfluorestsentsi (XRF), Raman spektroskoopiat, röntgenfotoelektron-spektroskoopiat (XPS), UV-Vis spektroskoopiat, infrapunaspetskoopiat ning skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM).

Pihustamise meetodil saadud katseobjektidel oli kile paksus väga ebahühtlane, mistõttu oli seda keeruline hinnata. Kilede keskmist paksust hinnati aatomjõumikroskoobi abil. Leiti, et kilede paksus oli ligikaudu 500 nm.

Kilede koostise määramiseks ning UV-kiirguse mõju hindamiseks kasutati XRF meetodit. XRF mõõtmiste tulemused on toodud tabelis 3. UV-kiirguse mõju TiO<sub>2</sub> nanoosakeste pinda katvale PVP-le uuriti ka XPS-i ja infrapunaspetskoopia abil. Tabelis 1 on toodud röntgenfluorestsentsi mõõtmistulemused. XRF tulemustest on näha, et UV-ga kiiritamise toimele on enamikes proovides suurenenud TiO<sub>2</sub> osakaal, mis tuleneb TiO<sub>2</sub> pinna puhastumisest UV-kiirguse toimele. Samuti on näha, et lämmastiku ja süsiniku osakaal proovides väheneb. XRF mõõtmised kinnitavad ka volframi ühendite olemasolu Proovides nr 2 ja 3.

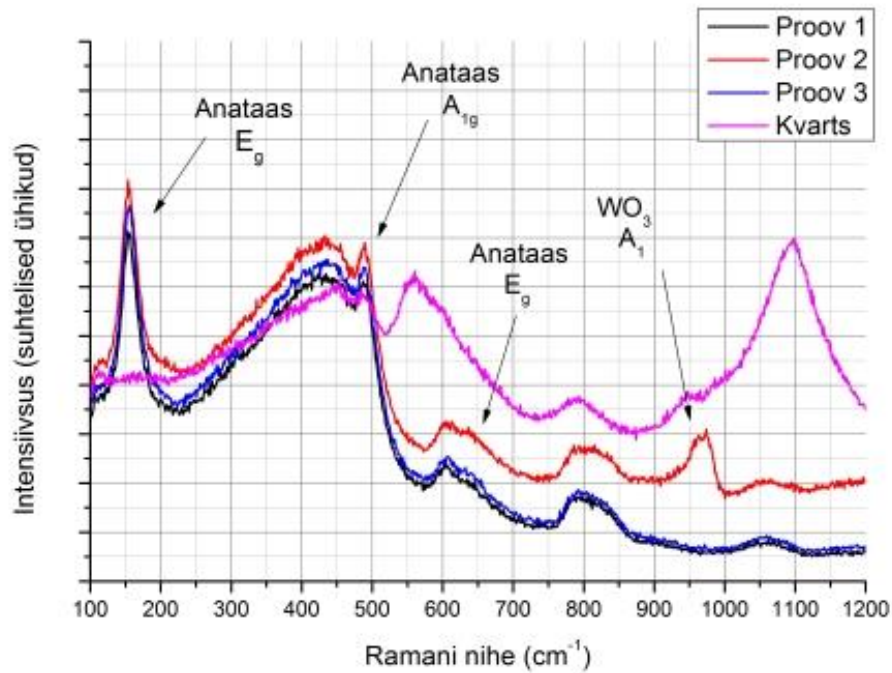
Röntgenfluorestsentsi mõõtmiste tulemused (Tabel 3) näitavad, et kõigi proovide puhul on süsiniku ning lämmastiku osakaal proovis pärast UV-valgusega kiiritamist vähenenud. Süsiniku ja lämmastiku vähenemisest võib järeldada, et UV-kiirguse toimele on PVP kate TiO<sub>2</sub> nanoosakeste pinnalt fotokatalüüsi protsessi käigus kadunud. Volframiga proovide puhul on pärast UV-kiiritamist mõlemas proovis tuvastatav volframi sisaldus. Proovi 3 puhul on see palju väiksem, kuna W(CO)<sub>6</sub> on tema kõrge aururõhu tõttu kalduvus kiiresti aurustuda ning ilmselt on suur osa lahuses olnud volframi kompleksist pihustamise käigus ning pärast pihustamist proovist lahkunud. Enne ultravioletse valgusega kiiritamist pole

volframi kogus Proovis 3 tuvastatav, kuid pärast 24 h UV-valguse all, on lämmastiku kogus proovis märkimisväärselt kahanenud ning volframi olemasolu tuvastatav.

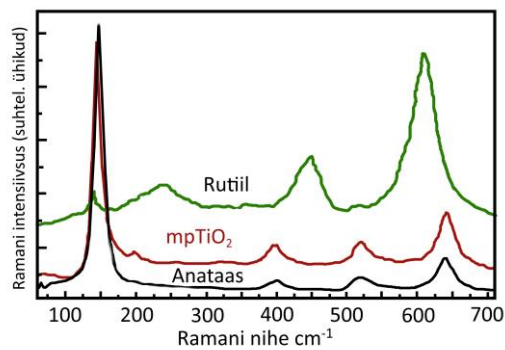
**Tabel 3** TiO<sub>2</sub> nanoosakestest kile (Proov 1) ja kahe erineva volframoksiidi prekursoriga valmistatud TiO<sub>2</sub> ja WO<sub>3</sub> komposiitkilede (Proov 2 ja Proov 3) protsentuaalsed element koostised XRF mõõtmiste põhjal enne ja pärast UV-ga kiiritamist.

	Proov 1		Proov 2		Proov 3	
	UV-ta	UV	UV-ta	UV	UV-ta	UV
Kokku	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
C	31,3	29,2	25,0	13,9	30,6	22,2
Ti	29,3	36,6	15,6	20,9	29,2	41,8
O	21,9	28,6	22,3	26,8	21,7	34,4
N	12,2	5,0	11,0	3,6	13,9	0,0
Cl	5,7	0,5	2,1	1,2	4,4	1,5
W	-	-	24,0	32,9	0,0	0,1

Joonisel 12 on toodud proovide Raman hajumise spektrid. Raman hajumist mõõdeti Ar laseriga (514,5 nm). Spektritest on näha, et TiO<sub>2</sub> nanoosakesed on anataasi kristallfaasis. Anataasi kristallfaasis titaandioksiidil on 6 Raman-aktiivset moodi: A<sub>1g</sub>, 2B<sub>1g</sub>, ja 3E<sub>g</sub> moodid (Joonisel 13 on näidatud kolme erineva TiO<sub>2</sub> põhise materjali Ramani hajumise spektrid). Anataasi faasile vastavad maksimumid asuvad Ramani nihetel 144 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 197 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 397 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 516 cm<sup>-1</sup>(A<sub>1g</sub>) ja 638 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>). Lai maksimum 400 cm<sup>-1</sup> piirkonnas viitab nii anataasi kui rutiili faasi olemasolule, sinna alla jäävad anataasi piik 400 cm<sup>-1</sup> ja rutiili piik 432 cm<sup>-1</sup>[28]–[34]



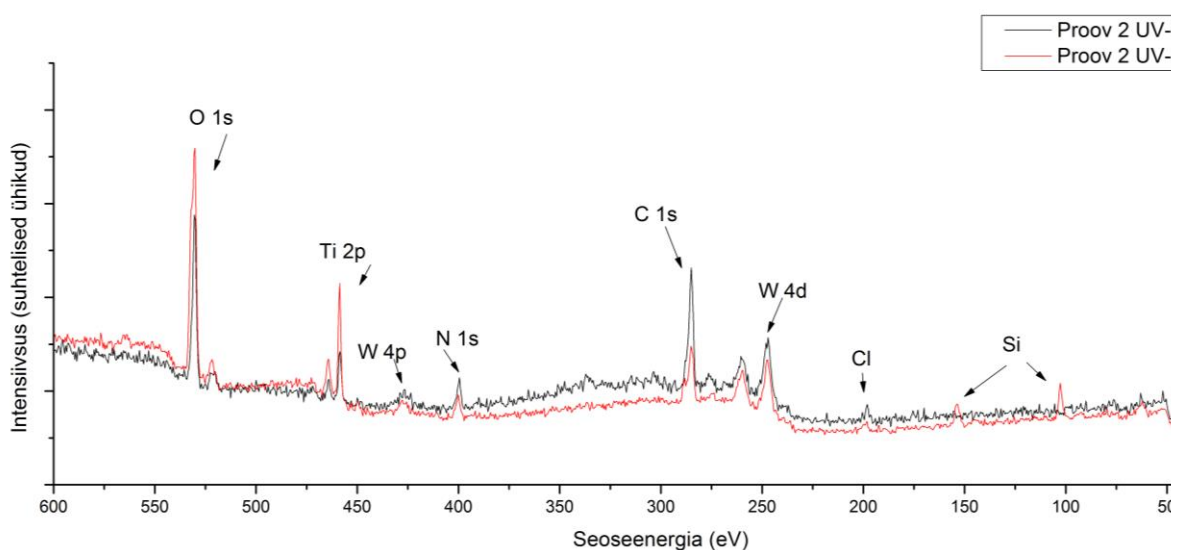
Joonis 12 Ramani hajumise spektrid katmata kvartsalusest ja Proovidest 1, 2 ja 3 kvartsalusel



Joonis 13 TiO<sub>2</sub> rutiili, anataasi ja mesopoorse TiO<sub>2</sub> materjali Ramani spektrid [33]

Volframoksiidil eksisteerib neli Raman aktiivset moodi, need on  $931\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ),  $324\text{ cm}^{-1}$  ( $E$ ),  $833\text{ cm}^{-1}$  ( $F_2$ ) ja  $324\text{ cm}^{-1}$  ( $F_2$ ). Komposiidist mõõdetud Ramani hajumise spektris näitab piik, mis paikneb  $950\text{ cm}^{-1}$  ja  $1024\text{ cm}^{-1}$  vahel polümeersete volframi ühendite olemasolu proovis.. [35]–[38]

Röntgen – fotoelektron spektroskoopia mõõtmised teostati, et hinnata komposiidi koostist ning UV-valgusega kiiritamise mõju proovidele. XPS spektrite töötlemine viidi läbi programmiga CasaXPS.

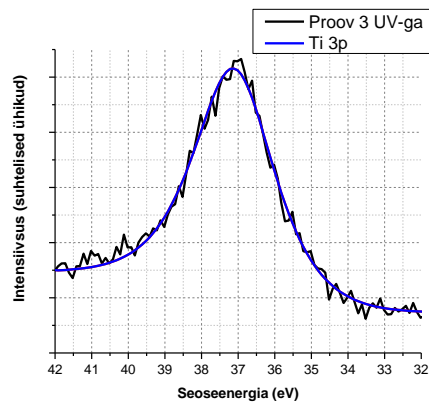


Joonis 14 XPS ülevaatespekter Proovist 2, TiO<sub>2</sub> ja WO<sub>3</sub> osakeste komposiitkilest

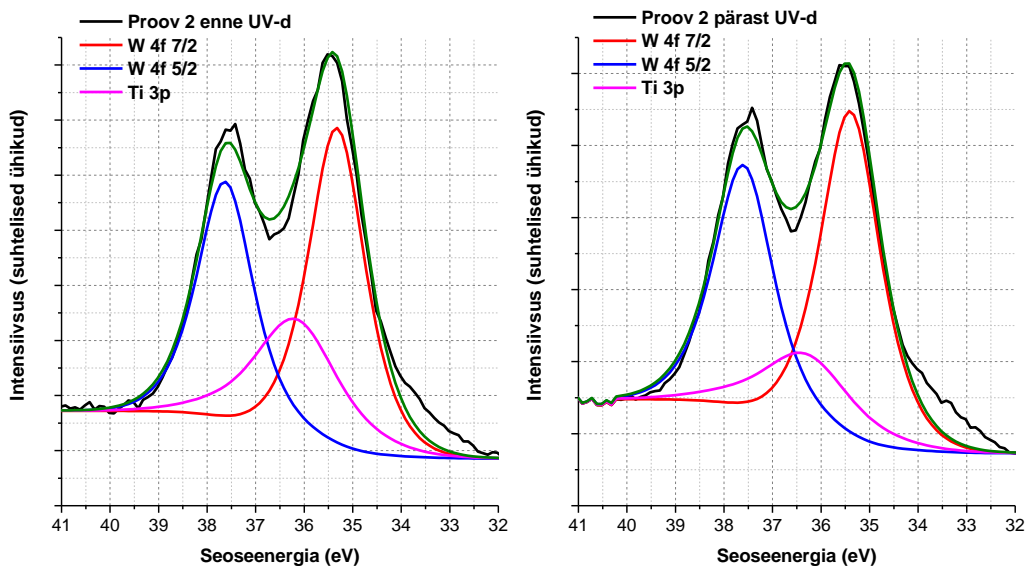
Tabel 4 Piikide asukohad Proovide 1, 2 ja 3 XPS spektrites

	Enne UV-ga kiiritamist (piikide asukohad)			Pärast UV-ga kiiritamist (piikide asukohad)		
	Proov 1	Proov 2	Proov 3	Proov 1	Proov 2	Proov 3
Ti 2p	458,7	458,4	458,6	458,5	458,6	458,7
	464,4	464,1	464,2	464,2	464,3	464,3
O 1s	531,5	530,2	531,5	531,9	530,3	531,2
N 1s	399,9	399,8	400,1	399,8	399,9	399,7
C 1s	285,5	285,0	285,6	284,4	284,7	285,2
	285,0	284,7	285,1	284,5	284,9	284,9
	285,2	284,9	285,3	286,9	288,1	285,1
	286,2	285,9	286,3	-	-	286,1
	288,0	287,7	288,1	-	-	287,9
W 4f	-	35,4	-	-	35,5	-
	-	37,5	-	-	37,6	-
W 4d	-	247,3	-	-	247,3	-
	-	259,9	-	-	259,8	-
W 4p	-	427,2	-	-	427,0	-
Ti 3p	-	-	36,9	-	-	37,2

Joonisel 14 on kujutatud XPS ülevaatespektrid kõige suurema volframoksiidi sisaldusega proovist (Proov 2) ning tabelis 4 on välja toodud proovides sisalduvate elementide fotojoonte asukohad. XPS spektrites kerkivad selgelt esile Ti 2p dublett ja O 1s fotojoon, vastavalt 458,50 eV, 464 eV ning 530 eV ümbruses. Titaani piigid vastavad üsna täpselt  $Ti^{4+}$  ioonile maatriksis, Ti 2p<sub>1/2</sub> ja 2p<sub>3/2</sub> piikide spinn-orbitaalne lõhenemine on samuti kooskõlas kirjanduses avaldatuga [39]–[45]. Erinevalt XRF tulemustest ei tule XPS spektritest Proovis 3 (prekursoriks W(CO)<sub>6</sub>) välja volframi sisaldust, puudub W 4f piik. Volframi kõige tugevam XPS spektri piik tuleb 4f orbitaali elektronidelt, mille seoseenergia on 32,3 eV, volframoksiidi korral on see piik veidi nihkunud ning W 4f<sub>7/2</sub> piigi leiab seoseenergia 35 eV lähedusest. Volframoksiidile omase 4f dubleti piikide asukohad Proovi 2 (prekursor ammoniummetavolframaat) korral on 35,5 eV (4f<sub>7/2</sub>) ja 37,5 eV (4f<sub>5/2</sub>), ning nende kahe piigi vahe on 2 eV [45]–[50]. Röntgen- fotoelektron-spektroskoopia on väga pinnatundlik mõõtmismeetod, seega saadakse informatsiooni peamiselt objektide pinnakihtidest. Antud proovid on oma olemuselt aga kihilised ning volframoksiid ei paikne proovi pinnakihis, mistõttu on väga väikese volframoksiidi kontsentratsiooni puhul Proovis 3 võimatu seda XPS-i abil tuvastada. Küll aga on volframi 4f kihi elektronidelt saadav signaal tugev Proovis 2 (Joonis 16), mille valmistamisel kasutati ammonium metavolframaati. Volframi 4f fotojoone asukohaga kattub Ti 3p fotojoone asukoht. Joonisel 15 on toodud programmi CasaXPS abil sobitatud spektrijooned.



Joonis 15 Proovi 3 titaani 3p fotojoon

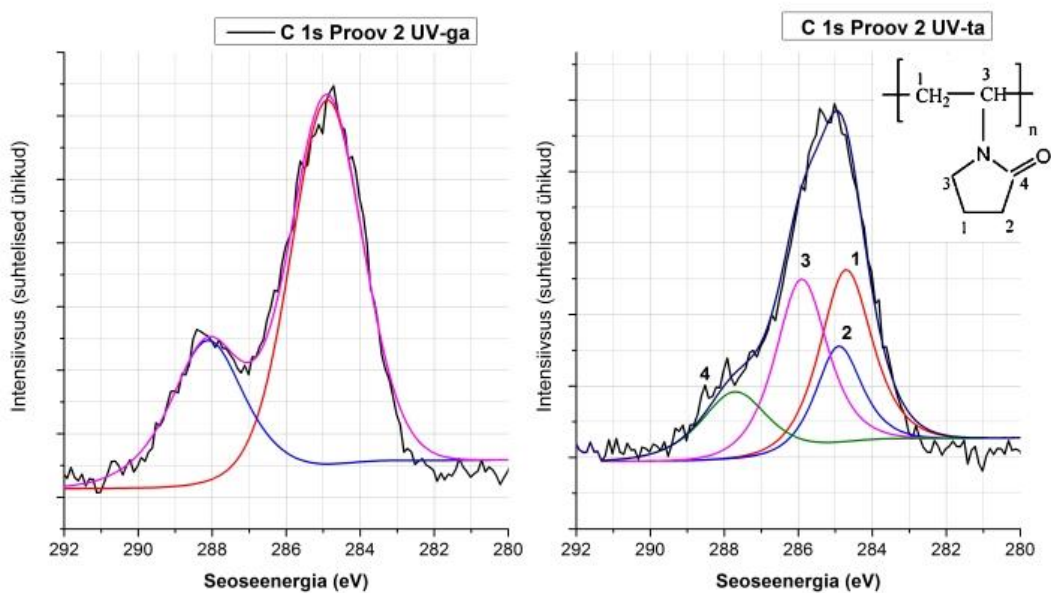


Joonis 16 Volframi fotojooned Proovis 2

Spektritest selgub, et proovide koostises on ka pisut kloori (seoseenergia 200 eV), mis pärineb  $\text{TiO}_2$  nanoosakeste sünteesi lähteainest  $\text{TiCl}_4$ -st või dispersioonide hapestamiseks kasutatud  $\text{HCl}$ -st (vt Joonis 14).[46]

Kõige enam huvitab meid muutus proovide süsiniku ja lämmastiku sisalduses enne ja pärast UV-kiirgust, kuna PVP koosneb suures osas nendest elementidest. Puhta süsinik – süsinik sideme seoseenergia on 245 eV.[20], [44], [49], [51]–[53] Mõõdetud proovides on

näha süsiniku fotojoone nihkumist ja jagunemist erinevateks komponentideks. Proovides, mida pole töödeldud UV- kiirgusega, on süsiniku struktuur spektris neljaosaline. Joonisel 17 on toodud süsiniku 1s fotojoone sobitamine Proovi 2 korral (ülejäänud kahe proovi süsiniku spektrid on toodud lisa 2). Süsiniku 1s joone alla sobituvad maksimumid asukohtadega  $284,8 \pm 0,3$  eV,  $285,1 \pm 0,3$  eV,  $286,1 \pm 0,3$  eV ja  $287,9 \pm 0,3$  eV. Esimesele kahele piigile vastavavad C-C ja C-H sidemed. [42], [54]–[56] Seoseenergia 286,1 eV vastab PVP süsiniku ja hapniku vahelisele kaksiksidemele ning fotojoon 287,9 eV juures viitab süsinikule kompleksis N – C = O. [49], [52], [57] UV-ga töödeldud proovide süsiniku spektriosad on kaheosalised, sinna alla jäävate fotojoonte maksimumid on 245 eV ja 288 eV lähedal. Sellised seoseenergiad kuuluvad vastavalt C - C sidemele ja C - N sidemele.[42], [49], [51], [54], [56]



**Joonis 17** Süsiniku fotojooned TiO<sub>2</sub> ja WO<sub>3</sub> komposiidis (WO<sub>3</sub> lähteaineks oli ammooniummetavolframaat).

Programmi CasaXPS abil hinnati proovide volframi, süsiniku ning lämmastiku sisalduse osakaalu Ti suhtes. Puhta TiO<sub>2</sub> nanoosakestel põhineva kile korral on näha, et süsiniku ja titaani piikide pindalade suhe väheneb pärast 24h UV-valgusega kiiritamist 2,16-lt 0,53-le (umbes 4 korda) ning lämmastiku piikide suhe väheneb 0,39-lt 0,08-le (umbes 5 korda). Süsiniku ja lämmastiku osakaalu vähenemine proovides UV-kiirguse tõttu tähendab,

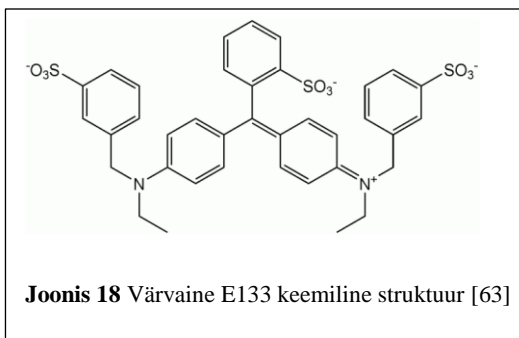
et suurem osa PVP-st on TiO<sub>2</sub> nanoosakeste pinnalt kadunud. UV-ga kiiritatud objektide XPS spektrites on siiski eristatav lämmastiku piik, mis tähendab, et fotokatalüüs ei ole lagundanud kogu PVP katet. Proovi 2 korral on näha, et volframi 4f piigi pindala suhe Ti 2p pindalasse suureneb pärast UV-kiirguse mõju, mis on samuti korrelatsioonis PVP kadumisega proovi pinnalt. Kuna volframoksiid asub pealmise TiO<sub>2</sub> nanoosakeste kihi all, siis PVP eemaldamine pinnalt toob volframoksiidi pinnale lähemale, mistõttu on tema fotojoone intensiivsus XPS spektris suurem.

Tabel 5 Proovide 1, 2 ja 3 XPS spektrite piikide pindalad

	UV-ta (piigi pindala)			UV-ga (piigi pindala)		
	Proov 1	Proov 2	Proov 3	Proov 1	Proov 2	Proov 3
Ti 2p	341577,4	174273,7	279845,8	583405,9	717769,2	184798,3
W 4f	-	1075004,9	-	-	1614607,0	-
C 1s	738301,5	453941,8	847870,3	310266,3	395439,4	550329,7
O 1s	601558,6	491523,6	435687,7	1353344,3	1540816,5	294162,5
N 1s	131952,6	77959,9	151219,0	44436,0	102765,4	97326,4
W 4d	-	621720,3	-	-	990408,8	-
W 4p	-	97416,4	-	-	151875,8	-
Ti 3p	-	246470,0	822585,3	-	246465,0	60515,3
W/Ti	-	0,25	-	-	0,63	-
C/Ti	2,16	2,60	3,03	0,53	0,55	2,98
N/Ti	0,39	0,45	0,54	0,08	0,14	0,53

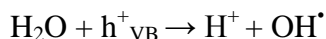
### 3.3. Fotokatalüüsi katse kirjeldus ja tulemused

Valmistatud katseobjektide fotokatalüütilisust hinnati jälgides värvi lagunemist TiO<sub>2</sub> ja volframoksiidi komposiidi pinnal. Katses kasutati briljantsinise värvaine (eriglautsiini) etanooli 244 µM lahust. Värv lahustati etanoolis tagamaks kilede kiire kuivamise. Värvilahus kanti objektidele vurrkatmise meetodil, mis viidi läbi 3000 rpm juures. Briljantsinine FCF on levinud värvaine, mida kasutatakse toiduainetööstuses, seepides, šampoonides ja teistes hügieeni ja kosmeetikatarvetes. Sellele värvainele vastab E number E133.[58]



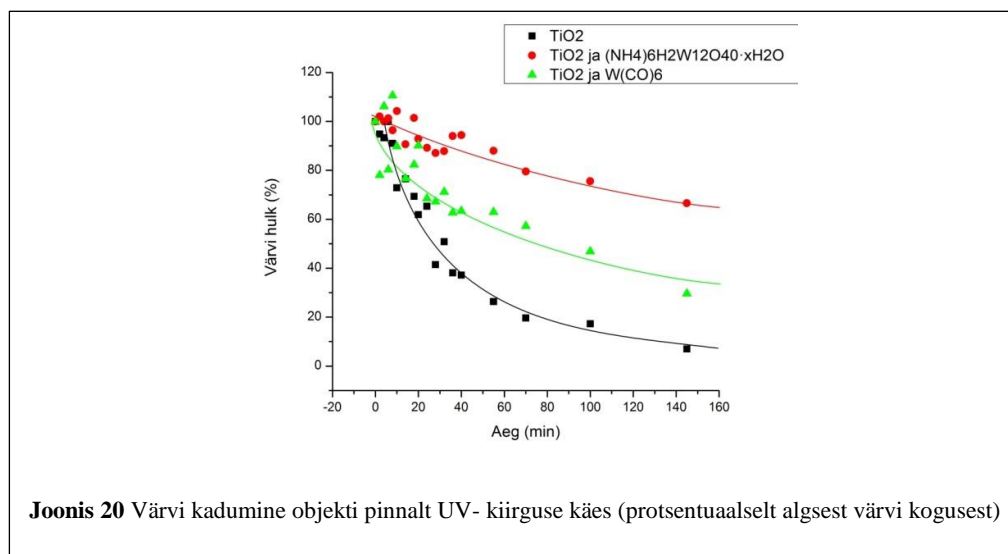
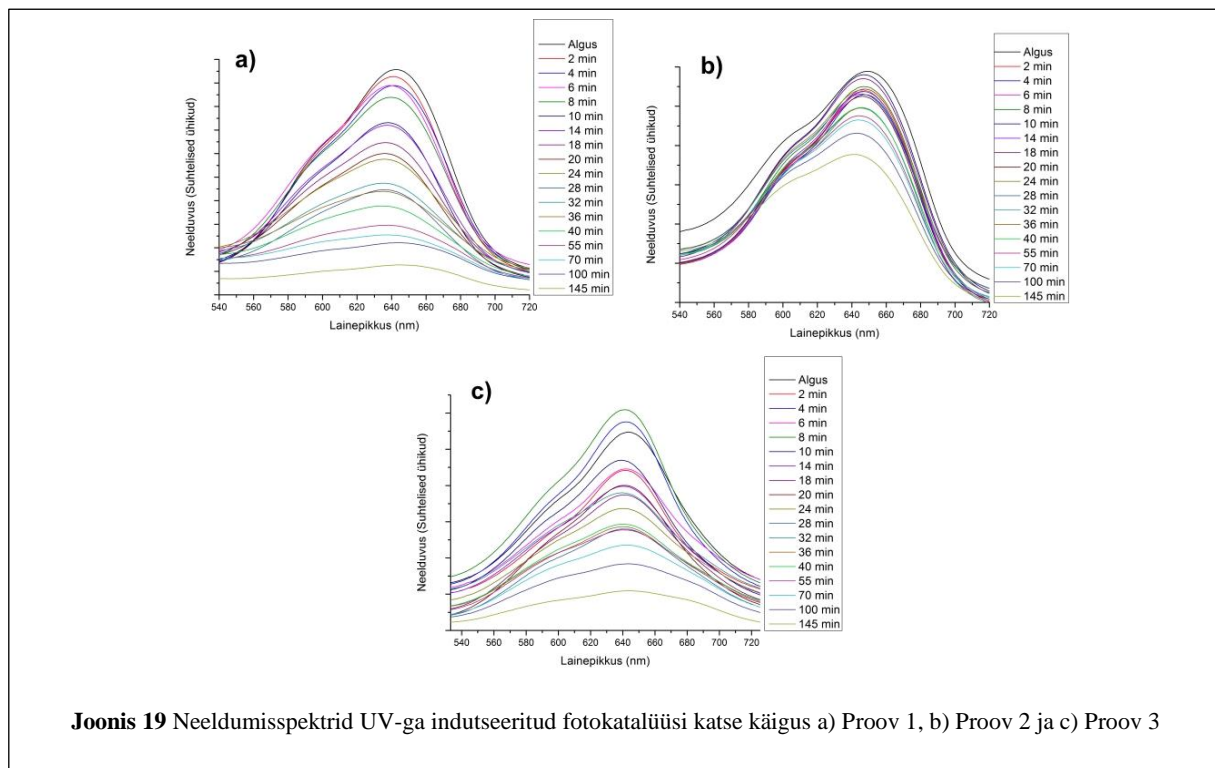
Fotokatalüüsikatseid tehti katseobjektidega nii nähtavas valguses kui ka UV-kiirguse all. Eksperiment viidi läbi kliimakambris, keskkonnatingimusteks seati toatemperatuur (25 °C), ja õhuniiskuseks 70%. Kasutatud UV- lambi võimsus oli 22 W/m<sup>2</sup> ja lainepikkus 355 nm.

Couselo et al. on oma töös kirjeldanud kristalse violetse värvi fotolagunemist TiO<sub>2</sub> pinnal. Valguse neeldumise toimele tekib elektron- auk paar, auk interakteerub vee molekuliga, mille tulemusena tekivad vesinik ja OH• radikaal. Tekkinud OH• radikaal hakkab värvi molekuli oksüdeerima. [59]–[61]



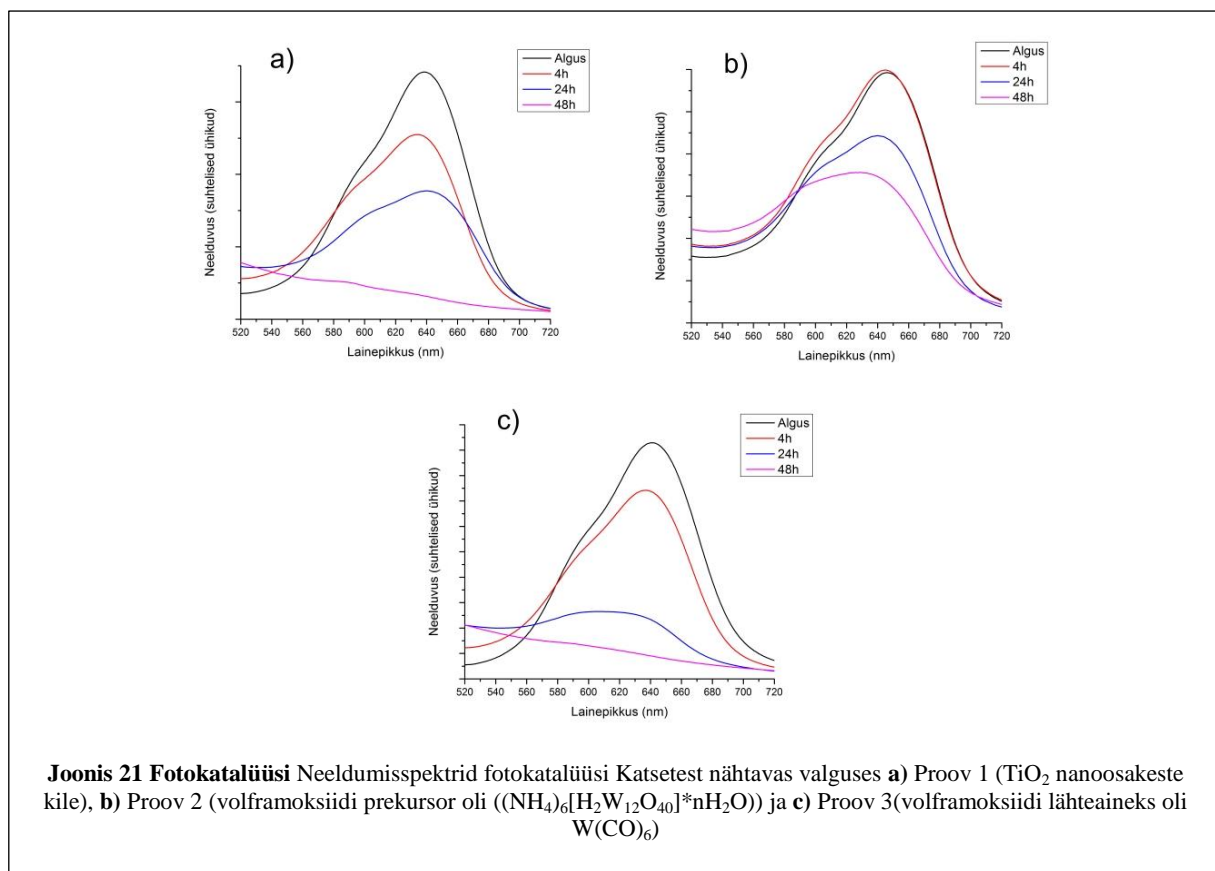
Esmalt katsetati valmistatud TiO<sub>2</sub> ja volframoksiidi nanokomposiitide fotokatalüütilisi omadusi UV-kiirguse all. Joonisel 19 on toodud UV-kiirguse mõjul toimuva fotokatalüüsi katse tulemused TiO<sub>2</sub> kile (Proov 1) ja TiO<sub>2</sub> ja WO<sub>3</sub> kahe erineva komposiidi (vastavalt Proov 1 ja Proov 2) korral. Värviga kaetud katseobjekti neeldumisspektris ilmneb maksimum 640 nm juures, mis on omane kasutatud briljantsinisele värvainele.[59], [62] Katse käigus väheneb kõigi proovide neeldumisspektrites eelnevalt mainitud maksimum vastavalt UV-kiirguse all oldud ajale (Joonis 20). Jälgides proovide neeldumise lõppväärtust pärast 145 minutit UV-kiirguse all, on näha, et Proovi 3 pinnalt, milles on 30 mooliprotsenti volframoksiidi, on selle aja jooksul fotooksideerunud kõige väiksem hulk värvi. Neeldumise vähenemist proovides UV- kiirguse toimele hinnati neeldumismaksimumi pindala järgi. Joonisel 18 on toodud

metüülsinise värvi fotooksideerimise proovide pinnalt protsentidena algsest neeldumisest hulgast. Selgub, et fotokatalüütiliselt kõige aktiivsem on Proov 1, mis koosneb vaid TiO<sub>2</sub> nanoosakestest ning volframoksiidi lisamine TiO<sub>2</sub> kilele pigem pärsib fotokatalüüsi.

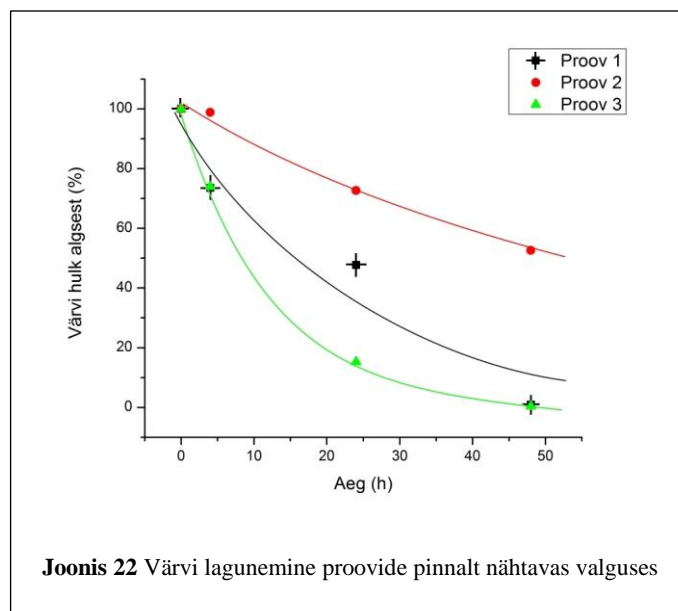


Fotokatalüüsi katseteks nähtavas valguses kasutati LED lampi. Ülejäänud katsetingimused olid identsed ultravioletse valguse katsetega, 25°C ja õhuniiskus 70%. Katse

käigus mõõdetud UV-Vis neeldumisspektrid on toodud joonisel 21. Neeldumisspektritest on näha, et kõige suurem muutus on neeldumises toimunud Proovide 1 ja 3 korral.



Neeldumismaksimumide pindalade võrdlemisel näeme (joonis 22), et katse jooksul on fotokatalüüs nähtavas valguses toimunud kõige aktiivsemalt Proovil 3. Proov 3 koosneb  $\text{TiO}_2$  nanoosakeste ja  $\text{WO}_3$  osakeste vahelduvatest kihtidest. XPS ja XRF mõõtmistest polnud volframoksiid tuvastatav ning enamik volframoksiidi lähteainest (volframheksakarbonüül) on proovide valmistamise ajal proovist lahkunud. Seega on Proovi 3 puhul tegu kas väga väikese volframoksiidi sisaldusega prooviga või puhta  $\text{TiO}_2$  nanoosakeste kilega. Erinevus värvi kadumises pinnalt pole kuigi suur. Kvartsist alusele pihustatud kilede paksus on väga ebahühtlane ning ka värv jaotub proovi pinnale ebahühtlaselt. Proovi 1 korral 24 h valguse kiiritamise järel mõõdetud tulemuse korral on tegu paksemast kile piirkonnast mõõdetud neeldumisspektriga, kus neeldumine on ülejäänud kile piirkondadega võrreldes suurem.



Tulemustest järeldub, et väga väikeste volframoksiidi kontsentratsioonide puhul võib selle mõju  $\text{TiO}_2$  fotokatalüütilistele omadustele olla positiivne, kuid praeguseks kogutud katsetulemuste põhjal ei saa seda kindlalt väita. Proovis 2, kus volframoksiidi sisaldus on 30 mooliprotsenti, on volframoksiidi nii palju, et  $\text{WO}_3$  hakkab fotokatalüüsi protsessi käigus komposiiti varustama rekombinatsiooni tsentritega. Nähtav valgus suudab ergastada  $\text{WO}_3$ , kuid volframoksiid ei suuda piisavalt tõhusalt lõksustada elektrone ning elektronid ja augud hakkavad rekombineeruma.

## 4. Kokkuvõte

Titaandioksiid on väga laialdaselt kasutust leidev materjal. Üheks antud materjali uurituimaks kasutusala on fotokatalüüs.  $\text{TiO}_2$  on peaaegu ideaalne fotokatalüsaator: keemiliselt ja bioloogiliselt inertne, fotokatalüütiliselt stabiilne, kergesti toodetav, reaktiivne, võrdlemisi odav, kuid vajab ergastamiseks kõrgema footoni energiaga kiirgust, kui nähtav valgus. Ergastamiseks vajaminevat energiat on võimalik modifitseerida, kombineerides erinevate metallide oksiidide  $\text{TiO}_2$ -ga.

Käesoleva töö käigus sünteesiti titaandioksiidi nanoosakesed, mis disperseeruvad vees hästi ning ei ole aglomereerunud.  $\text{TiO}_2$  nanoosakestes vesilahusest valmistati pihustamise meetodil kiled.  $\text{TiO}_2$  nanoosakeste valmistamiseks kasutati sool-geel meetodit, mis on antud materjali puhul üks levinumaid sünteesimeetodeid.  $\text{TiO}_2$  nanoosakesed disperseeriti vees, nanoosakeste stabiliseerimiseks dispersioonis kasutati PVP-d. Lähtudes nanoosakeste dispersioonidest valmistati kolme tüüpi katseobjektid: ainult  $\text{TiO}_2$  nanoosakestel põhinev kile ning kahte erinevat tüüpi volframoksiidi ja  $\text{TiO}_2$  nanoosakeste komposiitkiled. Katseobjektide valmistamiseks kasutati pihustamise meetodit.

Töö käigus selgitati välja volframoksiidi osakeste lisamise mõju titaandioksiidi nanoosakestel põhinevale kilele. Töö tulemusena selgus, et Proovis 2 oli volframoksiidi sisaldus üle kriitilise piiri ning pärssis fotokatalüüsi toimumist katseobjektide pinnal nii UV-kiirguse toimet, kui nähtavas valguses. OH radikaalide ja superoksiidioonide tekkimise asemel domineerib sellise volframioksiidi sisalduse korral elektron-aukpaaride rekombinatsioon, mille tõttu ei ole vabu laengukandjaid, mis hakkaksid pinnalähedaste orgaaniliste ühenditega reageerima ning neid lagundama.

Katseid tehti kahest erinevast volframoksiidi lähteainest valmistatud lahuste kihte sisaldavate  $\text{TiO}_2$  komposiitkiledega. Valmistatud proovides oli volframoksiidi sisaldus erinev. Ammoonium metavolframaadi vesilahuse kihtide lisamisel komposiitkilesse  $\text{WO}_3$  osakeste tekitamiseks oli tulemus selgelt fotokatalüüsi pärssiv, järeldasime, et volframoksiidi osakeste kogus ületas fotokatalüüsi parandamiseks kriitilise piiri. Proovi 3 korral ( $\text{WO}_3$  prekursoriks oli volfram heksakarbonüül) oli proovi seondunud volframoksiidi kogus proovides äärmiselt

väike. Proovi seondunud volframoksiidi kogus erines volframi lähteaine lahusesse lisatud kogusest, sest  $W(CO)_6$  kõrge aururõhu tõttu aurustus enamik lahuses olnud prekursorist. Nähtava valguse all tehtud katsetulemustest võis välja lugeda kerget fotokatalüütilise aktiivsuse suurenemist, kuid katseandmeid ei olnud piisavalt, et teha põhjanevaid järeldusi.

Antud teema vajab pikemat uurimist ning rohkem katseid ja kindlasti volframoksiidi osakeste koguse optimeerimist komposiitkiledes.

## 4.1. Summary

### **Nanocomposite photocatalysts based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles**

**By Kadi Külasalu**

Titanium dioxide is a very widely used material. Nowadays one of the most researched topics regarding TiO<sub>2</sub> is photocatalysis. Titanium dioxide is nearly a perfect photocatalyst. It is biologically and chemically stable, photocatalytically stable and reactive, quite simple and inexpensive to produce. The drawback of using TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst is that it needs UV-light for photocatalytic excitation. It is possible to modify the electronic structure of TiO<sub>2</sub> by forming composites with other semiconducting metal oxides.

For conducting this thesis, titanium dioxide nanoparticles were synthesized by sol-gel method. Water dispersed TiO<sub>2</sub> nanoparticles were used to form a thinfilm. Thinfilms were produced by spray method. Three different types of samples were produced. One of the samples consisted of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Other two types of objects were tungsten oxide and titanium oxide composite thinfilms. For forming the WO<sub>3</sub> layer by spraying method, two of the most common tungsten precursors were used, ammonia metatungstate and tungsten hexacarbonyl.

The aim of this thesis was to clarify the effect of adding tungsten particles to TiO<sub>2</sub> based thinfilms on the photocatalytic reactivity of the composites. The work showed that in case of tungsten content of 30 molar %, the effect on photocatalytic properties was negative. Tungsten concentration was above a critical value and its content hindered the photocatalytic process under both, UV and visible light irradiation. It seems that instead of forming OH radicals and superoxide ions, tungsten oxide acts as the source of recombination centers. The driving mechanism is electron-hole recombination and thus there are no free charge carriers that could react with the pollutants and organic compounds near the surface of the composite.

The experiments were carried out on samples containing only TiO<sub>2</sub> nanoparticles (as a reference sample) and on two samples that had layers of different tungsten oxide precursors. The samples were radiated with UV light to get rid of the surface coating of PVP, which was used to stabilize the particles in water. Also the tungsten precursors were decomposed during

UV irradiation so that the samples contained only  $\text{WO}_3$  after irradiation. The tungsten content in two samples was different due to dissolution problems with  $\text{W}(\text{CO})_6$  in hexane. In case of the sample with layers of  $\text{WO}_3$ , where ammonia metatungstate was used as the precursor, the result was clearly less photoreactive than in case of pure  $\text{TiO}_2$ . In case of the sample, where  $\text{W}(\text{CO})_6$  was used as the precursor of  $\text{WO}_3$ , the tungsten content of that sample was very small. Tungsten hexacarbonyl has a very high vapor pressure and most of the precursor evaporated during spraying. The results of the photocatalysis experiment showed a slight improvement in the composites photocatalytic reactivity, but there was not enough experimental data to make a statement. This topic needs excessive and thorough investigation and research. The experiment needs reproducing and the tungsten content of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  composite thinfilms should be optimized.

## **Tänuavaldused**

Avaldan tänu oma juhendajatele Urmas Joostile ja Vambola Kisandile meeldiva koostöö ja hea juhendamise eest. Olen tänulik abistamise eest erinevate meetmismeetodite juures jätgnevaltele inimestele: Martin Timusk, Kathriin Utt, Rando Saar, Meeri Visnapuu, Aivar Tarre.

Tänan Madis Umalast ja Meeri Visnapuud abi eest töö kontrollimisel.

Soovin tänada Röntgenspektroskoopia labori ja Nanostruktuuride füüsika labori inimesi.

Veel tänan Eesti Nanotehnoloogia arenduskeskust võimaluse eest viia osa katseid läbi NanoTAK-i ruumides ja aparatuuril.

## Kasutatud kirjandus

- [1] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, ja D. W. Bahnemann, „Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials“, *Chem. Rev.*, lk 140919080959008, sept 2014.
- [2] M. R. Hoffmann, M. R. Hoffmann, S. T. Martin, S. T. Martin, W. Choi, W. Choi, D. W. Bahnemann, ja D. W. Bahnemann, „Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis“, *Chem. Rev.*, kd 95, lk 69–96, 1995.
- [3] A. L. Linsebigler, A. L. Linsebigler, J. T. Yates Jr, G. Lu, G. Lu, ja J. T. Yates, „Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results“, *Chem. Rev.*, kd 95, lk 735–758, 1995.
- [4] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, ja G. Oskam, „Phase-pure TiO(2) nanoparticles: anatase, brookite and rutile.“, *Nanotechnology*, kd 19, lk 145605, 2008.
- [5] O. Carp, C. L. Huisman, ja a. Reller, „Photoinduced reactivity of titanium dioxide“, *Prog. Solid State Chem.*, kd 32, nr 1–2, lk 33–177, 2004.
- [6] C. S. Enache, „Characterization of Thin Film Photoanodes for Solar Water Splitting door“, 2012.
- [7] K. Nakata ja A. Fujishima, „TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications“, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, kd 13, lk 169–189, 2012.
- [8] K. E. Tetey, M. I. Dafinone, ja D. Lee, „Progress in Superhydrophilic Surface Development“, *Mater. Express*, kd 1, nr 2, lk 16, 2011.
- [9] K. Liu ja L. Jiang, „Bio-Inspired Self-Cleaning Surfaces“, *Annu. Rev. Mater. Res.*, kd 42, nr 1, lk 231–263, 2012.
- [10] P. Ragesh, V. Anand Ganesh, S. V. Nair, ja a. S. Nair, „A review on ‘self-cleaning and multifunctional materials’“, *J. Mater. Chem. A*, kd 2, nr 36, lk 14773–14797, 2014.
- [11] „Contact angle.“ [Online]. Available at: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Contact\\_angle.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Contact_angle.svg).
- [12] S. Khorsand, K. Raeissi, F. Ashrafzadeh, ja M. a. Arenas, „Super-hydrophobic nickel–cobalt alloy coating with micro-nano flower-like structure“, *Chem. Eng. J.*, kd 273, lk 638–646, 2015.
- [13] J. Lee ja R. S. Fearing, „Contact self-cleaning of synthetic gecko adhesive from polymer microfibers“, *Langmuir*, kd 24, nr 19, lk 10587–10591, 2008.

- [14] A. Fujishima, T. N. Rao, ja D. a. Tryk, „Titanium dioxide photocatalysis“, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, kd 1, nr March, lk 1–21, 2000.
- [15] A. a. Ismail ja D. W. Bahnemann, „Mesoporous titania photocatalysts: preparation, characterization and reaction mechanisms“, *J. Mater. Chem.*, kd 21, nr 32, lk 11686, 2011.
- [16] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, ja K. Sumathy, „A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, kd 11, nr 3, lk 401–425, 2007.
- [17] D. Robert, „Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by MxOy and MxSy nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications“, *Catal. Today*, kd 122, nr 1–2, lk 20–26, 2007.
- [18] T. Hathway, E. M. Rockafellow, Y. C. Oh, ja W. S. Jenks, „Photocatalytic degradation using tungsten-modified TiO<sub>2</sub> and visible light: Kinetic and mechanistic effects using multiple catalyst doping strategies“, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, kd 207, nr 2–3, lk 197–203, 2009.
- [19] X. . Li, F. . Li, C. . Yang, ja W. . Ge, „Photocatalytic activity of WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation“, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, kd 141, nr 2–3, lk 209–217, 2001.
- [20] J. F. Watts ja J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES 1st Edition*. Wiley, 2003.
- [21] I. R. (Kaiser optical S. Lewis ja H. G. M. (University of B. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy From the research laboratory to the Process line*. Marcel Dekker, 2001.
- [22] J. (University of M. Javier, „An Introduction to Raman Spectroscopy: Introduction and Basic Principles“, 2014.
- [23] „Raman spectroscopy basics“, *Internet: <http://content.piaction.com/Uploads/Princeton/>*. Princeton Instruments, lk 1–5, 2012.
- [24] K. (Macalester Co. Wirth ja A. (Indiana U. Barth, „X-Ray Fluorescence (XRF).“ [Online]. Available at: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRF.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html). [Vaadatud: 24-mai-2015].
- [25] B. K. Habil ja M. Haschke, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 2006.
- [26] T. Owen, „Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy : A Primer“, lk 67–68, 2000.

- [27] Jim Schweitzer, „Scanning Electron Microscope.“ [Online]. Available at: <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>.
- [28] M. Ratova, G. West, ja P. Kelly, „Optimization Studies of Photocatalytic Tungsten-Doped Titania Coatings Deposited by Reactive Magnetron Co-Sputtering“, *Coatings*, kd 3, nr 4, lk 194–207, 2013.
- [29] Y. Yang, Q. Zhang, B. Zhang, W. B. Mi, L. Chen, L. Li, C. Zhao, E. M. Diallo, ja X. Zhang, „The influence of metal interlayers on the structural and optical properties of nano-crystalline TiO<sub>2</sub> films“, *Appl. Surf. Sci.*, kd 258, nr 10, lk 4532–4537, 2012.
- [30] B. Shin, T. W. Dung, ja H. Lee, „Structure, surface acidity and catalytic activity of WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>“, *Ceram. Process. Res.*, kd 15, nr 2, lk 125–129, 2014.
- [31] L. Mahoney ja R. Koodali, „Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method for Preparation of Mesoporous TiO<sub>2</sub> for Energy and Environmental Applications“, *Materials (Basel)*, kd 7, nr 4, lk 2697–2746, 2014.
- [32] W. Nuansing, S. Ninmuang, W. Jarernboon, S. Maensiri, ja S. Seraphin, „Structural characterization and morphology of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers“, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, kd 131, nr 1–3, lk 147–155, 2006.
- [33] H. G. Carmela Aprile, Luca Maretta, Mercedes Alvaro, J. C. Scaiano, „Long-lived (minutes) photoinduced charge separation in a structured periodic mesoporous titania containing 2,4,6-triphenylpyrylium as guest“, nr 40, lk 5501–5506, 2008.
- [34] H. C. Choi, Y. M. Jung, ja S. Bin Kim, „Size effects in the Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles“, *Vib. Spectrosc.*, kd 37, nr 1, lk 33–38, 2005.
- [35] B. Choudhury ja A. Choudhury, „Local structure modification and phase transformation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature“, *Int. Nano Lett.*, kd 3, nr 1, lk 55, 2013.
- [36] J. a Horsley, E. Wachs, J. M. Brown, G. H. Via, ja F. D. Hardcastle, „Structure of Surface Tungsten Oxide Species in the WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported Oxide System from X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Raman Spectroscopy“, *J. Phys. Chem.*, kd 91, lk 4014–4020, 1987.
- [37] X.-F. Yu, N.-Z. Wu, H.-Z. Huang, Y.-C. Xie, ja Y.-Q. Tang, „A study on the monolayer dispersion of tungsten oxide on anatase“, *J. Mater. Chem.*, kd 11, nr 12, lk 3337–3342, 2001.
- [38] a. Scholz, B. Schnyder, ja a. Wokaun, „Influence of calcination treatment on the structure of grafted WO<sub>x</sub> species on titania“, *J. Mol. Catal. A Chem.*, kd 138, nr 2–3, lk 249–261, 1999.

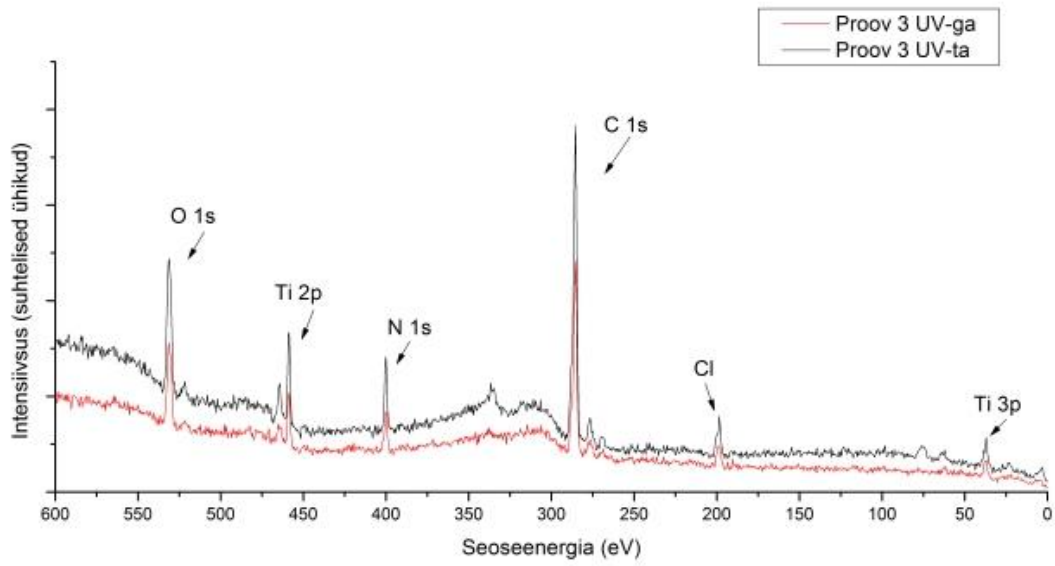
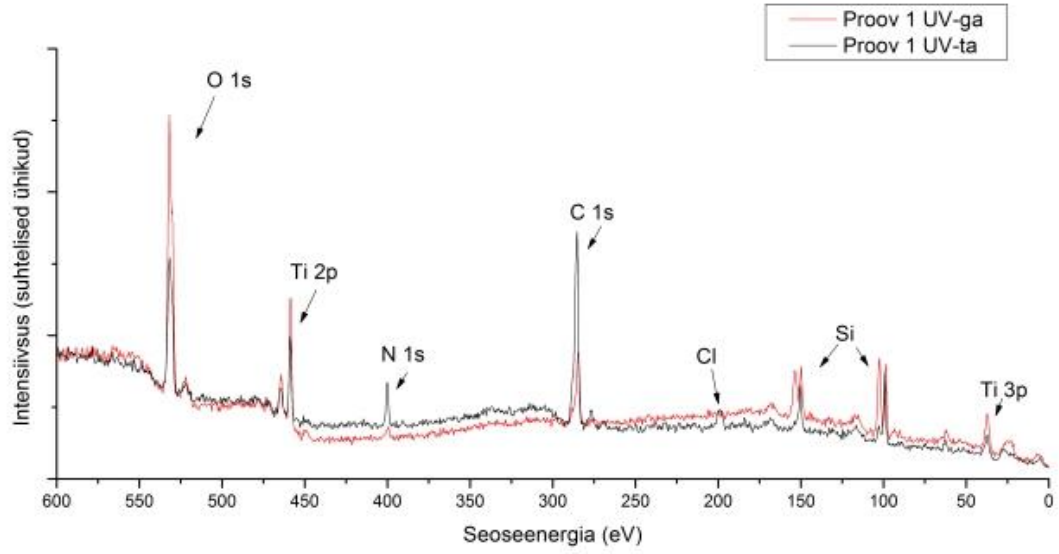
- [39] J. Matharu, G. Cabailh, ja G. Thornton, „Synthesis of TiO<sub>2</sub>(110) ultra-thin films on W(100) and their reactions with H<sub>2</sub>O“, *Surf. Sci.*, kd 616, lk 198–205, 2013.
- [40] C. Shifu, Y. Xialoling, ja L. Wei, „Preparation and Photocatalytic Activity Evaluation of Composite Photocatalyst Fe-TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>“, *Electrochem. Soc.*, kd 21, nr 1, lk 3–22, 2006.
- [41] K. Bae Lee, K. H. Lee, J. O. Cha, ja J. S. Ahn, „Ti-O Binding States of Resistive Switching TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering“, *J. Korean Phys. Soc.*, kd 53, nr 4, lk 1996–2001, 2008.
- [42] B. Erdem, R. a Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, ja M. S. El-aasser, „XPS and FTIR Surface Characterization of TiO<sub>2</sub> Particles Used in Polymer Encapsulation“, *Langmuir*, kd 17, nr 9, lk 2664–2669, 2001.
- [43] J. Matharu, „Surface Science of Ultrathin Metal Oxide Films Jai Matharu“, lk 177, 2011.
- [44] J. Pan, G. Liu, G. Q. M. Lu, ja H.-M. Cheng, „On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO<sub>2</sub> crystals.“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, kd 50, nr 9, lk 2133–7, veebr 2011.
- [45] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, ja K. D. Bomben, „Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.“ lk 255, 1995.
- [46] V. Crist, *Binding Energies Lookup Table for Signals from Elements and Common Chemical Species BE Lookup Table for Signals from Elements and Common Chemical Species*, nr c. 2000.
- [47] J. Luthin ja C. Linsmeier, „Influence of oxygen on the carbide formation on tungsten“, *J. Nucl. Mater.*, kd 290–293, lk 121–125, 2001.
- [48] a. F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, ja J. L. G. Fierro, „Tungsten oxide catalysts supported on activated carbons: Effect of tungsten precursor and pretreatment on dispersion, distribution, and surface acidity of catalysts“, *J. Catal.*, kd 217, nr 1, lk 30–37, 2003.
- [49] D. Chen, L. Yin, L. Ge, B. Fan, R. Zhang, J. Sun, ja G. Shao, „Low-temperature and highly selective NO-sensing performance of WO<sub>3</sub> nanoplates decorated with silver nanoparticles“, *Sensors Actuators, B Chem.*, kd 185, lk 445–455, 2013.
- [50] F. S. Manciu, J. L. Enriquez, W. G. Durrer, Y. Yun, C. V. Ramana, ja S. K. Gullapalli, „Spectroscopic analysis of tungsten oxide thin films“, *J. Mater. Res.*, kd 25, nr 12, lk 2401–2406, 2010.

- [51] D. Briggs, G. Beamson, Z. C. Z. Plc, ja T. S. Uk, „XPS Studies of the Oxygen 1s and 2s Levels in a Wide Range of Functional Polymers“, *Anal. Chem.*, kd 65, nr May, lk 1517–1523, 2002.
- [52] S. Beverly, S. Seal, ja S. Hong, „Identification of surface chemical functional groups correlated to failure of reverse osmosis polymeric membranes“, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, kd 18, nr 4, lk 1107, 2000.
- [53] Y. Y. J. Zhang, J. Y. Liu, S. Ma, Y. Y. J. Zhang, X. Zhao, X. D. Zhang, ja Z. D. Zhang, „Synthesis of PVP-coated ultra-small Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a MRI contrast agent“, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, kd 21, nr 4, lk 1205–1210, 2010.
- [54] F. Djouani, C. Connan, M. M. Chehimi, ja K. Benzarti, „Interfacial chemistry of epoxy adhesives on hydrated cement paste“, *Surf. Interface Anal.*, kd 40, nr 3–4, lk 146–150, 2008.
- [55] P. K. Sahoo, S. Srinivas, K. Kamal, L. Durai, ja B. Sreedhar, „Chemical, structural, and morphological characterization of tungsten nanoparticles synthesized by a facile chemical route“, *J. Mater. Res.*, kd 26, nr 05, lk 652–657, 2011.
- [56] B. P. Payne, M. C. Biesinger, ja N. S. McIntyre, „X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces“, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, kd 184, nr 1–2, lk 29–37, 2011.
- [57] Y.-H. Zhang, B.-W. Li, H.-P. Ren, X. Li, Y. Qi, ja D.-L. Zhao, „Enhanced Hydrogen Storage Kinetics of Nanocrystalline and Amorphous Mg<sub>2</sub>Ni-type Alloy by Melt Spinning“, *Materials (Basel)*, kd 4, nr 12, lk 274–287, jaan 2011.
- [58] „Ohutuskaart Erioglaucline disodium salt“, 2014. [Online]. Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=EE&language=et&productNumber=861146&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsial%2F861146%3Flang%3Den>.
- [59] A. Phuruangrat, W. Kongpet, O. Yayapao, B. Kuntalue, S. Thongtem, ja T. Thongtem, „Ultrasonic-Assisted Synthesis, Characterization, and Optical Properties of Sb Doped ZnO and Their Photocatalytic Activities“, *J. nanomaterials*, kd 2014, lk 10, 2014.
- [60] N. Couselo, F. S. GarciaEinschlag, R. J. Candal, ja M. Jobbagy, „Tungsten-Doped  $\text{TiO}_2$  vs Pure  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts: Effects on Photobleaching Kinetics and Mechanism“, *J. Phys. Chem. C*, kd 112, nr 4, lk 1094–1100, 2008.
- [61] A. Fujishima, X. Zhang, ja D. a. Tryk, „TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena“, *Surf. Sci. Rep.*, kd 63, lk 515–582, 2008.

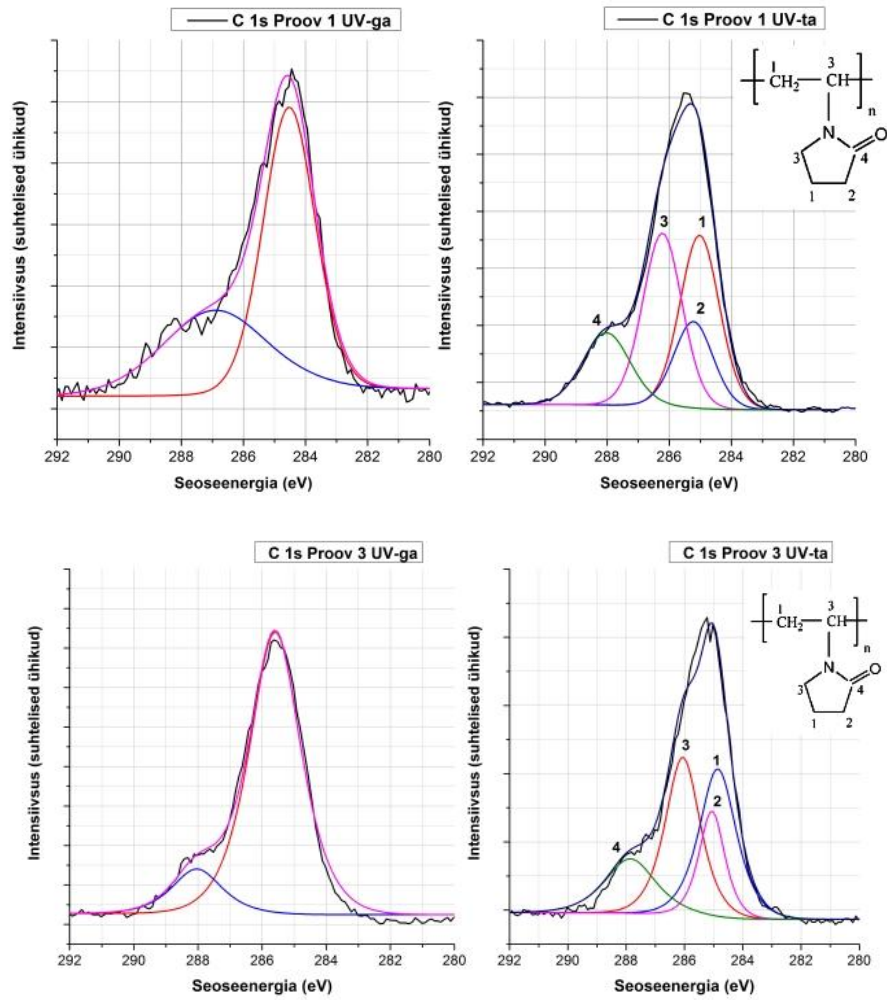
- [62] A. Khataee, V. Vatanpour, ja M. R. Farajzadeh, „Remediation of the textile dye brilliant blue FCF from contaminated water via a fenton-like reaction: Influence of aromatic additives“, *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, kd 32, nr 6, lk 367–376, 2008.
- [63] Shaddack, „Brilliant Blue FCF“, 2005. [Online]. Available at: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brilliant\\_Blue\\_FCF.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brilliant_Blue_FCF.png).

Lisad

### Lisa 1



## Lisa 2



## Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina \_\_\_\_\_ **Kadi Külasalu** \_\_\_\_\_

(*autori nimi*)

(sünnikuupäev: \_\_\_\_\_ 17.03.1990 \_\_\_\_\_)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihlitsentsi) enda loodud teose

---

**\_\_\_ TiO<sub>2</sub> põhised nanokomposiit-fotokatalüsaatorid**

---

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on \_\_\_\_\_ Urmas Joost ja Vambola Kisand \_\_\_\_\_,

(*juhendaja nimi*)

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, \_\_\_28.05.2015\_\_\_\_\_ (*kuupäev*)