



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE

**EKSAKTO ZINĀTŅU UN
TEHNOLOĢIJU FAKULTĀTE**

Ainārs Knoks

**NANOSTRUKTURĒTA TiO_2 PĀRKLĀJUMA
FOTOKATALĪTISKO ĪPAŠĪBU UZLABOŠANA
PIESĀRŅOTĀJVIELU SADALĪŠANAI**

PROMOCIJAS DARBS

Doktora grāda iegūšanai fizikas un astronomijas nozarē
Apakšnozare: materiālu fizika

Darba vadītājs:
Dr. phys. Jānis Kleperis

Rīga 2025

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2014. gada līdz 2024. gadam.

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA

Eiropas Sociālais
fonds

I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

Darbs izstrādāts Eiropas Sociālā fonda “Rīgas Tehniskās universitātes akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās” Nr. 8.2.2.0/18/A/017 ietvaros.

Darbs sastāv no 6 nodaļām: 4 saturiskajām nodaļām, 1 pateicību nodaļas un 1 izmantotās literatūras saraksta nodaļas.

Darba forma: disertācija fizikas un astronomijas zinātņu nozarē, materiālu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. phys. Jānis Kleperis*, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta vadošais pētnieks.

Darba recenzenti:

- 1) **Artūrs Medvids**, *Dr. habil. phys.*, profesors, Rīgas Tehniskā universitāte;
- 2) **Aivars Vembris**, *Dr. phys.*, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts;
- 3) **Agne Šulčiūtė**, *Dr. phys.*, asoc. prof., Kauņas Tehnoloģiju universitāte, Lietuva.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas un astronomijas, un materiālzinātnes promocijas padomes atklātā sēdē 2025. gada 21. martā plkst. 15.00 Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē, Ķengaraga ielā 8, Rīgā.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā (Kalpaka bulvārī 4, Rīga).

LU Fizikas un astronomijas,
un materiālzinātnes
promocijas padomes
priekšsēdētājs _____

/ *Dr. habil. phys. Linards Skuja* /

sekretāre _____ / *Sintija Siliņa* /

ANOTĀCIJA

Lai izpildītu vērienīgos Pasaules un Eiropas tīras vides, viedas enerģētikas un ilgtspējīgas vides resursu izmantošanas plānus, izšķiroša nozīme ir augstākas efektivitātes materiālu un tehnoloģiju izstrādei, īpaši uzsverot pasīvas, bez ārējas energoapgādes, tehnoloģijas un materiālus. Arvien aktuālāka kļūst kritisko izejvielu pieejamība un drošība, tiek meklēti pielietojumi un iespējas tos aizvietot ar plašāk pieejamiem materiāliem. Šobrīd ievērojama daļa, uz katalīzes bāzes balstītām vides attīrīšanas tehnoloģijām, ir atkarīga no dārgmetālu katalizatoriem. Izmaksu samazināšanai un pieejamības palielināšanai, īpaši fotokatalītiskiem pielietojumiem, ir nepieciešamas dārgmetālu katalizatoru, kā arī videi kaitīgu fotokatalizatoru, alternatīvas. Šis darbs fokusējas uz fotokatalītiska materiāla iegūšanu, izpēti, raksturošanu un pielāgošanu ar mērķi palielināt tā fotokatalītiskās īpašības.

Titāna dioksīds (TiO_2) dažādās industrijās ir zināms, piemēram, kā pārtikas piedeva (E171), vai kā baltais pigments krāsām un kosmētikai, TiO_2 stabilitātes dēļ. Tas ir nekaitīgs videi un cilvēku veselībai plaši pielietojamās formās, kā arī tas ir fotokatalizators, kas spēj sadalīt ūdeni, noārdīt neorganiskas un organiskas piesārņotājvielas dažādās vidēs: notekūdeņos, gaisā, augsnē. Šis materiāls varētu sekmēt vides, ūdens un gaisa, piesārņojuma problēmu risinājumus, tādējādi veicinātu ilgtspējību, uzlabotu sabiedrības veselību, veicinot tīrāku un ilgtspējīgāku nākotni. Tomēr šo mērķu sasniegšanai gan TiO_2 , gan tā iegūšanas metodes ir jāuzlabo. TiO_2 fotokatalītiskā aktivitāte norisinās galvenokārt ultravioletās gaismas diapazonā, dēļ platas aizliegtās zonas. Papildus tam ir liels ģenerēto lādiņnesēju rekombinācijas ātrums. Savukārt sintēzes metodei jānodrošina vienkārša un mērogojama materiāla iegūšana saglabājot izvēlēto īpašību kopu.

Šajā disertācijā tika veikta nanostrukturēta TiO_2 pārklājuma fotokatalītisko īpašību uzlabošana, izmantojot sintēzes parametru optimizāciju un dažādu piemaisījumu materiālu ievadīšanu. Rezultātā ir izstrādāta oriģināla divu soļu anodēšanas tehnoloģija TiO_2 nanocaurulišu pārklājumu iegūšanai. Metode ir klasiskās anodēšanas modifikācija, kas paredz pirmajā solī pievadīt zemu spriegumu, kas ir zemāks par TiO_2 nanostrukturēto iegūšanu, bet otrajā solī lielāku spriegumu, kurš sekmē nanostrukturēto iegūšanu. Variējot ar zemā sprieguma soli un paraugu pēcapstrādi, iespējams ietekmēt iegūto pārklājumu kristālisko struktūru un fotokatalītiskās īpašības. Darbā tika noteikts, ka izmantojot modificēto anodēšanas metodi iespējams palielināt anodēšanas fāzes īpatsvaru, palielinot pārklājuma fotokatalītiskās īpašības.

Lai vēl vairāk palielinātu iegūto pārklājumu fotokatalītisko aktivitāti, tika izstrādāta jauna metode piejaukumvielu ievadīšanai, apvienojot anodēšanas un elektroforēzes procesus. Tika izmantoti dažādi piejaukumvielu materiāli: WO_3 , oglekļa nanodaļiņas, atslāņotas grafēna daļiņas, komerciāli grafēna kvantu punkti, oglekļa kvantu punkti un Pt dopētas aktivētas ogles daļiņas. Iegūtie rezultāti parāda, ka piejaukumu daļiņas ietekmē pārklājuma fotokatalītiskās īpašības, kristālisko struktūru un fāžu sastāvu. Paraugos sintezētos ar izstrādāto metodi neorganiskā elektrolītā iejaucot sintezētas oglekļa nanodaļiņas, bet organiskā elektrolītā iejaucot komerciālas oglekļa nanodaļiņas iespējams iegūt anodisku TiO_2 pārklājumu ar brukīta, anatāza un rutila fāžu maisījumu. Tika noskaidrots, ka fāžu maisījums uzlabo fotokatalītisko aktivitāti salīdzinājumā ar tīra anatāza vai rutila pārklājumiem. Brukīta fāzes iegūšana anodiskos TiO_2 pārklājumos ir unikāls rezultāts, kas atklāj jaunas iespējas brukīta katalītisko īpašību izpētē.

ABSTRACT

To fulfill the ambitious global and European goals for a clean environment, smart energy, and sustainable resource management, it is essential to develop high-efficiency materials and technologies, with focus on passive systems that do not require external power. The availability and safety of critical raw materials is becoming increasingly important. As a result, efforts are being made to replace critical materials with more abundant alternatives. Currently, a significant part of catalysis-based passive and active environmental purification technologies rely on precious metals and are energy intensive. To reduce costs and increase availability alternative catalysts are needed, particularly for photocatalytic applications. This work focuses on synthesis and investigation of materials aimed at enhancing the photocatalytic properties of passive catalyst for degradation of environmental pollutants.

Titanium dioxide (TiO_2) is a known material in various industries as a food additive (E171) and a white pigment for paints, varnishes, paper, plastics, cosmetics, and others. Mainly because of titania's stability and relative harmlessness to the environment as well as human health. Considering that it is photocatalyst capable of environmental pollutant degradation, as well as water splitting, titania has the potential to facilitate solutions to some environmental pollution problems in water and air; thereby promoting sustainability, improving public health, and contributing to a cleaner future. However, TiO_2 properties and production methods must be improved to achieve these goals. Due to the wide band gap, the photocatalytic activity of TiO_2 is primarily activated by irradiation with the ultraviolet range. In addition, it has high generated charge carrier recombination rate. While the synthesis method should provide a simple and scalable material without disrupting the selected set of properties. One such method is electrochemical anodization providing a large surface area due to possible nanostructuring.

In this thesis, a nanostructured TiO_2 coating was synthesized; an investigation of the coating synthesis parameters and their influence on the structure, morphology, and photocatalytic activity was done. As a result, an original two-step anodization technology for growing TiO_2 nanotubes has been developed, which involves modifying classic anodization with introduction of a low anodization voltage step, with voltages under field assisted anodization, then application of higher anodization voltage in the second step. By varying the low voltage step, it is possible to influence the resulting crystalline structure and photocatalytic properties of the coating. This modified anodization methodology allows synthesis of more active titania coatings compared to classic anodization.

To further increase the photocatalytic efficiency of the NT, a unique method for composite coating synthesis was developed, and coatings were obtained; the developed method combines the processes of anodization and electrophoresis for an *in situ* composite coating synthesis. Different additive materials were used: WO_3 , carbon nanoparticles, exfoliated graphene particles, graphene quantum dots, carbon quantum dots, and Pt doped activated carbon. The obtained results show that the additive particles affect the photocatalytic properties of the coating by changing the crystalline structure and phase composition. Using the developed method, it is possible to obtain anodic TiO_2 nanotube coating with brookite phase content with improved photocatalytic properties compared to single-phase anatase or rutile TiO_2 coatings.

SATURA RĀDĪTĀJS

ANOTĀCIJA.....	3
ABSTRACT	4
i Saīsinājumu saraksts	7
ii Darba vispārējs raksturojums	9
iii Autora ieguldījums	9
iv Izteiktās hipotēzes	10
v Secinājumi – rezultātu apkopojums.....	10
vi Aizstāvamās tēzes	12
1. DARBA SATURS	13
1.1. Ievads	13
1.2. Zinātniskā novitāte.....	14
1.3. Mērķis un uzdevumi.....	15
1.4. Literatūras apskats.....	15
1.4.1. Titāna dioksīda vispārīgs raksturojums.....	15
1.4.2. Fotokatalītiskā aktivitāte.....	19
1.4.3. Katalītisko īpašību uzlabošana	24
1.4.4. Kopsavilkums literatūras apskatam.....	30
2. METODISKĀ DAĻA.....	31
2.1. Izmantotie materiāli.....	31
2.2. Elektroķīmiskā anodēšana.....	32
2.3. Kompozīta veidošana – <i>in situ</i> piejaukumu ievadīšana.....	34
2.4. Mērījumu metodika	37
2.4.1. Elektroķīmisko īpašību noteikšana.....	38
2.4.2. Kristāliskās struktūras izpēte	51
3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA.....	59
3.1. Materiālu sintēze.....	59
3.1.1. Anodēšanas procesa pārskats.....	59
3.1.2. Piejaukumu materiālu sintēze.....	60
3.2. Neorganiskā elektrolītā iegūts TiO ₂ pārklājums.....	63
3.2.1. Nanostrukturēta pārklājuma veidošana	63
3.2.2. Atmosfēras un temperatūras ietekme.....	80
3.2.3. E _{gap} un fotoelektroķīmisko parametru izmaiņas	90
3.2.4. Piejaukumu ievadīšana.....	99
3.2.5. Fotokatalītiska CO ₂ sadalīšana.....	125
3.3. Organiskā elektrolītā iegūts TiO ₂ pārklājums.....	128
3.3.1. Nanostrukturēta pārklājuma veidošana	128
3.3.2. Morfoloģija un struktūra.....	130
3.3.3. Optiskās un fotokatalītiskās īpašības	135
3.3.4. Piejaukumu ievadīšana.....	138

4. DALĪBA PROJEKTOS UN DARBA APROBĀCIJA.....	148
4.1. Projekti un programmas	148
4.2. Recenzētas publikācijas	149
4.3. Recenzētas konferenču tēzes.....	149
4.4. Cita veida publikācijas saistītas ar darba tematiku	149
4.5. Dalība zinātniskās konferencēs.....	150
5. PATEICĪBAS.....	154
6. IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS.....	155
PIELIKUMS	168

i Saīsinājumu saraksts

OCP –	fotopotenciāls (atvērtas ķēdes potenciāls)
PCR –	fotostrāva (photocurrent response)
MS –	Motes – Šotkija metode/mērījums
LSV –	Lineārā izvērse voltmetrija
I-V –	voltampēru raksturlīkne
CV –	cikliskā voltmetrija
CNP –	oglekļa nanodaļiņas
CQD –	oglekļa kvantu punkti
GQD –	grafēna kvantu punkti
QD –	kvantu punkti/daļiņas
NC –	ar slāpekli dopēts eksfoliēts(atslāņotas) daudzslāņu grafēns, sintezēts laboratorijā
CP –	ar platīnu dopēta aktivēta ogle, komerciāls materiāls
BGQD –	Zilas luminiscences komerciāla grafēna kvantu punkti
GGQD –	Zaļas luminiscences komerciāla grafēna kvantu punkti (neorganiskā elektrolītā apzīmēti ar Q)
NT –	nanocaurules/nanocauruļu pārklājums (no angļu valodas NanoTube)
AFM –	atomspēku mikroskopija
SEM –	skenējošais elektronu mikroskops
XRD –	rentgenstaru difrakcija
E_{piev} –	pievadītais ārējais potenciāls
EPD –	elektroforētiskā nogulsnešana
EG –	etilēnglikols
NaF –	nātrijs fluorīds
NaOH –	nātrijs hidroksīds
KOH –	kālijs hidroksīds
NH_4F –	amonija fluorīds
DI (DIW) –	dejonizēts ūdens
TiO_2 –	titāna dioksīds
WO_3 –	volframa trioksīds
NHE –	normāls ūdeņraža elektrods
RHE –	apgrieztais ūdeņraža elektrods
E_{F} –	Fermī līmenis
NP –	nanodaļiņas
NR –	nanostieņi
NW –	nanovadi
MB –	metilēnzilais
MO –	metiloranžais

R _b –	rodamīns B
E _{gap} –	aizliegtās zonas platums
V _O –	skābekļa vakance
PV –	pusvadītājs
VB –	valences zona
CB –	vadītspējas zona
E _{CB} –	vadītspējas zonas zemākais neaizpildītais līmenis – mala
E _{VB} –	valences zonas augstākā aizpildītais līmenis – mala
N _D –	lādiņnesēju blīvums
E _{Fb} –	plakanzonas potenciāls
E _{onset} –	ieslēgšanās potenciāls
Oks-red –	oksidēšanas-reducēšanas (izmantots tiek arī analogs red-oks)
A –	anatāza fāze
R –	rutila fāze
B –	brukīta fāze
T –	absolūtā temperatūra
Tr ₁ , Tr ₂ –	plānas kārtiņas gaismas caurlaidības vērtība/daudzums
Ref ₁ , Ref ₂ –	plānas kārtiņas gaismas atstarošanas vērtība/daudzums
U _{zems} –	zemā sprieguma soļa pievadītā sprieguma vērtība
BOE –	buferoksīda kodināšanas šķīdums, tulkots no “buffer oxide etch”
EW –	paraugu apzīmējums, kas apzīmē anodētu TiO ₂ paraugus, kam uzklāts WO ₃ ar EPD metodi
AW –	parauga apzīmējums, kas apzīmē sintezētu paraugu izmantojot izstrādāto in situ piejaukumu ievadīšanas metodi
AT –	anodēta TiO ₂ paraugu apzīmējums izstrādātās in situ piejaukumu ievadīšanas aprobācijas sērijā un publikācijā.
C _i –	metilēnzilā koncentrācija, kur indeksi <i>i</i> norādīs pēc laika <i>t</i> un <i>0</i> norādīs sākotnējo koncentrāciju

Darbā izmantojamās konstantes

Nosaukums	Apzīmējums	Vērtība
Gaismas ātrums vakuumā	c	$2,997924\ 58 \cdot 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Elektriskā konstante	ϵ_0	$8,854187817 \cdot 10^{-12}\ \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
Elektrona lādiņš	e	$1,6021766208 \cdot 10^{-19}\ \text{C}$
Universālā gāzu konstante	R	$8,3144598(48)\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
Normāls spiediens	p ₀	101 325 Pa
Bolcmaņa konstante	k _B	$1,38065 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K}$
Faradeja konstante	F	$9,6485309 \cdot 10^4\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

ii Darba vispārējs raksturojums

Darbs sastāv no 6 nodaļām: 4 saturiskajām nodaļām, 1 pateicību nodaļas un 1 izmantotās literatūras saraksta nodaļas.

1. Darba saturs ar ievadu, zinātnisko novitāti, mērķiem un uzdevumiem.
2. Metodiskā daļa ar eksperimentālo un mērījumu metodiku.
3. Rezultāti un diskusija ar iegūtiem rezultātiem un analīzi.
4. Darba aprobācija: zinātniskās publikācijas, autora dalība zinātniskajos projektos un konferencēs.
5. Pateicības.
6. Literatūras saraksts.

Darbs ir rakstīts latviešu valodā uz 168 lapaspuses, ietver 153 attēlus, 36 tabulas, kopējais izmantotais literatūras avotu skaits ir 232. Kopējā literatūras sarakstā iekļautas ar šo disertāciju saistītās publikācijas, kas minētas nodaļā 4.2 Recenzētas publikācijas, kopskaitā 8, kurās ir publicēti šajā darbā iekļautie dati, metodes, materiāli. Nodaļā 4.4 ir minētas publikācijas, kas ir saistītas ar šī darbā izmantotiem materiāliem un metodēm, un kopējo tēmu, kas palīdz veidot šī darba zināšanu bāzi. Pārējās, ar darba tēmu nesaistītās, autora publikācijas darbā nav minētas, tās ir apskatāmas autora skopus profilā. Darbā ir 1 pielikums.

iii Autora ieguldījums

Darbā aprakstītie pētījumi ir veikti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā. Visi darbā izmantotie paraugi ir autora sintezēti vai, ar slāpekli dopēts eksfoliētas¹ daudzslāņu grafēna daļiņas (NC) un Pt dopēta aktivēta ogle (CP) gadījumā, sintezēti autora vadībā un pārraudzībā. Darba izstrādes laikā pētīto parametru apkopojums ir redzams pielikuma 1. attēlā, novērtētais sintēžu skaits ir apmēram 1574. Autors veica visus elektroķīmisko un katalītisko īpašību pētījumus, lielāko daļu no materiālu morfoloģijas, struktūras un optisko īpašību raksturošanai nepieciešamajiem mērījumiem, tai skaitā Raman spektroskopiju, izņemot H, Q un G sēriju paraugiem kuru mērījumus veica LU CFI kolēģis, rentgenstaru difrakcijas (XRD), skenējošo elektronu mikroskopijas (SEM), izņemot CP un NC sērijas SEM attēlu iegūšanu kuru veica LU CFI kolēģis, optiskās absorbcijas malas noteikšanu, Motes-Šotkija (MS) mērījumus un analīzi, lādiņnesēju koncentrācijas (N_D) un plakanzonas potenciāla (E_{Fb}) noteikšanas mērījumus, un visu minēto datu apstrādi. Oglekļa materiālu sintēzi, kas tālāk tiks saukti par G un H. Adaptētu sintēzes metodi izmantoja atslāņota ar slāpekli dopēta daudzslāņu grafēna (NC) materiāla iegūšanai, to veica students bakalaura darba ietvaros, kas tālāk rezultējās arī maģistra darbā un kopīgās publikācijās; šos kvalifikācijas darbus autors faktiski vadīja un konsultēja. Autors veica oglekļa kvantu punktu (CQD) sintēzes metodes

¹ Tālāk darbā tiks izmantots termins atslāņots.

aprobāciju un materiālu sintēzi, kas tālāk tika izmantoti gan fotokatalītisko pārklājumu iegūšanā, gan testēti dažādu enerģijas uzkrāšanas iekārtu veidošanā, t. i., izmantoti superkondensatoru elektrodu iegūšanai un atsevišķi kondensatoru printēšanai (tas ir ārpus šī darba ietvara līdz ar to netiek detalizēti apskatīti). Autors veica visu eksperimentālo datu analīzi un interpretāciju, kas aprobētas konsultējoties ar visiem zinātnisko darbu līdzautoriem.

Darba veikšanas laikā tika novadīti 3 bakalaura darbi, 2 maģistra darbi, 3 prakses darbi un 6 vidusskolas skolēnu zinātniski pētnieciskie darbi, kuros par pamatu ir izmantotas autora sintezētie materiāli, zināšanas, izstrādātās sintēzes metodes un paraugu iegūšanas receptes.

iv Izteiktās hipotēzes

1. Lai palielinātu anodiskā TiO_2 pārklājuma katalītiskās īpašības nepieciešams palielināt anatāza daudzumu pārklājumā.
2. Adaptējot anodēšanas sintēzes parametrus iespējams samazināt nanostrukturēta pārklājuma sintēzes laiku, saglabāt fotokatalītisko aktivitāti, neizmantojot HF.
3. Pievienojot piejaukumu nanodaļiņas elektroķīmiskās anodēšanas elektrolītam, tiks iegūts kompozītpārklājums ar uzlabotām fotokatalītiskām īpašībām.
4. Palielinoties piejaukumu daļiņu daudzumam elektrolītā, sintezētā kompozītpārklājuma fotokatalītiskās īpašības uzlabojas proporcionāli piejaukumu daudzumam.
5. Piejaukumu daļiņu pievienošana neietekmē anodiskā pārklājuma kristālisko fāžu sastāvu.

v Secinājumi – rezultātu apkopojums

Šajā darbā tika sintezētas un pētītas titāna dioksīda (TiO_2) nanostrukturētu pārklājumu variācijas, ar mērķi palielināt to fotokatalītiskās īpašības. Pārklājumi tika iegūti dažādos elektrolītos, apstrādāti dažādos veidos. Tika pētītas sintēzes parametru un pēcstrādes, piemēram, karsēšanas temperatūras un atmosfēras, ietekme uz salīdzināmiem parametriem. Darba ietvaros tika izstrādāta klasiskās anodēšanas metodes modifikācija nanostrukturēta titāna dioksīda nanostrukturēto iegūšanai un izstrādāta unikāla kompozītpārklājumu iegūšanas metode. Tika sintezēti un pētīti TiO_2 kompozītpārklājumi ar dažādiem piejaukumu materiāliem.

Literatūrā nav vienota viedokļa par TiO_2 fāžu pāreju temperatūru, vēl jo vairāk atkarība no sintēzes metodēm un parametriem nav viennozīmīgi apskatīta. Šajā darbā ir skaidri parādīts, ka kristāliskā struktūra nav atkarīga tikai no karsēšanas temperatūras, bet arī no atmosfēras, karsēšanas ilguma un anodizēšanas sintēzes parametriem ir būtiska loma. Šajā darbā ir uzskatāmi parādīts, ka anodiskā nanocauruļu (NT) pārklājuma struktūra ir atkarīga no sintēzes parametriem, salīdzinot ar literatūrā pieejamo informāciju tā ir atkarīga arī no TiO_2 iegūšanas veida, kas paskaidro atšķirīgos fāžu pārejas parametrus. Līdz ar to sintēzes un apstrādes parametru izvēlei ir jābūt balstītai uz

plānoto pārklājuma pielietojumu. Tālāk šie pārklājumi ir salīdzināti pēc izvēlētiem raksturojošiem parametriem fotostrāvas (PCR), fotopotenciāla (OCP), lādiņnesēju blīvumu (N_D), plakanzonas potenciālu (E_{Fb}) un absorbcijas malas novietojuma, funkcionāli aizliegtās zonas platuma (E_{gap}).

1. Izstrādāta unikāla klasiskās anodēšanas metodes modifikācija neorganiskā elektrolītā. Modifikācija iekļauj zema sprieguma soļa ieviešanu, ar sprieguma vērtību zemāku par lauka sekmētu nanostrukturētu augšanu, kam seko anodēšanas sprieguma pievadīšana. Tiek iegūti NT pārklājumi ar uzlabotām īpašībām salīdzinājumā ar klasisko anodēšanas metodi. Šāda metode nav atrasta pārskatītā literatūrā.
2. Anodisku nanostrukturētu titāna dioksīda pārklājumu īpašības (OCP, PCR, E_{Fb} , N_D) ir atkarīgas gan no anodēšanas parametriem, gan arī no pēcapstrādes, karsēšanas atmosfēras, temperatūras un laika.
3. Paraugu kristāliskā struktūra ir atkarīga no modificētās anodēšanas sintēzes parametriem. Zemā sprieguma soļa spriegums un ilgums, kā arī kopējais anodēšanas ilgums var virzīt pārklājuma anatāza fāzes īpatsvara palielināšanos.
4. Piedāvāts sintēzes parametru ietekmes modelis, zemā sprieguma pievadīšana sekmē blīvā oksīda augšanu, kas veicina anatāza fāzes īpatsvara palielināšanos.
5. Klasiskā un arī modificētā anodēšanas metodika nedod NT pārklājumu ar pietiekamu aktivitāti vides piesārņotājvielu sadalīšanai, līdz ar to nepieciešams uzlabot pārklājuma salīdzinošos parametrus.

Lai uzlabotu TiO_2 nanocauruļu fotokatalītisko aktivitāti ir izstrādātā unikāla nanodaļiņu (NP) piejaukumu materiālu *in situ* ievadīšanas metode kompozītmateriālu pārklājumu iegūšanai.

1. Metode tika aprobēta neorganiskas bāzes elektrolītā sintezējot TiO_2 NT ar WO_3 daļiņu piejaukumu un salīdzinot ar klasisku elektroforētisku uzklāšanas metodi (EPD). Tika iegūti salīdzināmi rezultāti pēc izvēlētiem parametriem (E_{gap} , PCR, OCP, N_D , E_{Fb}). Tika noskaidrots, ka WO_3 nav optimāls materiāls šim pielietojumam, līdz ar to nepieciešams apskatīt citu NP piejaukumu materiālus, kas karsēšanas rezultātā nesamazina aktivitāti.
2. Izstrādātās metodes izmantošana sniedz vienkāršotu nanostrukturētu pārklājumu iegūšanu ar augstāku fotokatalītisko aktivitāti salīdzinājumā ar klasisko EPD uzklāšanu.
3. Neorganiskas bāzes elektrolītā iegūtie pārklājumi uzrādīja īpašību un kristāliskās struktūras atkarību no ievadītā oglekļa piemaisījuma materiāla:
 - a. Paša sintezētie materiāli uzrādīja lielāku fotokatalītisko īpašību uzlabojumu salīdzinājumā ar komerciālu grafēna kvantu punktu izmantošanu. Tika iegūts augstāks MB degradācijas koeficients un augstākas salīdzinošās vērtības (OCP, PCR, N_D , E_{Fb}).
 - b. Paša sintezētas hidrotermiski apstrādātas daudzslāņu grafēna nanodaļiņas sekmēja brukīta fāzes veidošanos anodiskā TiO_2 pārklājumā, ar lielākām fotokatalītiskām īpašībām salīdzinājumā ar tīru anatāza fāzi.
 - c. Brukīta klātbūtne TiO_2 nav plaši aprakstīta pieejamā literatūrā, bet īpaši attiecībā uz anodiskiem NT pārklājumiem. Brukīta iegūšana neorganiskā elektrolītā iegūtā anodiskā TiO_2 ir unikāls rezultāts.

6. Izveidotā metodika tika aprobēta TiO₂ NT pārklājumu sintēzei organiskas bāzes elektrolītā. Iegūtie pārklājumi uzrādīja īpašību un kristāliskās struktūras atkarību no ievadītā oglekļa piemaisījuma materiāla:
 - a. Ar slāpekli dopētu atslāņotu daudzslāņu grafēna (NC) daļiņu ievadīšana sekmē plakanzonas potenciāla, N_D un MB degradācijas koeficienta samazināšanos. NC pievienošana sekmē NT sabrukšanu, kas kopumā samazina katalītisko aktivitāti.
 - b. Platīna dopētas aktivētas ogles (CP) daļiņu pievienošana sekmē brukīta un rutila fāzes veidošanos iegūstamajā pārklājumā, neizjaucot pašorientētu cauruļu morfoloģiju.
 - c. Pirmo reizi ar *in situ* piejaukumu izmantošanu organiskā elektrolītā sintezētam anodiskam TiO₂ NT tika iegūta brukīta fāzes klātbūtnes palielināšanās.
 - d. CP daļiņu pievienošana sekmē degradācijas koeficienta palielināšanos, kas tiek attiecināts uz iegūto brukīta fāzes daudzuma palielināšanos.

vi Aizstāvamās tēzes

- Izstrādātā anodēšanas metodes modifikācija ar zema sprieguma soļa ieviešanu, kas ir daudz mazāks par anodēšanas spriegumu, nanostrukturēta TiO₂ pārklājuma iegūšanai neorganiskā elektrolītā palielina blīvā oksīda slāņa biezumu un sekmē anatāza fāzes īpatsvara palielināšanos, tādējādi uzlabojot pārklājuma fotokatalītiskās īpašības.
- Izveidota inovatīva *in situ* piejaukumu ievadīšanas tehnoloģija kompozītpārklājumu iegūšanai, apvienojot anodēšanas un elektroforēzes metodes. Atkarībā no piejaukumu veida tā ļauj modificēt TiO₂ pārklājumu kristālisko struktūru un katalītiskās īpašības.
- Ievadot hidrotermiski apstrādātas vairākslāņu grafēna nanodaļiņas neorganiskā elektrolītā un ar platīnu dopētas aktivētas oglekļa daļiņas organiskā elektrolītā anodiska TiO₂ pārklājuma iegūšanai, tiek sekmēta brukīta fāzes īpatsvara palielināšanās, iegūstot fāžu maisījumu, kas palielina pārklājuma fotokatalītisko aktivitāti, salīdzinot ar tīru anatāza fāzi.

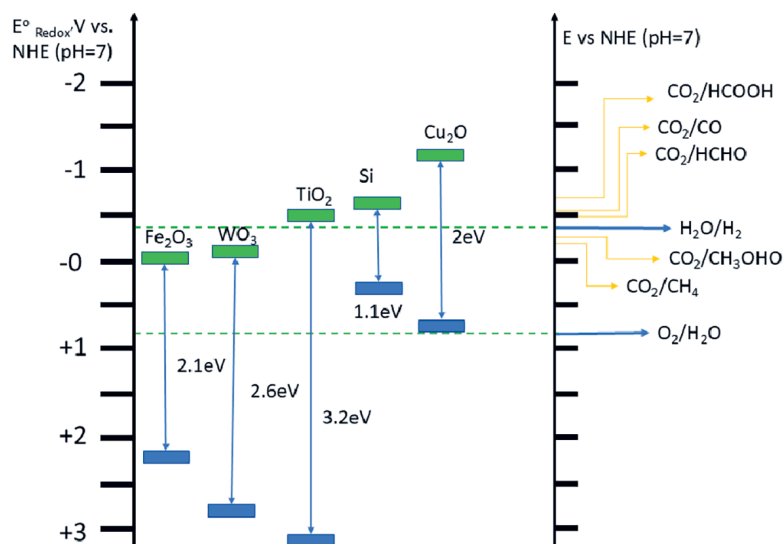
1. DARBA SATURS

1.1. Ievads

Viens no šī brīža globāliem izaicinājumiem ir cilvēku darbības radītais vides piesārņojums un nepieciešamība to likvidēt, tai skaitā piesārņotājvielu sadalīšana, piemēram, ūdens attīrīšanu vai CO₂ sadalīšana. Esošās gaisa un ūdens attīrīšanas sistēmas strādā pietiekami, lai sabiedrība varētu funkcionēt, tomēr tie ir resursu ietilpīgi procesi/tehnoloģijas. Enerģijas patēriņa samazināšanai un vides attīrīšanai var izmantot pašpietiekamus katalizatorus, tie darbotos ar pieejamiem atjaunīgiem enerģijas resursiem, piemēram, Saules apgaismojums. Ir nepieciešami tādi katalizatori, kuru iegūšana un izmantošana, ir pietiekami vienkārša, aktivācija notiek redzamās gaismas diapazonā, un iespējams pielāgot to īpašības, bez negatīvas ietekmes uz vidi.

Tātad jāatrod enerģētiski pašpietiekami katalītiski materiāli gaisa un ūdens attīrīšanai, tai pat laikā tiem jāpiemīt izvēlētam jeb pielāgotam parametru klāstam. Diemžēl nākas izvirzīt prioritātes izvēlēta parametru kopā, jo vienlaicīgi tos sasniegt, pagaidām, nav iespējams. Viens no daudzsoļiem un pielāgojamiem fotokatalizatoriem ir titāna dioksīds (TiO₂). Tas ir stabils, videi un cilvēku veselībai nekaitīgs fotokatalizators ar spēju sadalīt organiskus atkritumus ūdenī un izplūdes gāzes atmosfērā saules gaismas ietekmē [1; 2]. Titāna dioksīds ir plaši pielietots pusvadītājs (PV), globālais tīmeklis dod ap 8,27 miljonus saišu. 80% no ik gadu pasaulē saražotām, vairāk nekā 5 miljoni, tonnām baltā pulvera aiziet kā pigments krāsām, lakām, papīram un plastmasām, kas daļēji pamato drošības aspektus, tomēr kā katalizators tas tiek izmantots mazāk par 1 %. Literatūrā TiO₂ ir atrodami arī citi pielietojumi, tai skaitā ūdeņraža enerģētikā [3; 4], baterijās [5], mikrobiālās degšūnās [6; 7], antivirālos pārklājumos, kosmētikā, krāsās u.t.t. [8; 9; 10; 11]. SCOPUS datubāzē par TiO₂ katalizatoru uzskaitē, laika posmam 1922.–2023. gadi, ir 35417 publikāciju, ar strauju kāpumu pēc 1999. gada. 2009. gadā tiek pārsniegtas 1000 publikācijas gadā, sasniedzot maksimumu 2022. gadā ar 2555 publikācijām. Savukārt, par nanocauruļu TiO₂ kā fotokatalizatoru no 1996. gada līdz 2023. gadam sasniedz 13456 publikācijas. Ir svarīgi atzīmēt, ka TiO₂ katalizatoriem ar dažāda veida piemaisījumiem un dopantiem veltīto publikāciju skaits SCOPUS ir daudz mazāks (skatīts 2.01.2023.), piemēram ar Au (96), Ag (189), Pt (717), Pd (47), WO₃ (38), oglekļa un grafēna kvantu punktiem (4), savukārt grafēnam (154). TiO₂ vadītspējas (CB) un valences (VB) zonu malu novietojums attiecībā pret ūdens un citu organisku molekulu oksidēšanas-reducēšanas (*oks-red*) potenciāliem ir pietiekošs, lai fotoģenerētie elektronu-caurumu pāri spētu sadalīt piesārņotājvielu molekulas. Piemērs no *oks-red* potenciālu novietojuma ir dots 1. attēlā, kur parādīti dažādu PV zonu malu novietojumi, attēls adaptēts no [12; 13].

TiO₂ iespējams sintezēt ar dažādām metodēm, vēlāk redzēsīm, ka līdz ar to arī mainīgiem raksturlielumiem. Titāna dioksīda sintēzes tehnoloģijai jānodrošina liels virsmas laukums, tai ir jābūt mērogojamai, ar pēc iespējas mazu ietekmi uz vidi, t. i., ar mazu atdalīšanās un vides piesārņošanas varbūtību. Piemēram, nanodaļiņu sintēze ir plaši aprakstīta literatūrā,



1. attēls. Dažu pusvadītāju valences un vadītspējas zonu malu novietojums attiecībā pret molekulu oksidēšanas-reducēšanas potenciāliem, adaptēts no [12; 13]

bet tām pastāv risks nokļūt vidē, kur, neskatoties uz esošiem pētījumiem, ilgtermiņa ietekme tomēr nav izpētīta. Alternatīva tehnoloģija, kas izpilda minētos nosacījumus, ir elektroķīmiskā anodēšana. Tomēr ir novēroti arī šīs metodes trūkumi, piemēram, lielā daļā apskatītās literatūras tiek izmantotas vielas kā HF, dažreiz pat paaugstinātā temperatūrā, no kā vajadzētu izvairīties.

Analizējot zinātnisko literatūru, jāsecina, ka nav pētīts TiO₂ NT augšanas mehānisms noteiktos sintēzes apstākļos, piemēram, zema sprieguma ietekme uz to strukturālajām un fotokatalītiskajām īpašībām. Vēl jo vairāk, TiO₂ morfoloģiju iespējams modificēt atbilstoši izvēlētajam pielietojumam. Kā redzējam 1. attēlā, TiO₂ aizliegtās zonas platums norāda, ka tā aktivitāte ir tuvā UV diapazonā. Tātad nepieciešama absorbcijas malas nobīde, apskatītajā literatūrā tika novērots, ka iespējams iegūt malas pārbīdi izmantojot piejaukumu ievadišanu/legēšanu, bet pieejamās metodikas ir sarežģītas un energoietilpīgas.

Šajā darbā tiek pētītas titāna dioksīda pārklājumu fotokatalītiskās īpašības atkarībā no sintēzes parametriem. Īpašs uzsvars tiek likts uz sintēzes optimizāciju palielinot fotokatalītiskās īpašības piesārņotājvielu sadalīšanai.

1.2. Zinātniskā novitāte

Lai nodrošinātu efektīvu un ilgtspējīgu fotokatalītisku piesārņojuma attīrīšanu, nepieciešams efektīvs un izturīgs fotokatalizators, ko ir iespējams iegūt nepieciešamajā apjomā, formā un pēc vajadzības modificēt tā īpašības. Anodiska TiO₂ iegūšanai, sevišķi neorganiskā elektrolītā, bieži tiek izmantots HF, un ilgs anodēšanas laiks ar kārtu vairākas stundas. Papildus fotokatalītiskās aktivitātes palielināšanai, sintēze un dopēšana tiek veiktas ar resursu ietilpīgām metodēm, kā jonu implantācija, vai plānu kārtiņu pārklājumi pēc katalizatora iegūšanas.

Darba ietvaros tika izstrādāta modificēta anodēšanas metode nanostrukturētu pārklājumu iegūšanai ar labākām fotokatalītiskām īpašībām, salīdzinot ar klasisku vienpakāpju anodēšanu neorganiskā elektrolītā. Šīs unikālās metodes pamatā ir zema sprieguma soļa ieviešana, ar spriegumu zemāku par TiO₂ nanostrukturēto veidošanos, kam seko anodēšanas sprieguma pievadīšana, lai veidotos nanostrukturētas. Zemā sprieguma soļa ieviešana sekmē anatāza fāzes īpatsvaru iegūtajos paraugos. Šāda metodika nav atrasta pārskatītā literatūrā.

Papildus tika izstrādāta unikāla kombinēta metode nanostrukturēta TiO₂ kompozītpārklājuma iegūšanai ar *in situ* piejaukumu ievadīšanu, iegūstot pārklājumus ar izmainītām fotokatalītiskām īpašībām. Metode aprobēta gan organiskā, gan neorganiskā elektrolītā. Iegūtiem NT pārklājumiem ir novērota struktūras un fotokatalītisko īpašību atkarība no piejaukumu materiāla veida un daudzuma. Piejaukumu ievadīšanas rezultātā, organiskā un neorganiskā elektrolītā, anodiskam pārklājumam iegūta brukīta kristāliskā fāze. Neorganiskā elektrolītā brukīta fāze anodiskos pārklājumos nav novērota apskatītā literatūrā, savukārt organiskā elektrolītā iegūtiem anodiskiem pārklājumiem ir ļoti maz literatūras par brukīta fāzes klātbūtni, kas paver jaunas iespējas brukīta fotokatalītisko īpašību izpētei.

1.3. Mērķis un uzdevumi

Izveidot pašorganizētu pārklājumu ar uzlabotām fotokatalītiskām īpašībām vides piesārņotāju vielu sadalīšanai.

1. **Izpētīt literatūru un apgūt** anodēšanas metodi nanostrukturēta TiO₂ pārklājuma iegūšanai.
2. **Noteikt optimālos** anodiska TiO₂ pārklājuma **sintēzes parametrus** fotokatalītisko īpašību **uzlabošanai**.
3. Noteikt **optimālos anodiska** TiO₂ pārklājuma termisko **pēcapstrādes** parametrus fotokatalītisko īpašību **uzlabošanai**.
4. **Raksturot** iegūto anodisko pārklājumu strukturālās un fotokatalītiskās īpašības.

1.4. Literatūras apskats

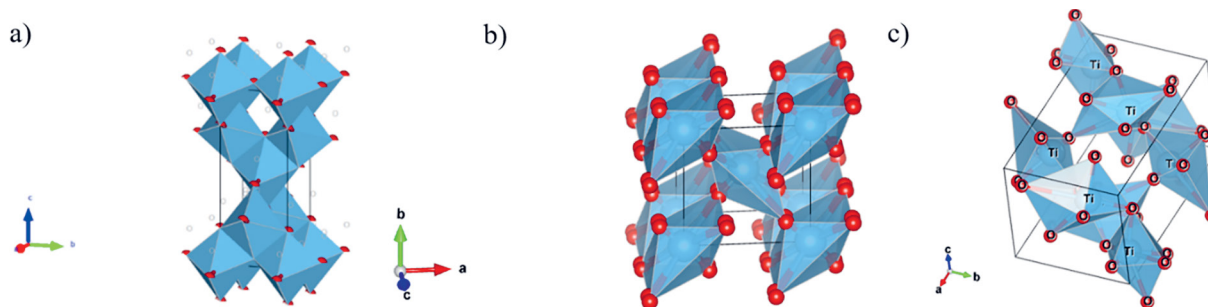
1.4.1. Titāna dioksīda vispārīgs raksturojums

Titāna dioksīds ir plaši pielietojams materiāls, kuram ir raksturīgas trīs polimorfās fāzes: anatāzs, rutilis un brukīts. 1. tabulā redzams apkopojums ar materiāla fāžu raksturīgām īpašībām.

Šī darba ietvaros tiek iegūti anatāza un rutila pārklājumi gan atsevišķi, gan kārtiņas, kas satur šo divu fāžu maisījumu, kas sakrīt ar literatūras datiem, bet vēlāk redzēsīm, ka iegūts arī brukīta NT pārklājums, kas ir negaidīts rezultāts. 2. attēlā a), b), c) attiecīgi ir redzami anatāza, rutila un brukīta elementāršūnu modeļi. Rutila fāze ir termodinamiski stabilāka, ar mazāku tilpumu, bet tai ir zemāka elektronu vadītspēja, lielāka fotoelektronu efektīvā masa, ar ko arī skaidro zemāku

1. tabula. TiO₂ polimorfo fāžu parametru apkopojums

Parametrs	TiO ₂		
Molmasa (g · mol ⁻¹)	79,88		
Parametrs	Anatāzs	Rutils	Brukīts
Gaismas laušanas koef.	2,52	2,72	2,63
Dielektriskā konstante	18–80	27–100	80–100
Kristāliskā struktūra	Tetragonāla	Tetragonāla	Ortorombiska
Telpiskā grupa	I4 ₁ /amd	P4 ₂ .mnm	Pbca
Režģa konstante (Å)	a = b = 0,3784	a = b = 0,4593	a = 0,9184 b = 0,5447
	c = 0,9514	c = 0,2959	c = 0,5145
Atomu skaits šūnā	4	2	8
Tilpums (Å ³)	136,25	62,07	257,38
Blīvums (g · cm ³)	3,79	4,13	3,99



2. attēls. TiO₂ elementāršūnu modeļi a) anatāzs; b) rutils; c) brukīts, modeļi veidoti ar VESTA programatūru

fotoaktivitāti [14; 15]. Ir vispārzināms, ka anatāzs tiek uzskatīts par aktīvāko fāzi, sevišķi salīdzinājumā ar rutilu. Brukīta sarežģītā iegūšana un zemā stabilitāte ir bijis liels šķērslis tā aktīvai pielietošanai un pētīšanai, vēl jo vairāk anodiskā TiO₂ brukīts nav plaši pieminēts literatūrā, turpretim nanodaļiņu (NP) gadījumā brukīts ir atzīmēts ar iespējami lielāku aktivitāti [16].

TiO₂ iespējams iegūt ar dažādām metodēm, tai skaitā titāna elektroķīmisko anodēšanu, kurā nanostrukturētu pašorientētu TiO₂ pārklājumu audzē uz/no metāliska titāna. Šie pārklājumi ir ar izteiktu fotokatalītisku aktivitāti līdz ar to, TiO₂ iespējams pielietot piesārņotājvielu sadalīšanai Saules gaismā gaisā vai ūdenī. Protams, ir arī citas zināmas sintēzes metodes, to skaitā solagēla [17], magnetrona izputināšanu [18], pirolīzes izputināšanu [19], lāzerablāciju [20], hidrotermisko sintēzi [21] u. c. Izmantojot minētās metodes var tikt iegūtas NP vai plānas kārtiņas. Ir zināms, ka atkarībā no struktūras un izmēra NP var būt toksiskas, kas TiO₂ gadījumā nav viennozīmīgi apskatīts, jo ir ziņojumi par toksiskumu, kur anatāza forma atzīmēta ar lielāku ietekmi, bet nav minēts reālais daļiņu izmērs [22]. Toksiskums un pat žurku plaušu vēža veidošanās ir apskatīta [23]. Atkarībā no NP izmēra un daudzuma TiO₂ var tikt uzskatīts par kaitīgu videi un veselībai [24]. NP lielākā priekšrocība ir kopējais virsmas laukums, ar ko plānas kārtiņas var sacensties tikai ja

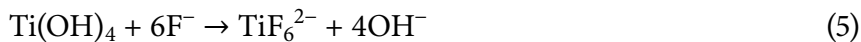
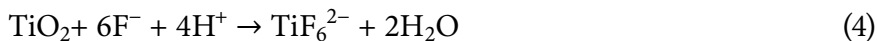
virsmas tiek strukturēta, no otras puses plānas kārtiņas iespējams izmantot atkārtoti ar mazākām raizēm par iekļūšanu vidē, īpaši ņemot vērā TiO₂ stabilitāti.

Kā viena no plānu kārtiņu iegūšanas metodēm ir minētā elektroķīmiska anodēšana. Izmantojot šo metodi iespējams iegūt pašorientētas TiO₂ nanocaurules [25], kas ļauj iegūt palielinātu virsmas laukumu salīdzinājumā ar plānu kārtiņu, palielinot lādiņnesēju atdalīšanu un pārvadi [26]. Papildus, atkarībā no izmantotā elektrolīta, iespējamas tādas atšķirīgas strukturālās un ģeometriskās īpašības, kā diametrs, garums, adhēzija, kristāliskums un citi parametri [26; 27; 28; 29].

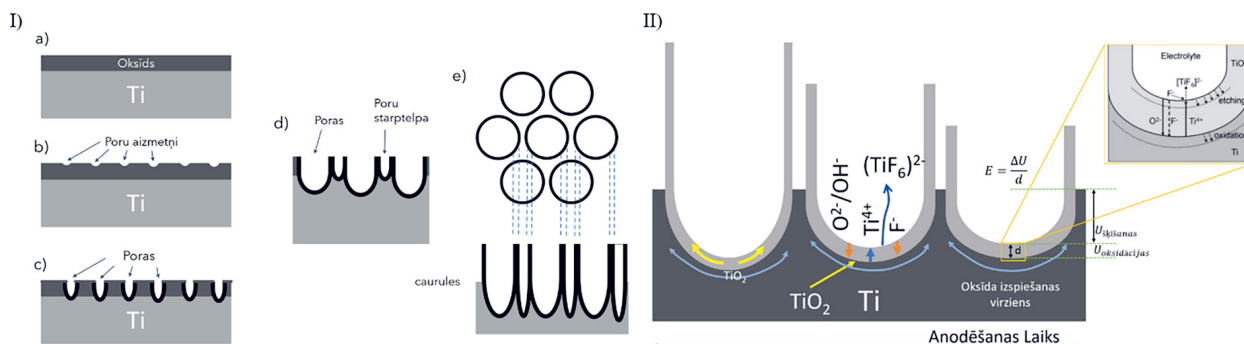
Ti-O saites enerģija ir liela (323 kJ/mol), var pieņemt, ka uz titāna virsmas oksīdā veidosies tikai poras ar plānām sienām. Šis pieņēmums balstās uz zemo Ti⁴⁺ jonu kustīgumu un relatīvi lielo ķīmisko oksīda šķīšanu elektrolītā. Tātad starp porām var pastāvēt metāliskas virsmas daļas, kas nav anodētas. Sākumā uzaug plāns oksīda slānis, caur kuru notiek Ti⁴⁺ migrācija uz oksīda-elektrolīta robežvirsmu. Tai pat laikā O²⁻ vienmērīgi sadalās uz parauga virsmas. Pie anoda notiek Ti jonu atdalīšanās un elektronu atbrīvošana, kas nozīmē, ka uz metāla-elektrolīta robežvirsmas veidojas titāna hidroksīda slānis, savukārt pāri palikušais ūdeņradis migrē uz katoda pusi. Tātad anodēšanas procesā notiek arī ūdeņraža veidošanās pie pretējā elektroda, procesa vispārpieņemto modeli kopumā apraksta vienādojums (1).



Detalizēts process ir aprakstīts ar vienādojumiem (2) līdz (7) atrodami literatūrā, piemēram, [26; 30; 31], šeit elektrolīta fluora joni šķīdina oksīdu un hidratēto (*hydrated layer*) slāni, tie, sava kustīguma dēļ, elektriskā lauka klātbūtnē migrē gan elektrolītā, gan difundē cauri oksīda slānim līdz metāla-oksīda robežvirsmi, un savienojoties ar Ti joniem veido šķīstošu titāna fluorīdu:



Tātad NT augšanas mehānisma aprakstā tiek pieņemts, ka esošais titāna oksīda slānis (dabiskais, uzreiz pēc tīrīšanas un Ti ievietošanas atmosfērā vai elektrolītā) ir līdzens, vai tas neietekmē anodēšanas procesā iegūtās struktūras morfoloģiju un sastāvu. Klasiskā modeli tiek piedāvāts



3. attēls. Schematisks nanocauruļu augšanas mehānisms. I) visplašāk pieņemtā modeļa attīstības pakāpes a) blīvā oksīda slāņa šķīšanai; b) šķīšana rezultātā veidojas bedrītes; c) Bedrītes turpina šķīst un veido poras; d) uz poru malām aug oksīds veidojot caurules formu; e) cauruļu formas izveidošanai. II) Jonu migrācijas modelis un cauruļu augšanas modelis, adaptēts no [32]

augšanas mehānisms, kas ir redzams 3. attēlā, kur šāda fluora jonu iedarbība sākas ar ķīmisko kodināšanu uz TiO_2 virsmas, veidojot iedobes – poru aizmetņus 3. I) apakšattēlā b). Pieliekot elektrisko lauku, tiek sekmēta šķīšana, kas paātrina procesu un no iedobēm veidojas pašorganizētu cauruļu struktūra 3. I) apakš attēlos d) un e). Palielinoties cauruļu garumam, notiek jonu difūzija un oksīda augšana. Tātad anodēšanas process ir līdzsvara stāvoklis starp oksīda šķīšanu un oksīda NT veidošanos, kur jonu migrācijas attēlojums redzams 3. attēla II).

Ir vērts atzīmēt, Regonini savā disertācijā piedāvāja citu TiO_2 nanocauruļu veidošanās modeli. Kur apskatīta gāzes burbuļu veidošanās TiO_2 slānī, burbuļi aug līdz savienojas, tādējādi veido caurules [33]. Jāatzīmē, ka šis modelis nav guvis lielu atzinumu anodisku TiO_2 nanocauruļu augšanai, bet ir pieminēšanas vērts, jo autors ir sniedzis ievērojamu ieguldījumu tālākā materiāla un nanocauruļu īpašību izpētē. Šī darba ietvaros, Regonini piedāvātais modelis netiek apskatīts tālāk, jo tas nav ieguvis pietiekamu eksperimentālo pamatojumu pārskatītā literatūrā vai empīriskā pieredzē.

Neskatoties uz to, ka šķietami TiO_2 NT parametru ietekme uz struktūru, morfoloģiju un fotoelektroķīmiskām īpašībām ir pārbaudītas un aprobētas dažādos darbos un konferencēs, tomēr nav viennozīmīgas skaidrības par dažu parametru ietekmi. Piemēram, organiskā elektrolītā ar nelielu ūdens daudzumu un amonija fluorīda izmantošanu (2wt%), kur apskatīts, ka iegūstamais NT pārklājums no 5V līdz 30 V anodēšanas sprieguma, ir amorfs, bet kristalizējas 450°C gaisa atmosfērā. Šeit anatāza un rutila daudzums un kristalītu izmēri ir atkarīgi no anodēšanas sprieguma [34]. Sekojot piedāvātajam modelim un anodējot 60V (šai pašā vai līdzīgā elektrolītā) būtu sagaidāms, ka iespējams iegūt caurules diametru 260 nm un garumu 2,6 μm [34]. Bet empīriskā pieredze tomēr dod atšķirīgus rezultātus, ko tai skaitā redzēsīm šajā darbā. Nodaļā par pēcapstrādes ietekmi redzēsīm, ka kristāliskās fāžu pārejas temperatūra ir izteikti atkarīga no sintēzes parametriem.

Neskatoties uz plašo informācijas izkliedi literatūrā, TiO_2 pašorganizācija nanocaurulēs un pārklājuma veidošanās paver iespēju iegūt stabilu, fotoaktīvu materiālu ar variējamām īpašībām, kas ir atkarīgas no ģeometrijas [35; 36; 37], pārklājuma biezuma [37; 38] un piedevu daudzuma [39; 40]. Cauruļu garums un diametrs ietekmē fotofizikālās īpašības, t. i., fotostrāvu (PCR) un fotopotenciālu (OCP), kas ir atkarīgs no zonu malu novietojuma un arī plakanzonas potenciāla (E_{Fb}) [41]. Tajā pašā laikā šīs īpašības ir arī atkarīgas no kristāliskās struktūras un fāžu sastāva [42].

Ņemot vērā, ka TiO_2 pēc anodēšanas ir amorfs [43], tas ir jākristalizē, ko panākt karsējot iegūto paraugu izvēlētajā atmosfērā un temperatūrā. Jāpiebilst, ka literatūrā pieejamie temperatūru diapazoni un laiki arī ir ļoti atšķirīgi, bet tam pievērsīsimies vēlāk.

1.4.2. Fotokatalītiskā aktivitāte

Fotokatalīzes procesā NT pārklājumam mijiedarbojoties ar vidi, iespējams sadalīt/reducēt dažāda veida molekulas un savienojumus, piemēram, CO_2 [44; 45], H_2O [35; 46], NO_3^- [47], organiskās vielas kā metilēnzilo (MB) ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3$) [48], metiloranžo (MO) ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) [47], rodaminu b (RB) ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) [49; 50] u. c. Tas notiek gaismas ierosinātiem lādiņnesējiem pārejot no TiO_2 uz vidi. TiO_2 fotokatalītiskās īpašības un to atkarība no izmantotā elektrolīta apskatīta tikai materiāla īpašību kontekstā bez ģeometrijas vai morfoloģijas ietekmes [51]. Īsumā apkopojot aprakstīto procesu, secināts, ka uz fotokatalizatora pārklājumu krītošs fotons, ar pietiekošu enerģiju, ierosina elektrona (e^-) pāreju no valences zonas uz vadāmības zonu, veidojot elektrona cauruma (e^- - h^+) pāri, kas piedalās reducēšanas reakcijā. Turpmākajā nodaļā ir detalizētāk izskaidrots fotokatalīzes process un robežvirsmu procesi starp elektrodu un apkārtējo vidi.

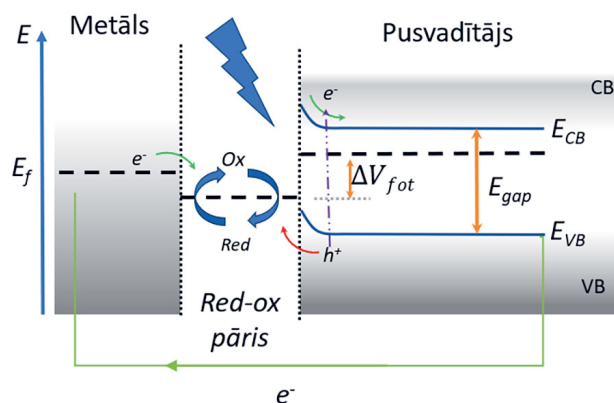
Lai pilnīgāk saprastu fotokatalītisku procesu norisi, ir jāapzinās raksturīgie reakciju laiki. Piemēram, sastādītā 2. tabulā redzam, ka nepieciešams ievērojami palielināt lādiņnesēju atdalīšanu, līdz ar to dzīves laiku, lai palielinātu vēlamās reakcijas notikšanas varbūtību [52]. Lielais lādiņu inducēšanas ātrums, piemēram, salīdzinot ar ūdens *oks-red* reakciju laiku, redzama vairāku kārtu atšķirība. Ūdens oksidēšanas reakcijas laiku samazināt nav iespējams, bet ir zināms, ka inducēto lādiņnesēju dzīves laiku ir iespējams palielināt [53; 54; 55; 56; 57; 58; 59]. Papildus ir vērts pievērst uzmanību tam, ka rekombinācijas laiks arī ir salīdzinoši liels, kas var sekmēt ģenerēto lādiņnesēju dzīves laika palielināšanu ar to atdalīšanu telpā.

Apstarojot fotokatalizatoru tiek inducēti e^- - h^+ pāri, kas, Šotkija barjeras dēļ, var pārvietoties. Šotkija barjera, nosaukta Walter H. Schottky vārdā [60], lai gan šos pētījumus ir veicis arī Mote [61], no kā vēlāk ir veidota Motes-Šotkija (MS) metode, ir potenciālās enerģijas barjera elektroniem, kas veidojas metāla un pusvadītāja robežvirsmā. Tas notiek palielinoties iztukšošanās zonai, lādiņiem pārejot starp metālu un PV līdz izlīdzinās abu materiālu Fermī līmeņi.

Apskatot pusvadītājs-elektrolīts robežvirsmu, novērojam līdzīgu procesu, notiek lādiņnesēju pārnese caur šo robežvirsmu, un izveidojas gan iztukšošanās zona pusvadītāja pusē, gan dubultslānis elektrolīta pusē. Piemēram, shematiski attēlota zonu malu izliekšanās pēc PV ievietošanas elektrolītā ar *oks-red* pāri, kas organiskā piesārņojuma sadalīšanas gadījumā būtu metilēnzilais (MB), vai arī ūdens molekulas H_2 iegūšanas gadījumā. Šajā gadījumā krītošam fotonam ir jābūt ar lielāku enerģiju nekā E_{gap} . Process ir parādīts 4. attēlā, uz PV virsmas adsorbēsies MB, ar attiecīgu *red-oks* potenciālu. Tumsā PV Fermī līmenis izlīdzinās ar elektrolīta Fermī līmeni, pārvietojoties lādiņiem starp PV un elektrolītu, kas noved pie zonu malu izliekšanās, kur detalizētu piemēru redzēsim 25. attēlā. Tātad gadījumā, ja PV tiek apstarots ar elektromagnētisko starojumu, kura enerģija ir lielāka par PV E_{gap} , elektronu-caurumu pāri samazina zonu malu izliekumu, līdz ar to tiek iegūts samazinātais kvazi Fermī līmenis. Apgaismojot šo sistēmu tiek iegūts ΔV_{fot} fotospriegums, kas

2. tabula. Fotokatalīzes raksturlielumi TiO₂. Fotokatalīzes raksturlielumu tabula ņemta no [52]

Process	Raksturīgais laiks	Avots
Lādiņnesēju inducēšana		
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$		[59]
Lādiņu notveršana		
$h^+ \rightarrow h_{tr}^+$	<200 fs	[59]
$e^- \rightarrow e_{tr}^-$	<150 fs	[56]
$h_{s-tr}^+ \rightarrow h_{d-tr}^+$ relaksācija	~100 ps	[56]
$e_{s-tr}^- \rightarrow e_{s-tr}^-$ (relaksācija)	~100 ps	[56]
Lādiņnesēju rekombinācija		
$e^- + h_{tr}^+, h^+ + e_{tr}^-$ vai $e^- + h^+$	1 μs	[54]
→ siltums (vai $h\nu$)	25 μs	[53]
metanola oksidācija	~ 300 ps	[57]
(2-propanola oksidācija	~ 3 ns	[57]
(ūdens oksidācija)	<2 μs	[55]
h^+ (vai $h_{tr}^+ \text{Red} \rightarrow \text{Red}^+ + \text{H}_2\text{O}$)	oksidācija nenotiek līdz 80 μs	[56]
$e_{tr}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	<100 ns	[54]
$e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	10–100 μs	[55]
e^- (vai e_{tr}^-) + $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	~10 μs	[53]
$e^- + \text{Pt} \rightarrow \text{Pt} \cdots e^-$	2,3 ps	[58]



4. attēls. Elektrolīta un apgaismojuma ietekme uz pusvadītāja – metāla elektrodu sistēmu, E_F nobīde un lādiņnesēju pāreja ar elektrolīta red-oks pāri

nosaka elektriskā lauka stiprumu, kas palīdz atdalīt ģenerētos lādiņnesējus vides piesārņotājvielu sadalīšanai, kur caurumi nodrošina reducēšanu, savukārt elektroni tiek aizvadīti uz pretelektrodu caur materiāla tilpumu.

Sekojo 4. attēlā redzamajai shēmai, kopējo procesu piekārtojot jebkuram PV varam aprakstīt apskatot lādiņnesēju ģenerāciju un katalītisko procesu aprakstāms sekojošā veidā:

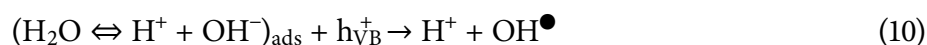
1. Fotona absorbcija



2. Skābekļa jonosorbcija kā pirmais solis skābekļa reducēšanā, skābekļa oksidācijas pakāpe pāriet no 0 uz $-1/2$.



3. OH⁻ neitralizācija ar ģenerētiem caurumiem, kā rezultātā veidojas OH[°] radikāļi



4. Protons neitralizē $\text{O}_2^{\bullet-}$



5. Ūdeņraža peroksīda veidošanās un skābekļa dismutācija



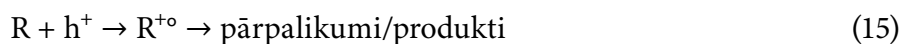
6. Peroksīda sadalīšanās un sekundāra skābekļa reducēšana



7. Organiskās molekulas, šeit apzīmēta ar R, oksidācija caur mijiedarbību ar OH[°] radikāli



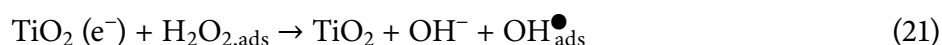
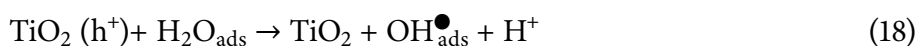
8. Tieša molekulas oksidācija caur mijiedarbību ar caurumu



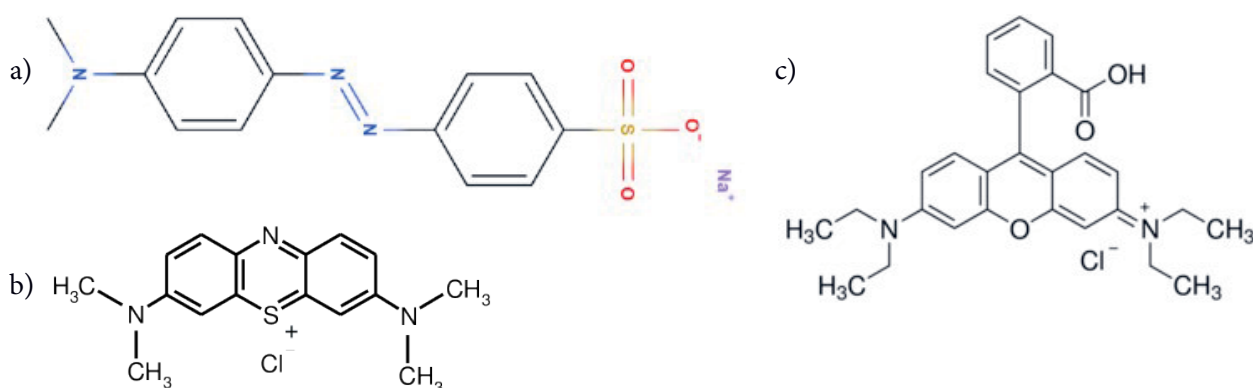
Tiek uzskatīts, ka tieši OH grupas satver caurumus, ūdens molekulas tam ir mazāk piemērots, jo ūdens radikālais katjons var būt neitralizēts vēl pirms notiek sadalīšanās par H^+ un OH^- . Tātad OH ir caurumu piesaistošās grupas.

Aprakstot elektrona-cauruma pāra ģenerēšanu un tālāku kustību aprakstītu balstoties uz pieņemto fotokatalīzi uz TiO_2 , ir aprakstīts ar vienādojumiem (16)–(21). Šis modelis balstās uz skābekļa un hidroksīda radikāļu veidošanos, attiecīgi no ierosinātā elektrona pievienošanas vidē izšķīdušam skābeklim, un fotoģenerēto caurumu OH jonu fotoreducēšanu, vai protonu mijiedarbību ar OH^- . Ir pieejami pārskata raksti kur tiek detalizēti apskatīts šis process ieskaitot dziļos un seklos elektronu un caurumu ķērājcentrus, un virsmaktīvus funkcionāļus Ti-OH. Šajā darbā tas detalizētāk netiks apskatīts, bet paredzamais modelis piedāvā tieši notverto lādiņnesēju

mijiedarbību ar vidi un adsorbēto molekulu reducēšanu/oksidēšanu nevis tieši ierosināto lādiņnesēju mijiedarbību [59].



Elektronus satver skābeklis, ja skābeklis nav pieejams, tad fotokatalīze nenotiek. Skābeklis, kas satver elektronu, kļūst par superoksīdu $\text{O}_2^{\bullet-}$, kas ir ļoti aktīvs un var mijiedarboties ar citām adsorbētām molekulām. Neskatoties uz specifisku molekulāro lādiņu pāreju, fotokatalītisku īpašību pētīšana un aktivitātes noteikšana ir iespējama apskatot organisko molekulu sadalīšanas kinētiku laikā. Tam iespējams izmantot dažāda veida molekulas. Literatūrā ir atrodamī daudzi pielietojumi [62; 63; 64], precīzāk, izmantojot plaši pazīstamu krāsvielu sadalīšanu kā MB [47; 48], metiloranžais (MO) [65; 66] un rodamin B (Rb) [67; 68; 69]. Šo krāsvielu struktūras attiecīgi redzamas 5. attēlā a) MO, b) Rb, c) MB, attēls adaptēts no [47; 70]. Šī darba ietvaros tiek lietota MB krāsvielas sadalīšana/atkrāsošana kā industriāli standartizēta fotokatalīzes novērtēšanas metode, bet ir vērts atzīmēt, ka daļa no šī darba paraugiem tiek novērtēta bez MB sadalīšanas, jo daļa paraugu un izpēti veikta pirms metodoloģijas adaptācijas un ieviešanas.

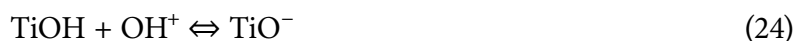


5. attēls. Organisko krāsvielu molekulārās struktūras. a) Metiloranžais; b) Metilēnzilais; c) Rodamīns B. Adaptēts no [47; 70]

Līdz ar to MB var lietot reakciju ceļa noteikšanai, kā tas ir darīts Houas et al. darbā [48]. Reakcijas ceļš ļauj izprast gan fundamentālo procesa norisi, gan ierobežojumus, kas būtu pārvarami. Literatūrā apskatot MB degradācijas rezultātus, tika noteikts, ka iegūstamais sēra savienojumu daudzums ir mazāks par paredzamo. Apskatot paredzamos savienojumus un nosakot, ka slāpekļa savienojumu daudzums arī nesasniedz paredzamo, tika secināts, ka pirmajā solī tiek izjauktas/sarautas $C - S^+ = C$ funkcionālās grupas, MB veidojot sulfoksīdu, sulfons un citas sulfonās grupas. Šīs MB funkcionālās grupas mijiedarbojas ar TiO_2 ar Kulona spēkiem, piesaistoties pie $Ti-OH^-$ vai TiO^- . Ir vērts atzīmēt, ka pirmajā MB sadalīšanas solī nenotiek nekāda mijiedarbība ar amino grupām, tādējādi slāpeklis paliek ar sākotnējo oksidācijas pakāpi -3 . Organiskais ogleklis tālāk tiek pārvērsts CO_2 , kā literatūrā norāda fotokatalītiska organiskā oglekļa sadalīšana ir vienīgā metode, kurai nav nepieciešams papildvielas, augsts spiediens vai temperatūra, lai to pārvērstu par CO_2 . Sekojošā solī MB reducēšanā atveras aromātiskie gredzeni un veido karbonskābi, papildus izdalot CO_2 . Šī reakcijas aprakstāma ar vienādojumu (22).



Papildu Houas et al. noskaidroja pH ietekmi uz MB reducēšanu, kas ir saistīts ar jonizācijas pakāpi uz materiāla virsmas. Atcerēsimies, ka fotokatalītiskā aktivitāte tieši TiO_2 gadījumā ir saistīta ar pH izmaiņām, līdz ar to varam aprakstīt pH izmaiņas ar vienādojumiem (23) un (24) [48].

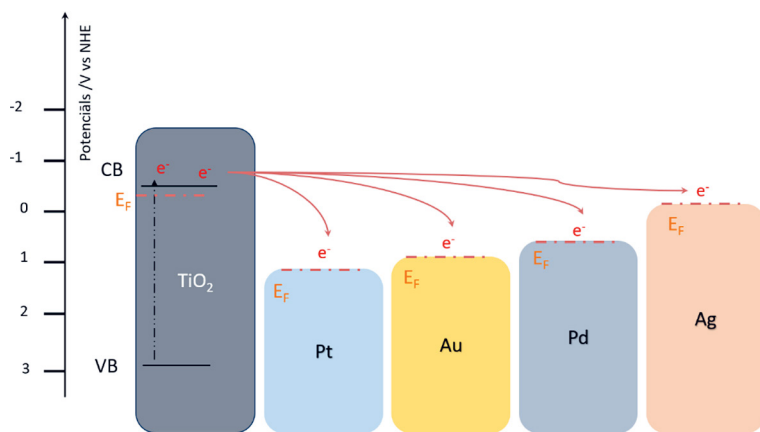


Apskatot trīs šķīdumus ar dažādiem pH tika noskaidrots, ka sadalot MB uz TiO_2 reducēšanas ātrums palielinās sārmainā šķīdumā. Palielinot šķīduma pH tiek palielināta arī MB adsorbcija uz TiO_2 virsmas, kas ir svarīgi katalizatora attīrīšanai. Reducēšanas reakcijas ātrumu var aprakstīt ar (25)

$$r = k\Theta = \frac{kKC}{(1 + KC)} \approx kKC = k_{app}C \quad (25)$$

kur k ir patiesais reducēšanas koeficients, kas ir funkcija no eksperimentāliem parametriem, t. i., skābekļa spiediena, temperatūras, katalizatora daudzuma, aktīvā virsmas laukuma, apstarošanas plūsmas un viļņa garuma. Atceroties, ka reakcijā piedalās arī protoni, Houas et al. atzīmēja, ka tie neietekmē pašu procesu un nav reakcijas ātruma ierobežotājs. No vienādojumiem (26) un (27) redzams, ka k'_{app} ir neatkarīgs no pH un n ir kinētikas kārtas² attiecībā uz protonu koncentrāciju.

² Kinētiskā kārtas tiek tulkota no termina "kinetic partial order" saistībā ar reakcijas ātrumu.



6. attēls. TiO₂ un dārgmetālu līdzkatalizatoru zonu malu novietojums, attēls adaptēts no Lettieri et al. [59]

$$r = f(C; [H^+]) = k\theta\theta_{H^+} = \frac{(kKC)}{(1 + KC)}\theta_{H^+} \approx kKC\theta_{H^+} = K_{app} C\theta_{H^+} = k'_{app} C[H^+]^n \quad (26)$$

$$\log r = \log k' + n \cdot \log [H^+] = \log k' - npH \quad (27)$$

Tas nozīmē, ka atliekot logaritmisku atkarību un meklējot lineāru $\log r = f(pH)$, kur n ir ar zemu vērtību, absolūtā vērtība ir vērā neņemama [48]. Nodaļā 2. apakšnodaļā 2.4.1.3. Metilēnzilā sadalīšana tiks apskatīti praktiski MB sadalīšanas aspekti.

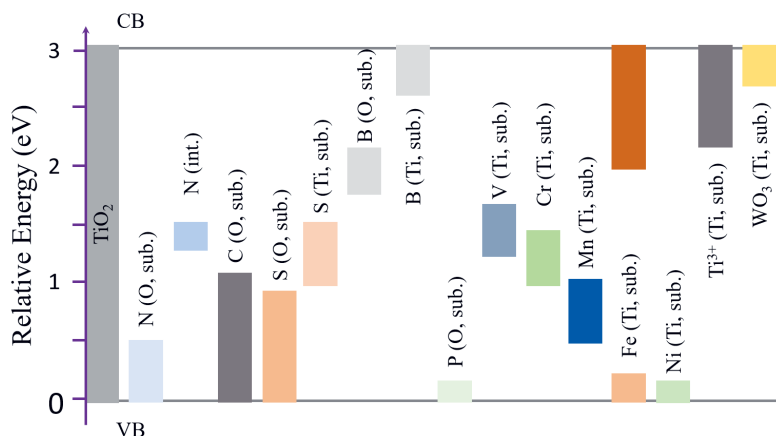
Savukārt salīdzinot šo procesu ar CO₂ sadalīšanu, būtu jāņem vērā gan TiO₂ NT, gan arī piejaukumu lomu šajā procesā. Darba ietvaros ir salīdzināti iegūtie paraugi ar metāla līdzkatalizatoru, Ag, kur ģenerētie elektroni pārvietojas no CB zonas uz Ag daļiņu un palīdz reakcijas norisei. Līdz ar elektronu pāreju uz Ag daļiņas, veidojas lielāks lokālais elektriskais lauks, kā ietekmē kļūst iespējams mijiedarboties ar CO₂. Līdzīgi procesi var notikt izmantojot citus līdzkatalizatorus, kā tas ir redzams 6. attēlā, kur Ag, Au u. c. funkcionāli veic elektronu koncentrācijas funkciju.

1.4.3. Katalītisko īpašību uzlabošana

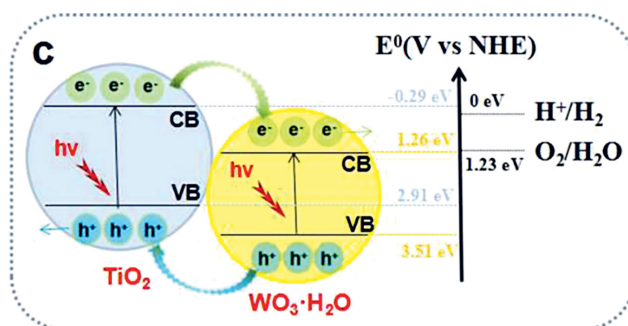
Kā redzējām no 2. tabulas dažu procesu laiku būtu vēlams palielināt, tādējādi uzlabotu fotokatalītiskās īpašības. To var panākt izmainot pārklājuma materiāla raksturlielumus. Aktivitāti noteicoši ir vairāki parametri, jāskatās arī uz zonu malu novietojumu, lādiņnesēju kustīgumu, un, kā atzīmēts Luttrell et al. darbā, lādiņnesēju atdalīšanu tilpumā, kam ir liela nozīme kopējā aktivitātē, tāpēc anatāza fāze tiek uzskatīta ar lielāku fotoaktivitāti [14].

Pirmais, absorbcijas malas novietojums, t. i., panākt lielāku absorbciju garāko viļņu diapazonā. TiO₂ gadījumā tas būtu redzamais diapazons, tīram TiO₂ absorbcijas mala – attiecīgi anatāzam 3,2 eV un rutilam 3,0 eV – ir tuvajā ultravioletā starojuma reģionā.

Otrais, palielināt lādiņnesēju dzīves laiku. Ģenerētie lādiņnesēji var tikt satverti ķērājcentros tuvu virsmai vai pilnībā rekombinēties dziļajos ķērājcentros. Lai palielinātu ģenerēto lādiņnesēju atdalīšanos, līdz ar to arī dzīves laiku, būtu jāveicina gan jaunu e⁻-h⁺ ģenerēšanu, gan lādiņu pāriešanu uz koncentrācijas centriem.



7. attēls. TiO₂ dažādu piejaukumu ietekme uz efektīvo zonu malu novietojumu, kur sub. apzīmē aizvietošanos, int. apzīmē starpmezglu. Attēls adaptēts no Lee et al. [26]



8. attēls. Xu et al. piedāvātā TiO₂ un WO₃ nanodaļiņu ģenerēto lādiņnesēju pārejas modeļa shematisks attēlojums. Attēls ņemts no [78]

Trešais, jāievieš jauni katalītiskie centri. Piejaukumu materiāli, kā dārgmetāli Au, Ag, Pt, var darboties kā papildus katalītiskie centri, kur piemēru jau redzējām 6. attēlā. Piejaukumu ievadīšanai jeb legēšanai iespējami dažādi tehnoloģiskie un materiālu risinājumi. Materiāli kā C, N, S u. c. [30; 71; 72; 73], kas rada papildu līmeņus aizliegtajā zonā, Lee et al. to eleganti ir apkopojusi grafiski, kas redzams 7. attēlā, kur katra piejaukuma ietekme un veids parāda jaunās zonas novietojumu [26].

Alternatīvi var pievienot arī lielākas daļiņas, tas ir, veidot kompozītmateriālus, uzklājot plānas kārtiņas vai pievienot daļiņas uz TiO₂. Viens no piemēriem, kas arī tiek apskatīts šajā darbā, ir WO₃ pievienošana. Ir zināms, ka WO₃ ir šaurāka aizliegtā zona, un tas tiek uzskatīts par iespējamu fotokatalizatoru [74; 75; 76; 77; 78].

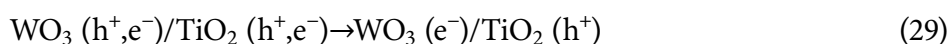
NP gadījumā gan TiO₂, gan WO₃ inducējas elektronu caurumu pāri, kur e⁻ pāriet uz un koncentrējas WO₃ vadītspējas zonā, savukārt h⁺ pārvietojas un koncentrējas uz TiO₂, kā tas ir redzams redzama 8. attēlā, kas ņemts no Xu et al. darba [78].

Šajā modelī kombinējot TiO₂ ar WO₃ vajadzētu palielināt lādiņnesēju atdalīšanos, kā arī jānotiek ģenerēto lādiņnesēju skaita pieaugumam, kas tiek nomērīts ar PCR un fotokatalītisko aktivitāti. Tālāk procesa aprakstam tiek izmantots Hoffman et al. piedāvātais modelis, kur novēroja, ka pusvadītāja nanodaļiņās eksistē elektronu slānis tuvu NP virsmai [79]. Pietiekoši maisot daļiņas saduras, šis slānis samazinās, līdz ar to notiek lādiņu pārnese kompozīts-pusvadītājs. Lādiņu

pārnesē WO_3/TiO_2 kompozītā notiek sešvērtīgajam volframam satverot elektronu no TiO_2 , līdz ar to tas pāriet uz piecvērtīgu volframu. Sistēmas skābeklis pārveido volframu no piecvērtīga atpakaļ uz sešvērtīgu. Šis process notiek degradācija laikā, vienlaicīgi ar hidroksilradikāļu veidošanos (caurumu satveršanu) [80; 81]. Lādiņnesēju atdalīšanās un ceļš aprakstāmi ar sekojošiem vienādojumiem, kur elektronu caurumu pāru ierosināšana aprakstāma ar vienādojumu (28).



Lādiņu pārnesē



Kur elektronu ceļu var aprakstīt kā



Cauruma ceļš aprakstāms kā

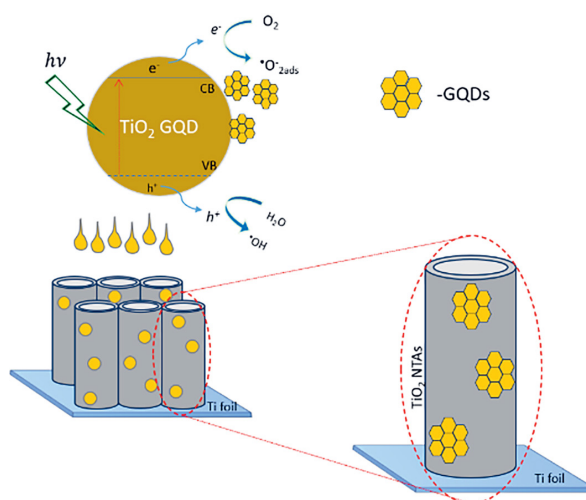


Līdz ar to ģenerētiem lādiņnesējiem ir iespēja piedalīties piesārņotājvielu sadalīšanā, tātad vides attīrīšanā. Piemēram, MB degradācijas gadījumā literatūrā ir atrodams, ka WO_3/TiO_2 kompozītmateriāls (ar 15% piejaukumu) ir 17.3 reizes aktīvāks par tīru TiO_2 un tīru WO_3 [81]. Šo darbu, tai skaitā [81; 82; 83], piedāvātie modeļi, atbilst iepriekš aprakstītajam un redzamajam 8. attēlā.

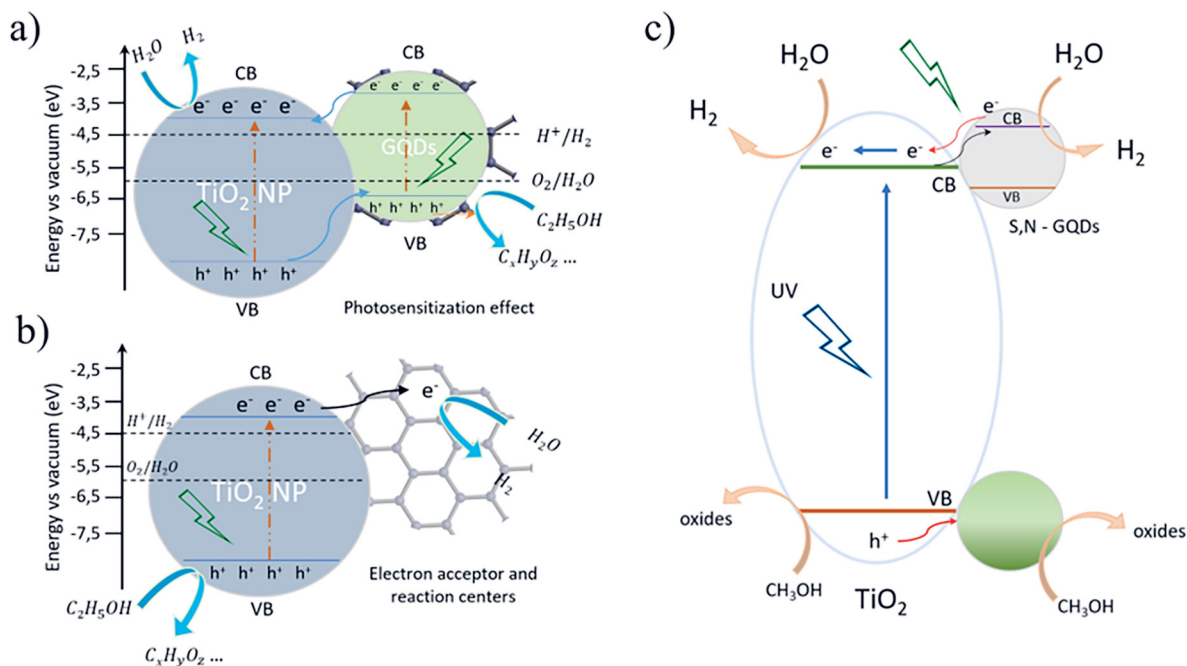
TiO_2 ir lielāks pozitīvs potenciāls valences un vadītspējas zonu malām salīdzinājumā ar WO_3 , kas arī nodrošina ierosināto fotoelektronu pāreju no titāna dioksīda CB uz volframa trioksīda CB. Tai pašā laikā WO_3 valences zonā ģenerētie caurumi aizplūst uz TiO_2 VB. Kombinācija no abiem procesiem nodrošina lielāku lādiņnesēju atdalīšanos un dzīves laiku, kur šie caurumi uz virsmas veido hidroksilradikāļus $\text{OH}\cdot$, savukārt pretelektrodā ģenerētie elektroni mijiedarbojas ar virsmas skābekli to reducējot. Izveidotie superoksīdi piedalās piesārņotājvielu sadalīšanas procesā, kā piemēram, Hunge et al. darbā ir parādīta skābeņskābes sadalīšanā [84].

Oglekļa bāzes materiāli kā grafēns un oglekļa nanodaļiņas. Lai arī grafēna ražošana lielos apjomos sastopas ar tehnoloģiskiem šķēršļiem, tā joprojām tiek uzskatīta par iespējamu nākotnē. Daži autori ir ziņojuši par elektroķīmisko grafēna un grafēna kvantu punktu iegūšanu [85]. Ir zināms, ka pusvadītāju kvantu punktiem ir savdabīgas īpašības, tie var uzlabot virsmas fotokatalītiskās īpašības, t. i., palielinot redzamās gaismas absorbciju, piemēram, izmantojot karstos elektronus palielinot aktivitāti [86; 87]. GQD ir pielietojami fotokatalīzē un optoelektronikā [88; 89], sensoros [90], medicīnā [91] u. c. GQD vispirms tika apspriesti oglekļa materiālu un oglekļa NP kontekstā, kā aprakstīts [92]. Grafēns ir nulles aizliegtās zonas pusvadītājs, kur E_{gap} var noteikt/regulēt ar substrātu [93; 94]. Savukārt GQD ir dažu nanometru platas grafēna loksnes ar vairāku slāņu biezumu, tam ir malu defektu ietekme, kā arī kvantu norobežojums, kas potenciāli var uzlabot TiO_2 fotokatalītiskās īpašības. Tāpat kā grafēna gadījumā, arī GQD ražošana/sintēze nav mazsvarīga, pieejamie sintēzes procesi ietver hidrotermiskās un solvotermālās metodes [90], elektroķīmisko atslāņošanu un citas metodes. Katra metode rada zināmas tehnoloģiskās problēmas, piemēram, pēc atslāņošanas grafēns ir jātīra, un, lai sasniegtu patiesus GQD, šis materiāls tiek tālāk atdalīts un izkliedētas. Zhao et al. parādīja trīs pakāpju hidrotermisko sintēzi, kurai nepieciešama augsta HNO_3 koncentrācija [95], vai GO oksidēšana ar dažādām metodēm, piemēram, O_3 [96], hidrotermiskā griešana [85; 97], foto-Fentona metode [98], ultraskaņas metode [99], kā arī citas. Ir vērts atzīmēt, ka Pirsahab et al. apskatījuši QD pozitīvo ietekmi uz TiO_2 fotokatalītiskām īpašībām [62].

Iepriekš 7. attēlā redzējām kā dažāda veida piejaukumi un legējošie dopanti dod atšķirīgus rezultātus, līdz ar to arī CQD un GQD vajadzētu dot līdzīgu ieguldījumu TiO_2 absorbcijas malas un zonu malu izmaiņām. Literatūrā ir apskatīta arī kvantu punktu ievadīšana un pievienošana. Piemēram, GQD daļiņu pievienošana anodiski nanostrukturētā TiO_2 pārklājumā, kā darīts Gupta et al. darbā un redzams 9. attēlā, impregnējot NT pārklājumu ar GQD. Gupta et al. konstatēja, ka kopējā fotoelektroķīmisko īpašību kopa, ieskaitot MB sadalīšanu, uzlabojas, bet TiO_2 NT kristāliskā struktūra netika izmainīta pēc GQD pievienošanas [100].



9. attēls. Anodiska NT pārklājuma impregnēšana ar GQD pēc anodiska TiO_2 slāņa iegūšanas, attēls adaptēts no [100]

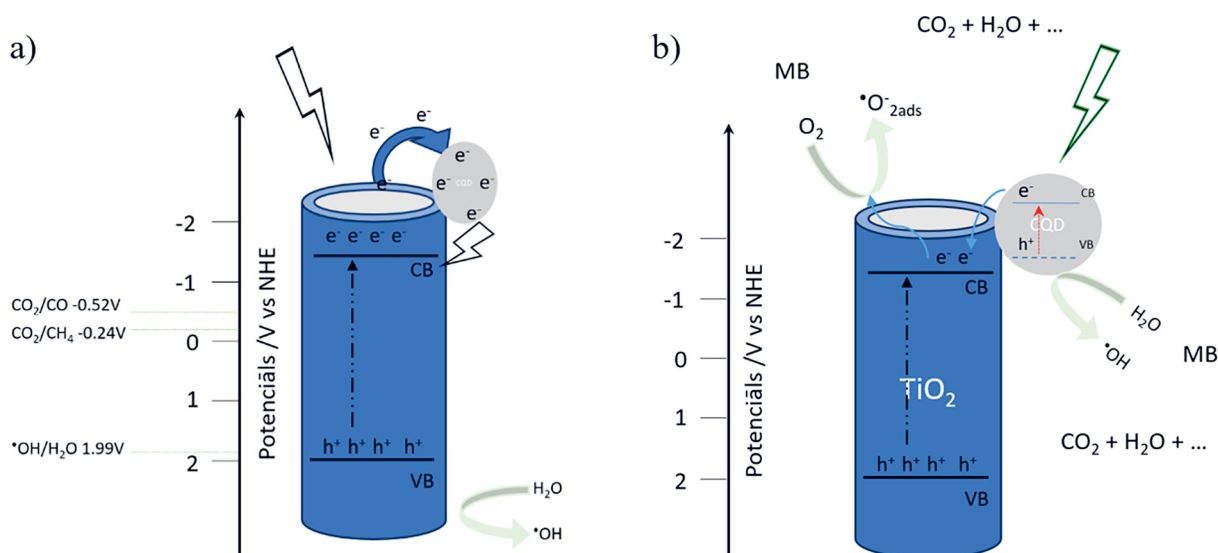


10. attēls. TiO_2 NP ar GQD piejaukumiem zonu shēmu attēlojums: a) GQD darbojas kā caurumu koncentrācijas centrs un gaismas absorbcijas palielināšanas aģents; b) elektronu koncentrācijas aktīvais centrs, lādiņnesēju atdalīšana veicināšanai; c) visas funkcijas savienotas vienā modeli ar dopantiem. Attēli adaptēti no [101; 103]

Daudz vairāk literatūrā ir atrodamas NP pētījumi ar GQD piemaisījumiem. Pieņemtais modelis TiO_2 NP mijiedarbībai ar GQD ir divi varianti. Pirmais, inducētie elektroni pāriet no GQD uz TiO_2 vadītspējas zonu atšķirīgā zonu novietojuma dēļ, vai otrais, TiO_2 elektroni pāriet uz GQD NP, kas funkcionāli darbojas kā elektronu koncentrēšanas centri. Abi mehānismi ir novērojami literatūrā un ir atkarīgi no zonu savstarpējā novietojuma. Protams, ir jāņem vērā, ka šeit tika izmantotas TiO_2 NP ar GQD, kam ir nedaudz atšķirīgs lādiņu pārdalīšanās un pārvietošanās modelis salīdzinājumā ar TiO_2 caurulēm [101]. GQD zig-zag malu daudzumu³ min kā iemeslu dotajam zonu novietojumam, un līdz ar to arī absorbcijai un caurumu pārejai uz daļiņām [102]. 10. attēla redzam minētā modeļa attēlojumu, GQD nodrošina abas piedāvātās funkcijas, t. i., gan gaismas absorbciju, gan elektronu/caurumu akceptoru funkciju. Darbojoties kā katalītiskie centri fotosensitivizācijā, un nodrošinot lielāku gaismas absorbcijas efektivitāti kā redzam 10. attēlā a). Savukārt 10. attēlā b) redzam elektronu akceptora, tādējādi lādiņnesēju atdalīšanas, funkciju. Līdzīgus rezultātus un pieņēmumus uzrādīja arī Pirsahab et al. [62].

Pievienojot oglekļa nanodaļiņas NT pārklājumam, gadījumā ja mērķis ir sadalīt piesārņotājielas, piemēram, CO_2 vai organisku piesārņotājielu kā MB, tas shematiskais attēlojums ir, redzams 11. attēlā. Kur kā viens no iespējamiem modeļiem ir atzīmēta kvantu punkta redzamā diapazona fotonu absorbcija a), ar iespējamu sekundāru izstarošanu, ko NT pārklājums varētu absorbēt palielinot kopējo aktivitāti. Savukārt 11. attēlā b) redzam adsorbējot MB uz CQD virsmas kopā ar MB adsorbētiem uz TiO_2 NT virsmas, palielinot fotokatalītisko sadalīšanu.

³ Zig-zag malu daudzuma esamībai piekārto daļiņu aizliegtās zonas esamību.



11. attēls. Zonu shēmu pārspīlēts attēlojums TiO₂ nanocaurules gadījumā ar CQD piejaukuma daļiņām
 a) CQD darbojas kā elektronu koncentrācija punkts; b) CQD absorbē zemākas enerģijas fotonus

Ir vērts atzīmēt, literatūrā ir arī atrodams, ka izmantojot grafēnu var kaitēt fotokatalītiskām īpašībām, kā tas ir apkopots Xie et al. darbā, minētās grafēna izmantošanas negatīvās puses tiek skaidrotas ar plašo gaismas absorbcijas reģionu, kas var traucēt TiO₂ pamatnes gaismas absorbcijai un samazināt ģenerēto elektronu un caurumu reducēšanas potenciālu, t. i., lādiņnesēji tiek ģenerēti primāri grafēna daļiņā nevis TiO₂, līdz ar to atdalīto caurumu potenciāls ir zemāks vai nepietiekams piesārņotājvielu sadalīšanai [103]. Turpretim ir arī minētas oglekļa nanodaļiņu pozitīvās ietekmes, tādas kā palielināta fotostrāva, augsta elektronu-caurumu atdalīšanas efektivitāte, sinerģiska mijiedarbība ar TiO₂ [103]. Xie et al. darbā tika atzīmēts, ka primārais fotokatalītisko aktivitāšu palielinājums ir saistīts ar zonu savietošanos starp TiO₂ un CQD, līdz ar heteropāreju un palielinātu ģenerēto lādiņnesēju atdalīšanos. Ir vērts atzīmēt, ka minēto paraugu fotostrāva sasniedza 350 nA/cm². Citviet GQD piedāvā kā fotosensitivizatoru, t. i., elektronu donoru, kā tas ir aprakstīts Azimirand et al. darbā, bet ir svarīgi atzīmēt, lai arī šajā darbā ir precīzi noteikta zonu struktūra NP uz TiO₂, tas tika veikts porainam TiO₂ ar NP daļiņu sadalījumu uz virsmas [104]. Ir vērts pieminēt, ka šajos un citos darbos pievienojot oglekļa NP pie TiO₂ daļiņām vai nanocaurulēm netika novērota kristāliskās struktūras izmaiņas neatkarīgi no iegūšanas veida un TiO₂ veida kā tas ir redzams, piemēram, [103; 105; 106; 107].

Būtu arī nepareizi aizmirst iespējamu defektu ieviešanu, kas var tikt realizēts karsējot TiO₂ pārklājumu reducējošā atmosfērā, bet diemžēl literatūras dati ir atšķirīgi, ne tikai ar iegūto kristālisko fāžu sastāvu, bet arī ar piejaukumu sastāvu un daudzumu. Kā piemēram apkopots Lee et al. darbā apstrādājot TiO₂ H₂ atmosfērā iespējams iegūt skābekļa vakances (O_V) un Ti³⁺ izmantojot karsēšanas temperatūru 520°C [26]. Izvēlētai karsēšanas temperatūrai var būt liela nozīme pārklājuma aktivitātē.

1.4.4. Kopsavilkums literatūras apskatam

Apkopojot apskatīto literatūru un iespējamās attīstības virzienus redzam sekojošo. Titāna dioksīds ir sintezējams ar dažādām metodēm, tam ir plašs pielietojumu klāsts, tai skaitā kā fotokatalizators.

Literatūrā atrodamas dažāda veida morfoloģijas un ģeometrijas, lai samazinātu iespējamo iekļūšanu vidē un saglabātu lielu aktīvo virsmu nepieciešams pārklājums ar nanostrukturētu virsmu. Pašorganizētu nanostrukturētu iegūšanai primāri ir nepieciešams metālisks Ti, kura resursi pēc prognozēm tuvākos gadsimtos netiks izsmelti. Šo pārklājumu iegūšanai iespējams izmantot mērogojamu elektroķīmiskās anodēšanas metodi, bet liela daļa iegūstamo pārklājumu balstās uz bīstamu un koroziņu savienojumu izmantošanu, tādu kā HF, un ilgu anodēšanas laiku.

Anodēšanas process ļauj iegūt pašorganizētu TiO₂ nanocaurulīšu pārklājumus. Literatūrā aprakstīta TiO₂ pārklājumu veidošanās un raksturīpašību sasaiste ar sintēzes parametriem, tādiem kā anodēšanas spriegums, elektrolīts, F⁻ jonu koncentrācija elektrolītā, sintēzes un karsēšanas temperatūra. No otras puses nav pētīta vairāku pakāpju anodēšanas ietekme uz iegūstamajiem pārklājuma parametriem, izmantojot spriegumu ar zemāku vērtību, tādu lai neveidojas anodēšanas pašorientētas nanostrukturās. Tātad literatūrā nav aprakstu (apskatītajā literatūrā nav konstatēti šādi darbi) par daudzpakāpju anodēšanas metodi ar zemā sprieguma pievienošanas ietekmi. Līdz ar to trūkst izpratnes par šo sintēzes parametru ietekmi uz pārklājuma īpašībām. Papildus anodēšanas rezultātā tiek iegūti amorfi pārklājumi, kristalizācijai nepieciešama karsēšana. Bet literatūrā nav viennozīmīgi atzīmēta kristalizēšanās un tālākas fāžu pārejas temperatūra. Vēl jo vairāk, dažādos veidos iegūts TiO₂ uzrāda atšķirīgas fāžu pārejas temperatūras dažādās atmosfērās.

Lai vēl vairāk palielinātu TiO₂ fotokatalītiskās īpašības, iespējams izmantot piejaukumu ievadīšanu vai pievienošanu, kā arī dopēšanu. Līdz ar to jāizvēlas plaši pieejami materiāli/piejaukumi, kas palielinātu fotokatalītisko aktivitāti. Oglekļa materiālu izmantošana fotokatalītisko īpašību uzlabošanai uzrāda atšķirīgus rezultātus, bet ir skaidrs, ka iespējams modificēt pārklājuma īpašības. Neskatoties uz daudziem dopēšanas un piejaukumu ievadīšanas paņēmieniem, cenšoties uzlabot TiO₂ fotokatalītiskās īpašības, literatūrā nav apskatīti *in situ* piejaukumu pievadīšanu anodēšanas laikā. Šāda metode atvieglotu un paātrinātu fotoaktīvu pārklājumu sintēzes procesu.

2. METODISKĀ DAĻA

2.1. Izmantotie materiāli

Šajā darbā tika izmantoti laboratorijā pieejamie materiāli, vielas un reaģenti:

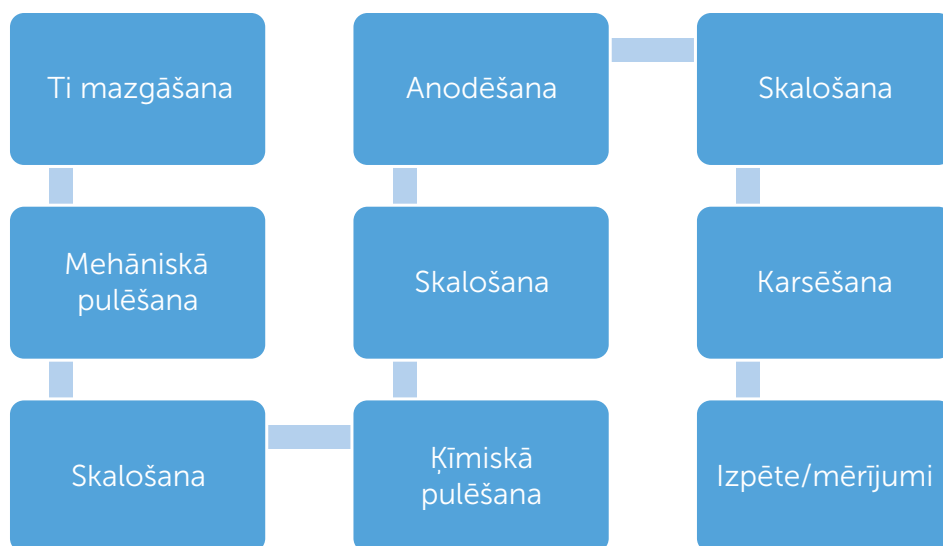
- Ti folija 99.5 % 0,25 mm biezumā (Alfa Aesar), neorganiskā elektrolītā sintezētiem paraugiem,
- Fosforskābe, H_3PO_4 85%(Penta),
- Slāpekļskābe, HNO_3 60% (Enola),
- Titāna folija 99,9%, 0,25 mm (Alfa Aesar), organiskā elektrolītā sintezētiem paraugiem,
- Sērskābe, H_2SO_4 (Penta),
- Nātrija hidroksīds, NaOH analītiski tīrs (StanLab),
- Kālija hidroksīds, KOH analītiski tīrs (Sigma-Aldrich),
- Acetons, $(CH_3)_2CO$, 99 % (Sigma-Aldrich),
- Fluorūdeņražskābe, HF (65%) (Enola),
- Citronskābe, 98%, (Enola),
- Urīnviela (Urea), 95%, (Sigma-Aldrich),
- Grafīts, 99,9% (Sigma-Aldrich),
- Grafēna kvantu punkti – Q – (Sigma-Aldrich),
- Etilēna glikols, $(CH_2OH)_2$ (Sigma-Aldrich),
- Amonija fluorīds, NH_4F , 98%, (Sigma-Aldrich),
- Nātrija fluorīds, 98%, NaF (Enola)
- Volframa trioksīda nanodaļiņas, WO_3 NP (Enola),
- Slāpekļis, N_2 (AGA/Lindegas 99,999%),
- Varigons, Ag/ H_2 attiecībā 95/5 % (AGA/Lindegas 99,995%),
- Oglekļa dioksīds, CO_2 (AGA/Lindegas 96%),
- Pulēšanas pasta, Cr_2O_3 , daļiņu izmērs <400nm.

Visām nepieciešamajām aktivitātēm un sintezēm tika izmantots LU CFI pieejamais infrastruktūras aprīkojums:

- svāri, ABT 220, KERN
- pulētājs, High Performance Rotary Tool
- Dejonizēts ūdens (DI) dejonizēts ar Crystal 7 (SIA Adrona), ūdens vadītspēja $0,055 \mu S \cdot cm^{-1}$.
- ultraskaņas ģenerators/sonotrods, UP200St, Hielscher Ultrasonics
- krāsnis SNOL (mufelkrāsns un cauruļkrāsns) ar PID temperatūras kontrolieri
- Barošanas bloks Agilent Technologies N5772A System DC Power Supply.

Pamatnes sagatavošana

Paraugu sagatavošana sākas ar pamatnes (titāna plāksne) izgriešanu no Ti folijas. Vidējais pamatnes izmērs $1,5 \text{ cm}^2$, nodrošinot aktīvo ģeometrisko virsmas laukumu 1 cm^2 . Tad pamatnes



12. attēls. Neorganiskā elektrolītā anodētu paraugu sagatavošanas procesa blokshēma

virsmā tiek tīrīta no atmosfēras radītā oksīda un cietiem piemaisījumiem. Darba ietvaros varam izdalīt 3 kategorijas paraugu tīrīšanai, atkarībā no anodēšanas elektrolīta:

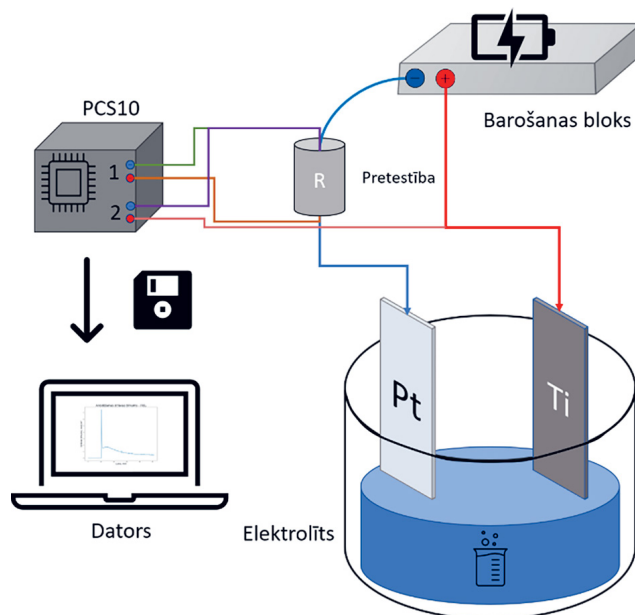
1. Mehāniskā tīrīšana neorganiskā elektrolīta paraugiem
2. Pilna tīrīšana (mehāniska + ķīmiska) neorganiska elektrolīta paraugiem
3. Divkārtējā anodēšana organiskā elektrolītā iegūtiem paraugiem

Neorganiska elektrolīta paraugiem tika lietotas 1. un 2. kategorija. Abos gadījumos paraugu pulēšana tika veikta, izmantojot abrazīvu pastu, šajā gadījumā hroma oksīda pastu, un pulētāju. Savukārt 2. gadījumā ķīmiskā pulēšana veikta ar buferoksīda kodinātāja šķīdumu ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) tilpuma attiecībās 1:1:4, tālāk apzīmētu kā BOE. Ievietojot Ti BOE tiek kodināta virsmā, tai skaitā noņemts iespējamais atlikušais oksīda slānis un citi virsmas piesārņotāji.

Pēc pulēšanas paraugu sagataves tika skalotas DI ūdenī un mazgātas ultraskaņas vannā ar acetonu, lai atbrīvotos no virsmas tīrīšanas pārpalikumiem. Parauga sagatave tika žāvēta un ievietota elektrolītā, kam seko anodēšana. Paraugu gatavošanas shēma neorganiskā elektrolītā un divpakāpju anodēšanas izpētē redzama 12. attēlā.

2.2. Elektroķīmiskā anodēšana

Darba ietvaros tika sintezēti paraugi ar dažādiem elektrolītu sastāviem, galvenokārt tos var iedalīt divās kategorijās. Pirmā tipa, neorganiski elektrolīti, kur par pamatu tiek lietots dejonizēts ūdens ar skābi un nepieciešamo fluora jonu koncentrāciju, aprēķināts un iesvērts vajadzīgais vielu daudzums, tad sajaukts elektrolīts. Darba pirmajā daļā (3.2 nodaļā aprakstītie rezultāti) ir veikti šāda tipa elektrolītā, mainot skābes, fluora daudzumu, anodēšanas parametrus. NaF tiek izmantots kā fluora jonu avots.



13. attēls. Anodēšanas eksperimentālās iekārtas shematiskais attēlojums

Fluora jonu daudzums tiek aprēķināts, ņemot vērā izvēlēto koncentrāciju attiecībā pret visu elektrolīta sastāvu. Kā arī nepieciešamais pH līmenis tiek iegūts ar NaOH pievienošanu, kas arī jāņem vērā pie koncentrācijas aprēķina. Fluora jonu koncentrāciju aprēķina pēc formulas (36), kas apraksta tieši neorganiskā elektrolīta koncentrāciju.

$$F_{\text{wt}\%} = \frac{0,45m_{\text{NaF}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} + m_{\text{NaF}} + m_{\text{Sk}} + m_{\text{NaOH}}, \quad (36)$$

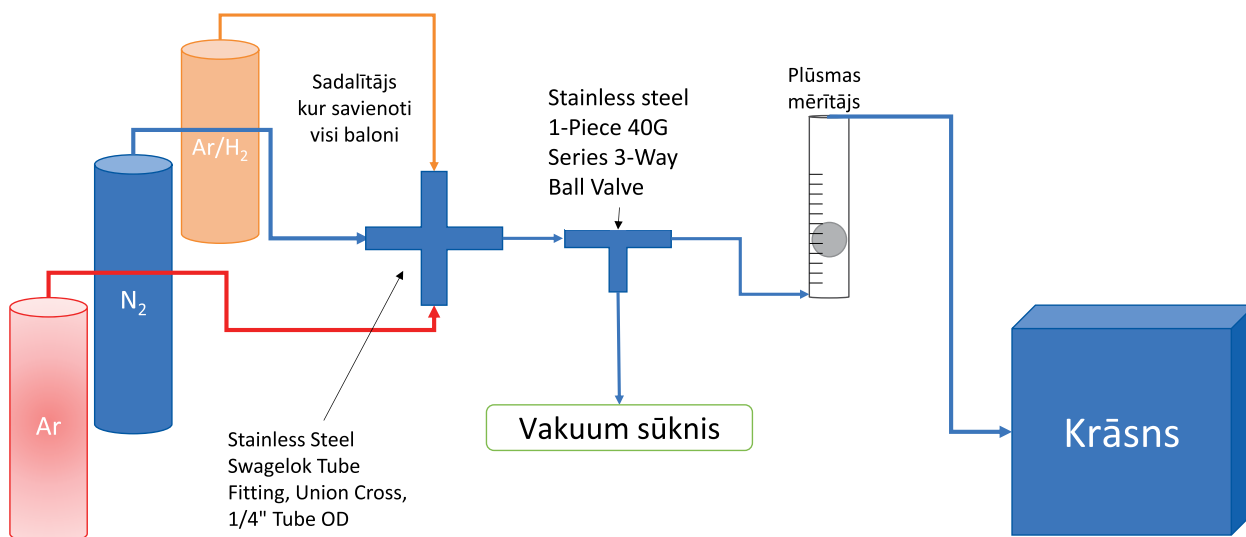
kur $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – izmantotā ūdens masa, m_{Sk} – izmantotās skābes masa, m_{NaOH} – NaOH masa, m_{NaF} – NaF masa.

Otrā tipa, organiski elektrolīti, EG bāzes elektrolīti ar izvēlētu ūdens un fluora jonu daudzumu. Darba otrajā daļā (3.3. nodaļā aprakstītie rezultāti) ir veikti šāda tipa elektrolītā, apskatot anodēšanas parametru ietekmi, bet ar lielāku fokusu uz pārklājumiem izmantojot izstrādāto *in situ* anodēšanu ar piejaukumiem. Amonija fluorīds tiek izmantots kā fluora jonu avotu. Organiskam elektrolītam $F_{\text{wt}\%}$ tiek rēķināts līdzīgi, bet izmantojot atbilstošās komponentes NH_4F , EG, H_2O .

Anodēšanas eksperimentālā shēma ir redzama 13. attēlā. Sagatavotā Ti pamatne ir darba elektrods, anods, platīns tiek lietots kā atbalsta pretelektrods, katods, spriegumu nodrošina barošanas bloks.

Paraugu kristāliskās struktūras iegūšana

Iegūtie paraugi/pārklājumi pēc anodēšanas ir rentgenamorfī, līdz ar to nepieciešama to kristalizācija fotokatalītisko īpašību uzlabošanai. Kā aprakstīts nodaļā par polimorfām fāzēm un kristālisko struktūru, TiO_2 iespējams iegūt A, R vai B fāzes, 2. attēls, atkarībā no karsēšanas atmosfēras un temperatūras. Ir vērts atzīmēt, ka B fāze nav plaši iegūta NT formā, vēl jo vairāk, neorganiskā elektrolītā iegūtos anodiskos pārklājumos tā nav iegūta. Paraugi tika karsēti trīs dažādās atmosfērās: gaisā,



14. attēls. Paraugu karsēšanas eksperimentālās iekārtas shematisks attēlojums

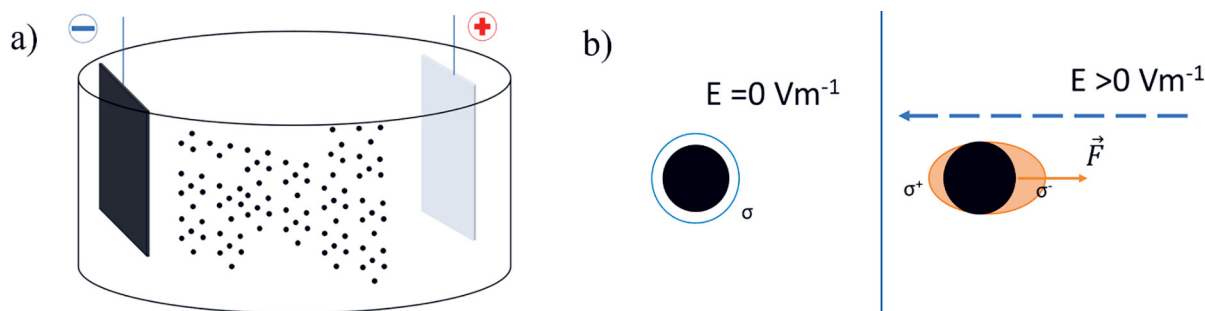
slāpekļi un varigonā. Karsēšana tika nodrošināta 2 krāsnīs, parastā mufelī-tipa krāsnī (gaisā) un cauruļ-tipa krāsnī (lai nodrošinātu izvēlētu atmosfēru), karsēšanas eksperimentālā iekārta redzama 14. attēlā.

2.3. Kompozīta veidošana – *in situ* piejaukumu ievadišana

Kā apskatīts 1.4. nodaļā, TiO_2 spēj ģenerēt aktīvus lādiņnesējus augstas enerģijas fotonu ietekmē, UV diapazonā, bet, kā redzējam 2. attēlā, šiem lādiņiem ir ātra rekombinācija [15; 35; 108]. Papildus materiāla ir relatīvi plaša aizliegtā zona [63; 109], kas noved pie relatīvi zemas efektivitātes. To iespējams uzlabot mainot dažādus materiāla parametrus, vai ievadot piejaukumus. Piejaukumu ievadišanas gadījumā, piejaukumu materiālam jābūt plaši pieejamam/vienkārši sintezējamam, lai saglabātu iespējami zemas materiāla ieviešanas izmaksas, un būtu iespējams nodrošināt izturīgas un ilgtspējīgas piegādes ķēdes, tātad Eiropas Savienības materiālu neatkarību. Neskatoties uz pieejamo literatūru, kas primāri fokusējas uz TiO_2 NP mijiedarbību ar QD, TiO_2 NT-GQD kompozītpārklājumi ir maz pētīti. Lai plaši izmantotu TiO_2 kā katalizatoru, būs nepieciešama sintēzes vienkāršība, piemēram, iestrādāt GQD pievienošanu anodēšanas procesā.

Darba ietvaros tika skatīti dažādi piejaukuma materiālu daļiņu veidi. Viens no klasiskiem piejaukumu pievienošanas metodēm ir elektroforēze (EPD), kas balstās uz daļiņu virsmas lādiņu mijiedarbību ar ārējo elektrisko lauku. Literatūrā ir apskatīti dažādi EPD un daļiņu uzvedības veidi gan vidēs, gan tās ietekme uz daļiņu uzklāšanu, piemēram, temperatūras ietekmi uz koloidālu šķīdumu ir apskatījuši Mezulis et al. [110].

Klasiskas EPD shematisks attēlojums redzams 15. attēlā a), kur divi elektrodi ievietoti daļiņu suspensijā un tiem pievadīts izvēlēts spriegums, kas ir atkarīgs no daļiņu un elektrolīta veida. Tas ir



15. attēls. a) Elektroforēzes eksperimentālās iekārtas shematisks attēlojums; b) daļiņas uzvedība elektrolītā, kur pie $E = 0 \text{ Vm}^{-1}$ virsmas lādiņa blīvums ir līdzsvara stāvoklī, savukārt ārējā elektriskā laukā notiek polarizācija un lādiņu blīvuma nobīde, kas nodrošina kustīgumu

nepieciešams, jo EPD darbības pamatā ir daļiņas virsmas lādiņa esamība un mijiedarbība ar vides lādiņu. Ārējā elektriskā laukā izveidojas nelīdzsvarots virsmas lādiņa sadalījums, tas polarizējas, kas nodrošina elektroforētiskā spēka veidošanos, kā tas ir redzams 15. attēla b), to var nomērīt novērtējot zeta potenciālu un aprēķināt elektroforētisko kustīgumu.

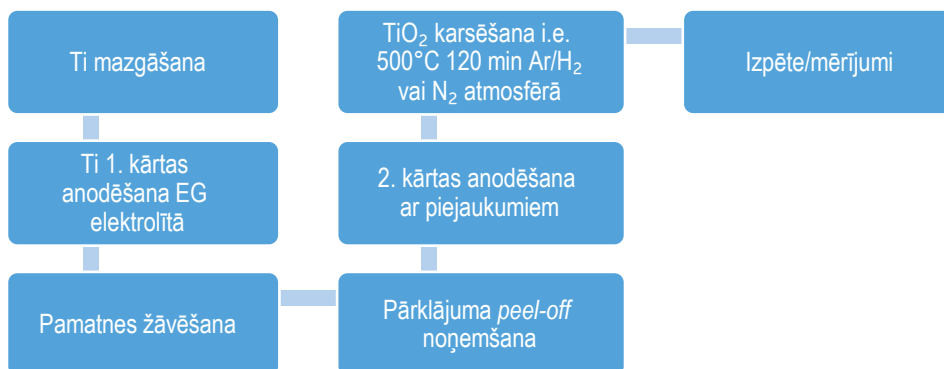
Līdz ar to varam iedomāties piejaukumu ievadišanu apvienojot anodēšanu ar EPD, tātad iegūt *in situ* piejaukumu ievadišanu. Tad šo metodi var salīdzināt ar klasisku EPD, lai noskaidrotu vai tā nodrošina fotokatalītisko īpašību pieaugumu. Šī darba ietvaros metodes validācija tiek sākota ar WO_3 , turpinās ar paša sintezētu dažāda tipa oglekļa daļiņu un komerciālu QD pievienošanu. Sintezētie materiāli iekļauj: atslāņotu daudzslāņu grafēnu (G), hidrotermāli apstrādātu G (H), mikroviļņos iegūtas oglekļa nanodaļiņas (CQD) un organiskā elektrolītā pievienotas ar slāpekli dopēts atslāņots grafēns (NC). Sintezēto daļiņu ietekme uz TiO_2 tiek salīdzināta ar komerciālām daļiņām: grafēna kvantu punkti ar zilu luminiscenci un zaļu luminiscenci (Q) neorganiskā elektrolītā un Pt dopēta aktivēta ogle (CP) organiskā elektrolītā.

Neorganiskā elektrolītā anodētu paraugu iegūšana ar oglekļa daļiņu piejaukumiem

TiO_2 anodēšanas tika veikta neorganiskā elektrolītā ar H_3PO_4 skābes piejaukumu. Pārklājumi iegūti divkārtējā anodēšanā, kur pirmajā solī tika pievadīts 25V uz 25 minūtēm, pārklājums sonificēts virsējās kārtas noņemšanai, tad anodēšana atkārtota otrajā solī pievadot 25V uz 90 minūtēm, kur elektrolīts saturēja piejaukumu daļiņas dažādās koncentrācijās, no 0 līdz 4 mg ar disperģētām daļiņām. Sintēze un rezultāti aprakstīti Knoks et al. darbā [111].

Organiskā elektrolītā anodētu paraugu iegūšana ar oglekļa daļiņu piejaukumiem

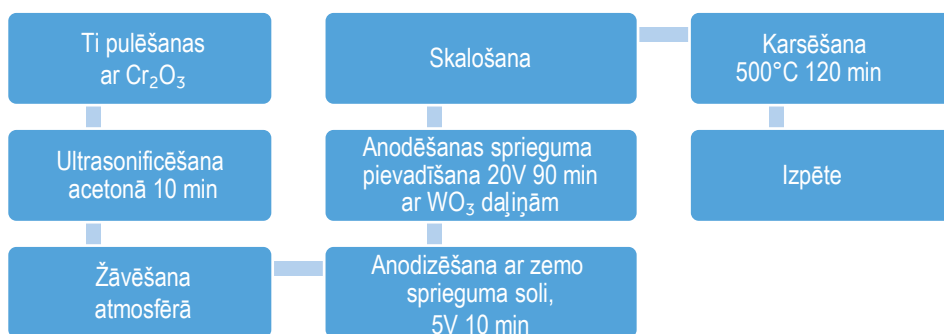
Organiskā elektrolītā iegūto pārklājumu anodēšana tika veikta divās kārtās, ar pirmās kārtas noņemšanu, kā tas ir aprakstīts iepriekš, shematisks sintēzes attēlojums ir redzams 16. attēlā. Anodēšanas shēma ir analoga organiskā elektrolītā anodētu paraugu iegūšanai aizvietojo elektrolītu. Papildus, ņemot vērā iegūto pārklājuma biezumu, pamatnes sagatavošana ir optimizēta un aizvietota ar divkārtēju anodēšanu, jo pirmās kārtas anodēts pārklājums atbrīvo nepieciešamību pēc papildus virsmas sagatavošanas. Paraugu sintēze un rezultāti aprakstīti Knoks et al. darbā [112].



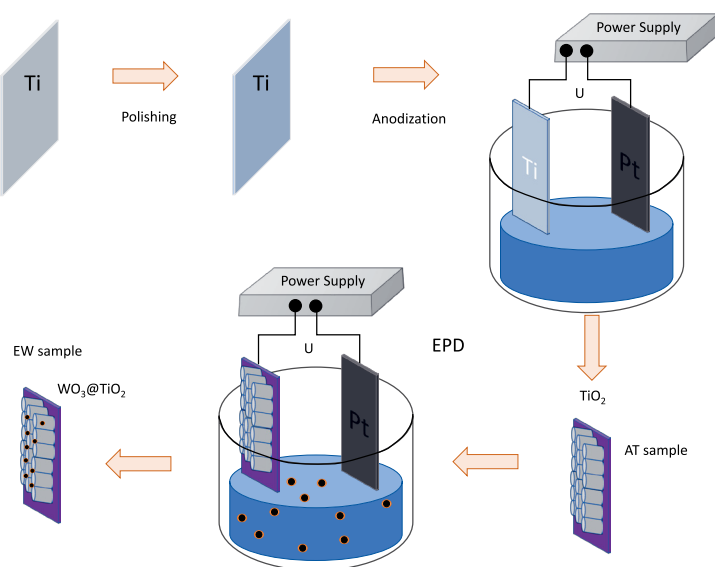
16. attēls. Neorganiskā elektrolītā iegūtu paraugu sintēzes apraksta blokshēma

WO₃ saturošu paraugu sagatavošana

TiO₂ NT pārklājums tika sintezēts jau aprakstītā procesā, anodējot Ti foliju neorganiskā elektrolītā ar H₃PO₄ un NaF. Neorganiskā elektrolītā iegūtu paraugu sintēze tika veikta kā redzams 17. attēlā, tādējādi iegūstot AT paraugus, vizuāli shematisks attēlojums redzams arī 18. attēlā. Kā minēts 17. attēlā, kristālisku TiO₂ paraugu iegūšanai paraugi tika karsēti 500°C 120 minūtes ar karsēšanas ātrumu 5°C/min un dabisku dzesēšanu.



17. attēls. Sintēzes blokshēma neorganiskā elektrolītā iegūtu pārklājumu ar in situ WO₃ ievadišanu



18. attēls. TiO₂:WO₃ paraugu sintēzes shematisks attēlojums: Ar Ti pamatnes sagatavošanu un EPD WO₃ uzklāšanu. Attēls adaptēts no Knoks et al. darba [113]

Lai salīdzinātu *in situ* daļiņu pievienošanas ietekmi ar standarta EPD, WO₃ uzklāšana tika veikta Ti paraugu anodēšana, kā minēts iepriekš 17. attēlā, un sekojoša WO₃ uzklāšana. EPD elektrolīts sastāvēja no izopropanola un HCl ar tilpumu attiecību 150:1 WO₃ daļiņas tika iejauktas un sonificētas līdz homogēnas suspensijas iegūšanai. EPD procesā TiO₂ pamatne tika ievietota elektrolītā, Pt tika izmantots kā pretelektrods un pievadīts nemainīgs spriegums izvēlētu laiku. Anodētu paraugu iegūšanas un EPD pārklāšanas shēma redzama 18. attēlā, šajā gadījumā izvēlamies 3 paraugu veidus: AW – WO₃ pievienošana ar izstrādāto *in situ* pievadīšanas metodi apvienojot anodēšanas un EPD procesus, EW – anodēts TiO₂ ar uzklātu WO₃ caur klasisku EPD metodi, AT – tikai anodēts TiO₂. Šo paraugu sintēze un rezultāti aprakstīti Knoks et al. darbā [113].

Ir vērts atzīmēt, ka WO₃ pievienošanas ietekme tika arī apskatīta organiskā elektrolītā, bet netiek pievienota šim darbam. Kopumā tika iegūti līdzīgi rezultāti kā neorganiskā elektrolītā.

2.4. Mērījumu metodika

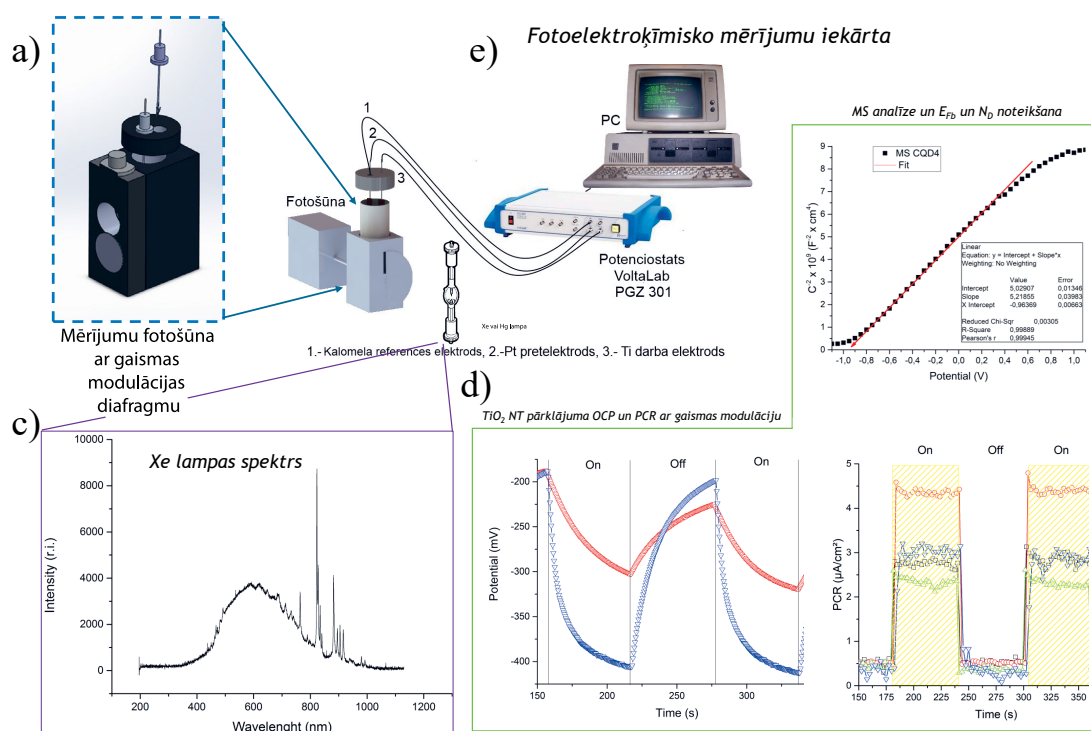
Morfoloģijas aprakstam tiek izmantoti SEM attēli, anodēšanas procesa netiešai sekošanai tiek izmantotas anodēšanas strāvas laika izvērse. Šo izvērsi lieto kā pastarpinātu morfoloģijas kvalitātes novērtējuma metodi. SEM attēli iegūti ar dažādām iekārtām, daļu raksturojošo attēlu iegūšanu ir veicis Autors izmantojot PhenomPro, bet augstas kvalitātes un detalizācijas attēlu iegūvi veikuši LU CFI kolēģi⁴. Abos gadījumos attēlu iegūšanai paraugi tiek novietoti uz SEM parauga turētāja sēnītes, dots laiks līdzsvara stāvokļa iegūšanai, t. i., adhezīvās lentas relaksācijai un gāzu desorbcijai, kam seko paraugu ievietošana iekārtā un attēlu iegūšana. Kristāliskās struktūras izpēte ir neatņemama parauga raksturošanas daļa, darba ietvaros tika apskatīta sintēzes parametru ietekme uz fotoelektroķīmiskām īpašībām, kuru nepārprotami ietekmējošs faktors ir arī kristāliskā struktūra un fāžu sastāvs, t. i., konkrētā TiO₂ fāze un/vai fāžu maisījums. Kristāliskās struktūras izpēte primāri tiek veikta ar divām metodēm: Rentgenstaru difrakciju (XRD), Ramana izkliedes spektroskopiju. Citi strukturālie mērījumi ir veikti mazākā apmērā un netiek pieminēti vai detalizēti aprakstīti. Katrai no trim biežāk sastopamajām polimorfām fāzēm ir atšķirīga kristāliskā struktūra, līdz ar to specifiski Raman izkliedes spektri, t. i., modu novietojums, kā arī rentgenogrammas, t. i., Bregu pīķu maksimumi pie zināmiem 2θ leņķiem, kas atbilst fāzes kristālisko plakņu orientācijai. Detalizēts apskats sekos nodaļā 2.4.2. Kristāliskās struktūras izpēte. Fotokatalītiskās aktivitātes izpēte un parametru apskats sekos nodaļā 2.4.1. Elektroķīmisko īpašību noteikšana, kas iekļauj parametru kā OCP, PCR, MS, N_D, E_{Fb} u. c. iegūšanas aprakstu, tai skaitā optiskās absorbcijas malas noteikšanu.

⁴ Īpaša pateicība tiek izteikta Līgai Ignatānei un Krišjānim Šmitam par SEM attēliem un morfoloģijas analīzi, kas veikti izvēlētām paraugu sērijām.

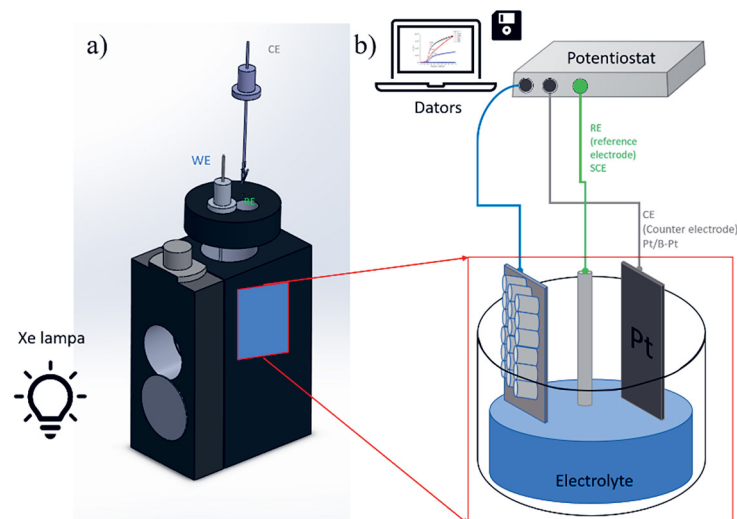
2.4.1. Elektroķīmisko īpašību noteikšana

Fotoelektroķīmisko īpašību izpētei un mērījumiem tiek izmantota 3 elektrodu šūna, kur darba elektrod ir paraugs, atbalsta elektrod ir melnināts platīns un kā references elektrod tiek lietots kalomela(Cl^- 4M)| $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}(\text{l})|\text{Pt}$ elektrod (SCE). Fotoaktivitāte un fotoelektroķīmiskās īpašības tika pētītas, izmantojot potenciostatus Radiolab analytica VoltaLab – PGZ 301 un Metrohm Autolab PGSTAT302N. Fotoelektroķīmisko īpašību izpētes eksperimentālās iekārta un mērījumu shēma redzama 19. attēlā, kur a) redzams fotošūna ar gaismas modulācijas iespēju, kur izmanto trīs elektrodu shēmu. 19. attēla b) visa eksperimentālā iekārta ar gaismas avotu, datu savācēju un potenciostat. 19. attēla c) ir redzams izmantotās lampas spektrs, šajā darbā visu paraugu parametru noteikšanai tika lietota tieši Xe lampa, 150 W lampa (Hamamatsu). 19. attēla d) OCP, PCR un MS mērījumu rezultātu piemērs ar gaismas modulāciju laikā.

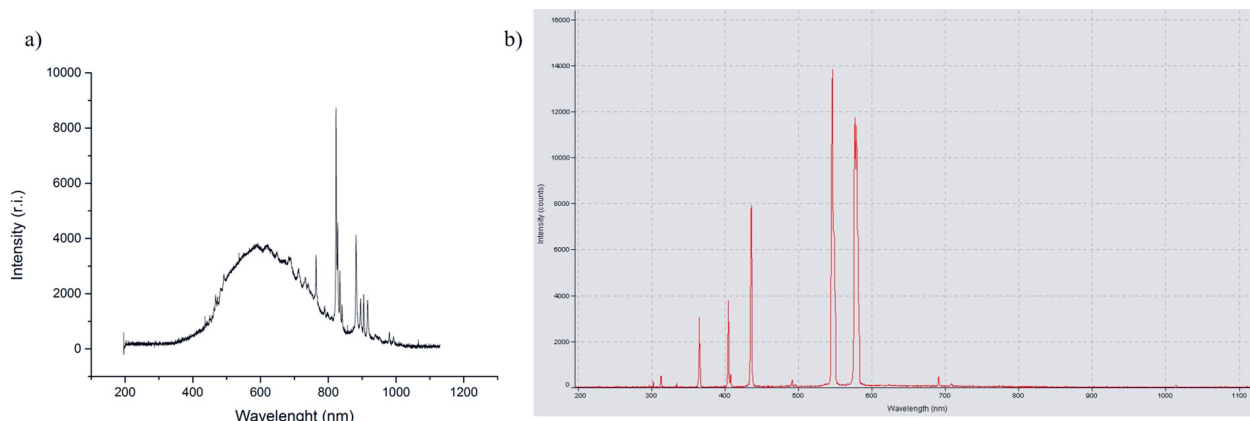
Mērījumu veikšanai tika izmantots 1 M NaOH un 1 M KOH šķīdumi. Uzreiz pēc izgatavošanas tie tika izpūsti ar slāpekli vai argonu. Inertas gāzes izpūšana nepieciešama, lai atbrīvotos no šķīdumā izšķīdušā skābekļa. Skābekļa joni var darboties kā ģenerēto lādiņnesēju ķērājcentri, kas attiecīgi samazina nosakāmo PCR un OCP. Visi mērījumos iegūstamie potenciāli ir attiecībā pret SCE. Izmantojot gaismas modulāciju iespējams nomērīt OCP un PCR vērtību kinētiku un maksimālās iegūstamās vērtības. Salīdzinot iegūšanas un apstrādes ietekmi uz šīm vērtībām tiek novērtēta parauga aktivitāte. Iegūstamās OCP un PCR vērtības ir pastarpināts ierosināto fotolādiņnesēju novērtēšanas veids, kas ļauj nomērīt tos lādiņnesējus kam ir pietiekams dzīves laiks, un kuri ir aizvadīti no materiāla tilpuma līdz elektrodiem.



19. attēls. Elektroķīmisko īpašību pētījuma eksperimentālā iekārta. a) mērījumu šūna jeb fotošūna; b) visas eksperimentālās iekārtas kopskats: fotošūna, gaismas avots, potenciostats Voltalab/Autolab. c) gaismas avots, piemēram Xe lampas spektrs; d) iegūstamie fotoelektroķīmiskie mērījumi/ iegūstamo datu reprezentācija



20. attēls. Shematisks attēlojums a) Eksperimentālā šūna fotokatalītisko īpašību noteikšanai ar gaismas modulācijas aizvaru, šūnā izmantots kvarca stikls; b) 3 elektrodu shēma un mērījumu veikšanas iekārta



21. attēls. Eksperimentāli noteikti gaismas avotu spektri a) Ksenona lampa spektrs; b) Dzīvsudraba lampa spektrs

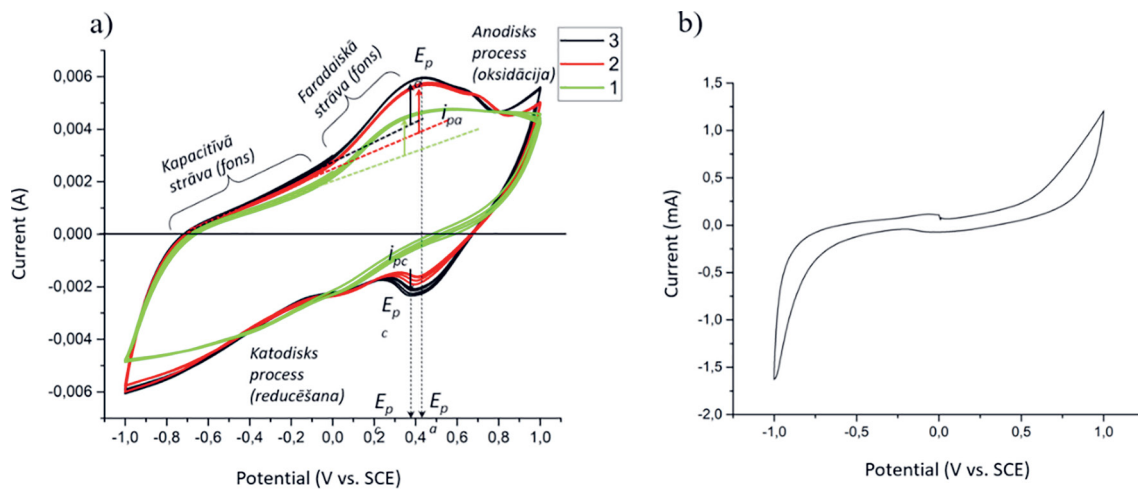
Mērījumiem tika izmantota minētā trīs elektrodu shēma, kur WE tiek apstarots ar gaismas avotu. Šūnā iespējams nodrošināt iestatītu tumsas un gaismas ciklu periodu no 0 līdz 99 sekundēm. Gaismas modulācija tika nodrošināta ar pašu izveidotu šūnu ar automātisku aizvara mehānismu, šūna palielinājumā redzama 20. attēlā. OCP un PCR mērījumu laikā apgaismojumu nodrošināja augstspiediena ksenona lampa, 10 mW/cm^2 , tās spektrs redzams 21. attēlā. Lampa jaudas novērtējums no ražotāja ir 150W ar nogrieztu UV spektra daļu, tā ir B tipa lampa. Rezultātā tiek iegūts grafiks redzams 19. attēlā d), pirmie divi grafiki, vai 23. attēlā b), kur apgaismojot paraugu tajā sāk ģenerēties lādiņnesēji, līdz ar to mainās strāvas un sprieguma vērtības. Izslēdzot apgaismojumu šīs vērtības sāk samazināties. Līdz ar to tiek iegūts sprieguma vai strāvas vērtību izmaiņas laikā.

Dažā fotokatalītiskās aktivitātes eksperimentos tika lietotas divas lampas, ksenona un dzīvsudraba tvaiku lampas, kuru spektri attiecīgi ir redzami 21. attēlos a) un b). Xe lampa tika lietota standarta parametru un aktivitātes mērījumos, t. i., OCP, PCR, MB, MS, savukārt Hg lampa tika

lietota CO₂ sadalīšanas eksperimentos, lai palielinātu tā sadalīšanas varbūtību. CO₂ sadalīšanas gāzu analīze veikta ar Furjē Transformācijas Infrasarkanā spektroskopiju (FTIR), Bruker, Vertex 80v, spektrālais diapazons 10 000 cm⁻¹–10 cm⁻¹, spektrālā izšķirtspēja < 0.1 cm⁻¹) un masspektrometru (RGA100 MS, Stanford Research Systems).

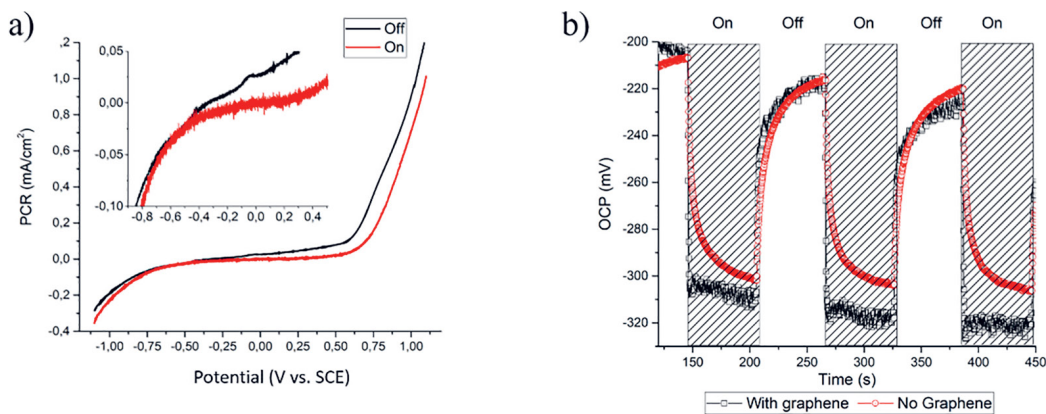
OCP un PCR mērīšanas metodes ietvaros tiek uzņemtas cikliskās izvērse un lineārās izvērse voltammogramas noteiktā potenciālu diapazonā (linear sweeping voltammetry – LSV un cyclic voltammetry – CV), tas izpaužas kā pievadīts potenciāls un mērīta darba elektroda strāva, klasiskā PV gadījumā tā būtu voltampēru raksturlīkne (*I*–*V*). Potenciāls tiek mainīts ar izvēlētu soli, līdz ar to tiek veikta strāvas mērīšana ar izvērsi⁵. Atkarībā no šī ātruma un reakcijas, kas notiek uz paraugam virsmas t.i. lādiņu apmaiņa starp materiālu un vidi, kā arī ģenerēto lādiņnesēju atdalīšanu var parādīties lielāka lādiņu pārnese/strāva. Tas izpaužas kā pīķis jeb strāvas straujš pieaugums, *E*_{pa} un *i*_{pc}, 22. attēlā a) ir redzams cikliskas voltammogramas piemērs ar oksidēšanās un reducēšanās pīķiem, kas rodas virsmas reakciju rezultātā, attēlā b) redzams eksperimentāls piemērs paraugam apstarotam ar gaismu, uz virsmas nenotiek izteiktas reakcijas, tātad virsma netiek mainīta, kā arī netiek sadalītas uz virsmas adsorbētās molekulas.

Kā redzam 22. attēlā veicot ciklisku mērījumu, iespējams iegūt ne tikai informāciju par konkrētu red-oks reakciju uz elektroda un salīdzināt elektrodus (un reakcijas), bet arī konkrētu potenciālu pie kura tas notiek, un iespējamus procesus. Pielāgojot mērīšanas metodiku un skenēšanas ātrumus iespējams noteikt arī reakciju kinētiku.



22. attēls. Cikliskas voltampēru raksturlīknes, jeb *I*–*V* eksperimentāls piemērs sintezētajam TiO₂ NT pārklājumam. a) ciklisks mērījums ar atzīmētiem raksturīgiem procesiem :oksidācija, reducēšana, kapacitīvām un faradeiskām strāvām; b) viens cikls bez izteiktām red-oks strāvām

⁵ Literatūrā to sauc par sweeping step vai sweeping speed, kas norāda ar kādu potenciāla izmaiņas ātrums tiek piemērots, t. i., ar kādu izvērsi tiek mērīts.



23. attēls. PCR un OCP eksperimentāls raksturlīkņu piemērs sintezētajam TiO₂ NT pārklājumam, a) I-V raksturlīkne gaismā (sarkana) un tumsā (melna); b) OCP impulsa reakcijas līknes atkarībā no apgaismojuma modulācijas laikā

Lai noteiktu ģenerētos lādiņnesējus iespējamas divas pieejas, t. i., kā var noteikt OCP un PCR vērtības. Pirmkārt, veikt I-V raksturlīknes mērīšanu ciklu salīdzināšanu gaismā un tumsā, 23. attēla a), vai veikt gaismas modulāciju apstarojot paraugu ar izvēlētu apgaismes periodu, 23. attēla b). Abas metodes ir līdzvērtīgas⁶, bet gaismas modulācija ļauj pētīt arī lādiņnesēju ģenerācijas un rekombinācijas ātrumus, nosakot potenciāla un strāvas izmaiņu ātrumus izvēlētajā periodā. Kā redzējam gaismas modulācijas gadījumā, pie apgaismošanas notiek strauja strāvas un potenciāla izmaiņa, kas ir saistīta ar fotonu ierosinātiem/ģenerētiem lādiņnesējiem. Jāņem vērā, ka uzreiz sākas šo lādiņu rekombinācija. Tas ir no iemesliem kāpēc, piemēram, 23. attēla b) ir vērojams neliels kritums pēc maksimuma sasniegšanas.

Kā OCP, tā arī PCR, sasniedz maksimālās vērtības noteiktā laika periodā, rekombinācijas un līdz ar to arī strāvas un sprieguma samazināšanās notiek ar raksturīgu laiku/ātrumu. Salīdzinot iegūtās maksimālās vērtības šajā laikā, varam kvalitatīvi raksturot parauga aktivitāti.

2.4.1.1. Motes-Šotkija metode

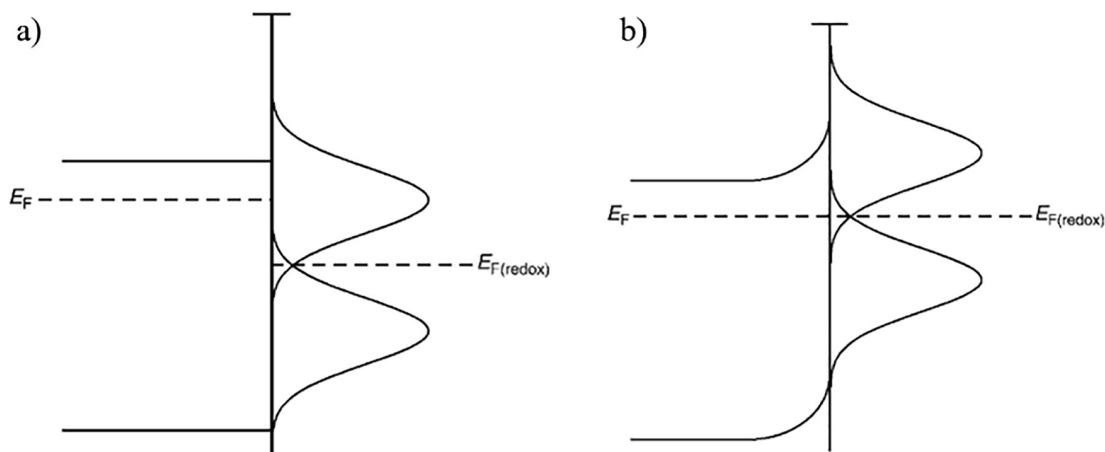
Kā svarīgs materiāla raksturojošs parametrs tiek uzskatīts materiāla E_{Fb} , no kā iespējams atrast arī lādiņnesēju koncentrāciju. Šīs vērtības ir atrodamas veicot MS mērījumus, šie mērījumi tika veikti tumsas apstākļos, tajā pašā šūnā un elektrolītā kā OCP un PCR mērījumi. Varam pieņemt, ka TiO₂ kārtiņa, dubultslānis un Helmholtza slānis⁷ ir plakani kondensatori, tādā gadījumā sistēmu apraksta Motes-Šotkija vienādojums (37) [60; 61].

$$\frac{1}{C_{Sc}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(E_{piev} - E_{Fb} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (37)$$

kur C_{Sc} – ir iegūtā pārklājuma kapacitāte, ϵ – TiO₂ dielektriskā caurlaidība, ϵ_0 – dielektriskā konstante, e – elektrona lādiņš, N_D – lādiņnesēju koncentrācija, E_{piev} – pievadītais potenciāls, E_{Fb} – plakanzonas potenciāls, k_B – Bolcmaņa konstante, T – absolūtā temperatūra.

⁶ Abas metodes ir līdzvērtīgi pieejamas literatūrā un tiek izmantotas katalizatoru, tai skaitā fotokatalizatoru, raksturošanai.

⁷ Detalizēts skaidrojums un shematisks attēls ir redzams tālāk 26. attēlā



24. attēls. Pusvadītāja zonu virsmu un malu izliekšanās, vienkāršots modelis a) red-oks pāra Fermī līmeņu atrašanās vietas; b) Adsorbēta red-oks un pusvadītāja Fermī līmeņu izlīdzināšanās un zonu malu izliekšanās. [114]

Plakanzonas potenciāla noteikšanai tiek atlikts $1/C^2$ pret pievadīto potenciālu, tad, aproksimējot lineāro iegūtā grafika daļu līdz vērtībai $C = 0$, iegūst E_{Fb} , kā tas būs parādīts 27. attēlā⁸. Ievietojot paraugu elektrolītā, pēc līdzsvara iegūšanas, tā Fermī līmenis izlīdzinās ar elektrolīta E_F , kā tas ir parādīts 24. attēlā [114]. Zonu malas tiek izliektas uz augšu, jaunizveidotie dubultslāņi var tikt uzskatīti par plakaniem kondensatoriem, kā minēts iepriekš, kur pilnais slāņu apraksts ir redzams 26. attēlā. Tātad atrodot parauga kapacitāti iespējams noteikt plakanzonas potenciālu. Mērījumi notiek pie izvēlētas frekvences, ar nelielu pievadīta potenciāla amplitūdu starp paraugu, atbalsta un references elektrodiem. Tādējādi no vienādojuma (37) var iegūt vienādojumu (38), tad, pieturoties pie izvēlētas aproksimācijas par dubultslāni un kapacitāti, nomērot paraugam impedanci, iegūst kapacitāti un atliek jau minēto sakarību.

Veicot MS analīzi iespējams iegūt ne tikai plakanzonas potenciālu, bet arī noteikt lādiņu iespiešanās dziļumu un tilpuma lādiņa slāni/iztukšošanās zonu, kā aprakstīts [70], iztukšošanās zonas dziļumu (d_{sc}) iespējams atrast no vienādojuma (38), kur istabas temperatūrā ir 25 mV, E_{piev} ir pievadītais virspotenciāls, pārējās konstantes ir definētas konstanšu sarakstā.

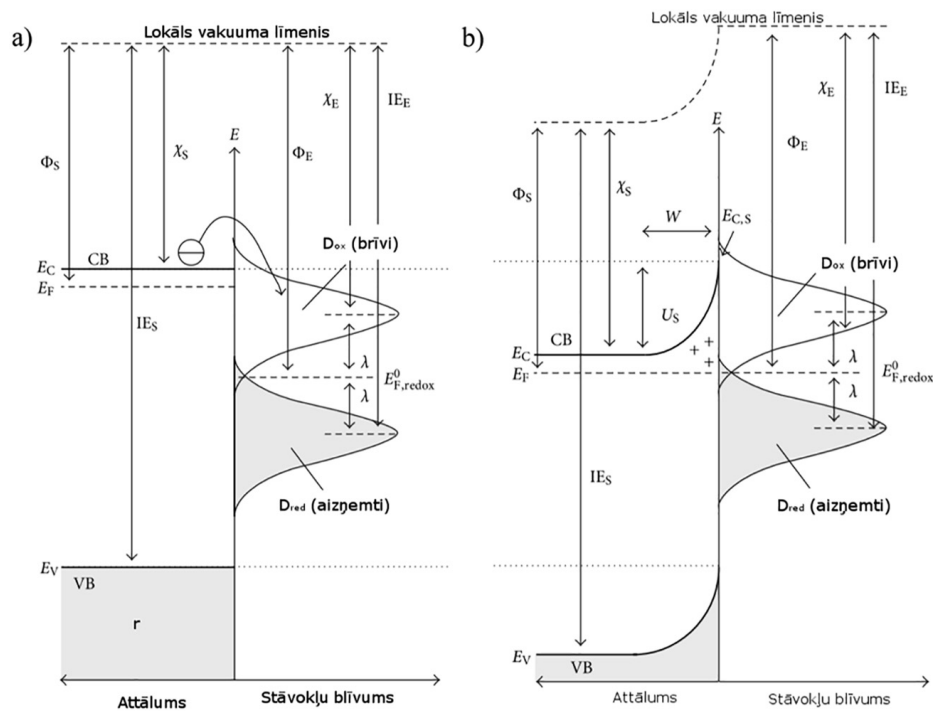
$$d_{sc} = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{e N_D} \right)^{1/2} \left(E_{piev} - E_{Fb} - \frac{k_B T}{e} \right)^{1/2} \quad (38)$$

Zinot šīs vērtības iespējams noteikt arī lādiņnesēju koncentrāciju N_D , kas ir izsakāma kā

$$N_D = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e S^2 k_{sl}} \quad (39)$$

Kur tiek izmantotas tās pašas konstantes kā vienādojumā (37) ar papildinājumu k_{sl} – no aproksimācijas iegūts lineārās daļas slīpuma koeficients un S parauga pārklājuma ģeometriskais laukums.

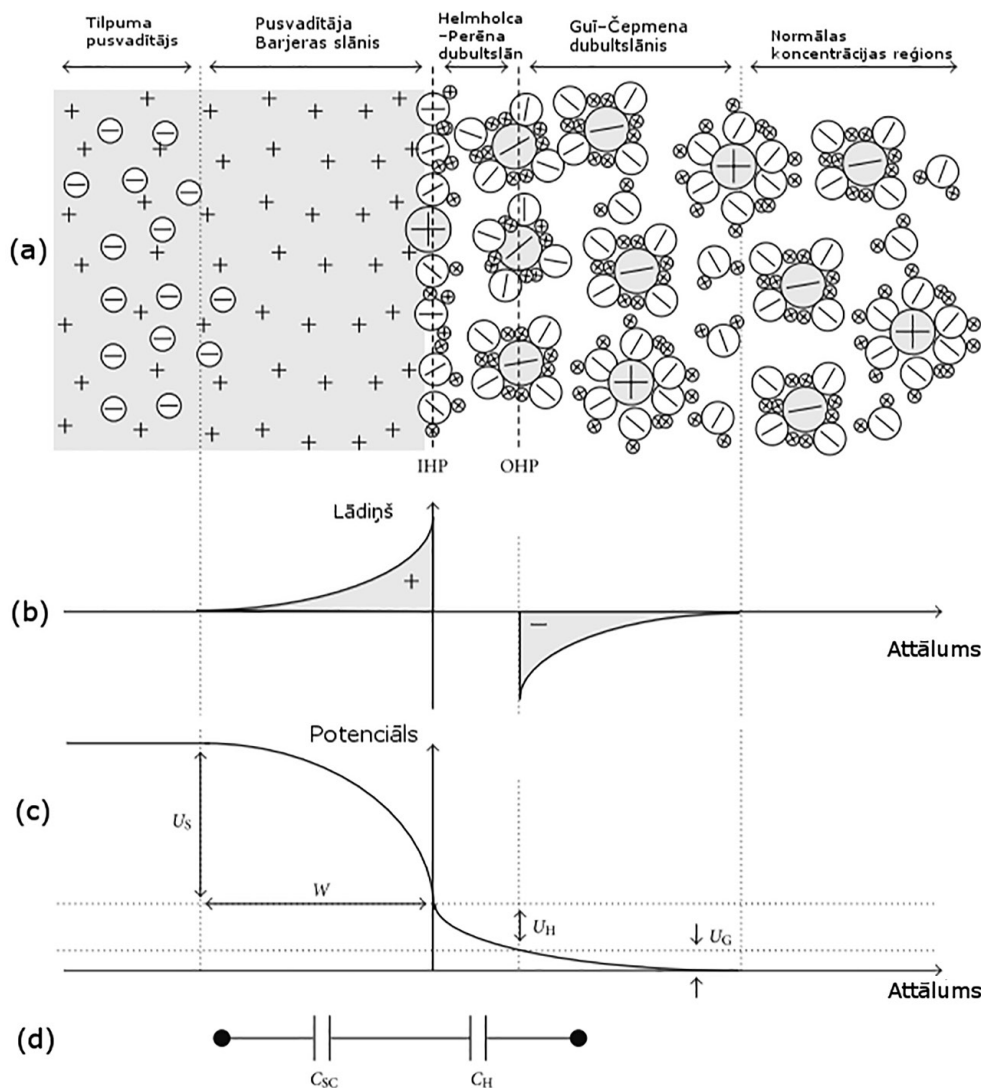
⁸ Eksperimentāls piemērs, detalizēts skaidrojums mērījumam sekos tālāk.



25. attēls. n- tipa pusvadītāja zonu shēmas ar lielāku detalizāciju. a) Pusvadītājs pirms lādiņu pārnese starp adsorbēto red-oks molekulu un pusvadītāju; b) Pusvadītājs ievietots elektrolītā, novērojama zonu izliekšanās pēc lādiņu pārnese. D_{red} un D_{ox} reducētu un oksidētu komponentu stāvokļu blīvums, Φ izejas darbs, χ elektronu afinitāte, IE jonizācijas enerģija. Attēls adaptēts no [115]

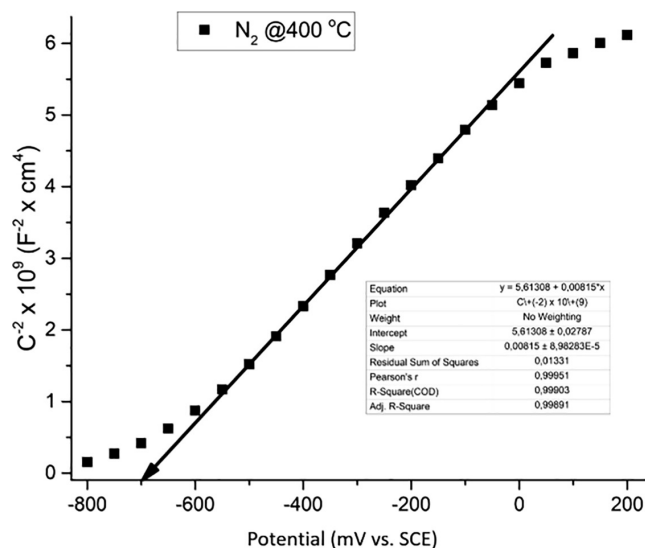
Atceroties, ka ievietojot tīru pusvadītāju elektrolītā notiek lādiņnesēju migrācija no vides pusvadītājā un no pusvadītāja uz elektrolītu, apraksts jau ir minēts nodaļā Fotokatalītiskā aktivitāte un vispārīgi parādīti 4. un 24. attēlos, bet iepriekš neesam to saistījuši ar plakanzonas potenciālu un virsmas efektiem. Tā piemēram, tīra pusvadītāja zonu shēma ir redzama 25. attēlā, kur Fermī līmenis (E_F) TiO_2 gadījumā atrodas nedaudz zem vadītspējas zonas (CB), papildus ir attēlots stāvokļu blīvums (D_{ex}), parādot, ka elektroni varētu pārvietoties no CB uz vidi ar noteiktu reducēšanas potenciālu. Savukārt ievietojot pusvadītāju elektrolītā elektroni no vides pārvietosies uz CB zonu, tai pašā laikā no Valences zonas (VB) tie pārvietosies uz elektrolītu [115]. Līdz ar to lādiņu līdzsvars tiek izjaukts, kas noved pie zonu izliekšanās pozitīvā potenciāla virzienā, kā tas ir attēlots 25. attēlā b) ar U_s parādīšanos. Arī TiO_2 ievietojot elektrolītā notiek lādiņu pārnese un zonu izliekšanās, kas rada iztukšošanās zonu d_{sc} .

PV un elektrolīta robežvirsmas shematiskais modelis redzams 26. attēlā. PV tilpumā ir lādiņu līdzsvars, tuvojoties virsmai (PV/elektrolīts robežvirsmi) ir iztukšošanās zona (d_{sc}) no kuras elektroni pārvietojas uz elektrolītu, kas nozīmē, ka iestājoties līdzsvaram zonā ir pozitīvā lādiņa pārpalikums, kas noved pie minētās CB zonas malas izliekšanās uz augšu (pozitīvā potenciāla virzienā). Starp PV virsmu un tilpuma elektrolītu izveidojas 2 atsevišķi dubultslāņi: Helmholtza-Perēna un Gui-Čepmana dubultslāņi, kuros nonāk no PV migrējušie elektroni, kas veido negatīvu potenciālu. Lādiņu sadalījuma izmaiņu var redzēt 26. attēla b) daļā. Savukārt potenciāla izmaiņas 26. attēlā c) un visbeidzot, līdz ar jauniegūto lādiņu sadalījumu šos slāņus var aproksimēt ar, jau minētiem plakaniem kondensatoriem, kā tas redzams 26. attēlā d).

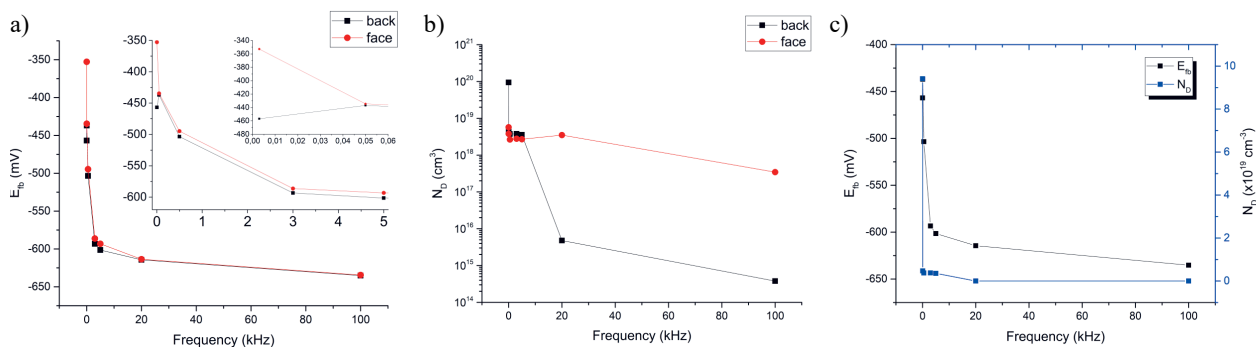


26. attēls. Pusvadītājs ievietots elektrolītā un lādiņu pārnese rezultātā shematiski varam attēlot a) iegūtos dubultslāņus; b) lādiņu sadalījumu; c) atbilstošo potenciāla sadalījumu; d) plakānu kondensatoru ekvivalento shēmu. Attēls adaptēts no [115]

Ekspierimentāli rezultāti tiek iegūti sekojošā veidā, 3 elektrodu shēmā, tumsā darba elektrodam tiek pievadīts ārējs potenciāls. Tad ar izvēlētu frekvenci uzliek mazas amplitūdas (vispārēji tas var būt no 1 līdz 10 mV, bet šajā darbā 10mV) modulāciju, lai uzlādētu un izlādētu pieņemtus kondensatorus, t. i., parauga pārklājumu, Helmholca dubultslāni. Nomērot lādiņu pāreju tiek noteikta kapacitāte pie izvēlētā ārējā potenciāla. Veicot vairākus mērījumus izvēlētā potenciāla reģionā (šajā darbā atkarībā no konkrētā paraugu tipa, neorganiskos elektrolītos iegūtiem paraugiem no $-0,8$ līdz $0,8$ V vs. SCE kā redzams 27. attēlā, savukārt organiskā elektrolītā iegūtiem paraugiem no $-1,1$ V līdz $1,1$ V vs. SCE) tiek iegūtas kapacitātes vērtības, lādiņi būs atgriezušies PV, no kā ir iespējams noteikt iztukšošanās zonu un šo lādiņu koncentrāciju. Tātad atliekot C^{-2} atkarību no ārējā potenciāla iegūstam 27. attēlā redzamo grafiku, kur aproksimējot lineāro daļu, atzīmēts ar melnu bultu, varam atrast gan plakānzona potenciālu, krustojšanās punkts ar abscisu, gan lādiņnesēju koncentrāciju, izmantojot slīpuma koeficientu un attiecīgi vienādojumus (37) un (39).



27. attēls. TiO₂ parauga apgrieztās kapacitātes kvadrāta vērtības no izvēlēta potenciāla



28. attēls. E_{Fb} un N_D atkarība no frekvences. MS mērījuma sakrītības noteikšana atkarībā no elektroda orientācijas. a) mērījumu plakanzonas potenciāla atkarība no frekvences; b) lādiņnesēju koncentrācijas atkarība no frekvences; c) E_{Fb} un N_D rezultātu apkopojums

No literatūras ir zināms, ka izmantojamai frekvencei nevajadzētu ietekmēt šo mērījumu, t. i., TiO₂ gadījumā ir atrasts, ka tas rezultātu neizmaina. Ir vērts atzīmēt, ka n-tipa pusvadītājam palielinot potenciālu pozitīvā virzienā iegūst augstāku C⁻², tātad kapacitāte samazinās, savukārt p-tipa pusvadītājam ir pretēja sakarība. Veicot mērījumu iegūst pretēju efektu, turpinot palielināt potenciālu pozitīvā virzienā kapacitāte sāk palielināties, notiek lādiņnesēju injicēšanās no elektrolīta. Eksperimentāli tiek novērtos pārliekuma punkts un izskatās, ka materiālam mainās vadītspējas tips, bet tā nav, tas ir skaidrojams ar injicētiem elektroniem no elektrolīta.

Vienlaicīgi atrotot plakanzonas potenciālu iespējams noteikt valences zonas apakšējo līmeni, tādā veidā pārbaudot vai izmantojamais materiāls ir derīgs fotokatalītiskai piesārņojuma reducēšanai. Ir vērts atzīmēt, ka pusvadītājiem tas, apakšējais neaizņemtais molekulārais līmenis, ir par 100 mV augstāks, kā iegūstamais E_{Fb}. Izmantojot MS metodi aprakstītās vērtības ir veiksmīgi atrastas arī citos avotos [41; 116; 117; 118; 119].

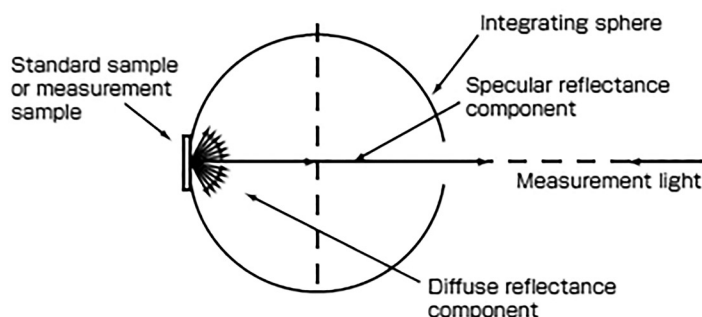
Procesa optimizācijai tika pārbaudīts vai iespējams veikt mērījumu sēriju kopā, t. i., uzreiz pēc PCR un OCP mērījumiem veikt MS analīzi. Tas nozīmē, ka aktīvā parauga pārkļūjuma daļa ir vērsta gaismas virzienā nevis tieši uz pretelektrodu. Tātad veikta pārbaude vai elektroda orientācijai ir

nozīme MS mērījuma veikšanai. Veicot mērījumu sēriju abpusēji, izrādījās, ka noteiktā frekvenču diapazonā mērījumi atšķiras kļūdas robežās. Kā arī salīdzinot mērījumus gaismā un tumsā tika iegūtas tās pašas vērtības. Mērījumu atšķirības ir attēlotas 28. attēlā.

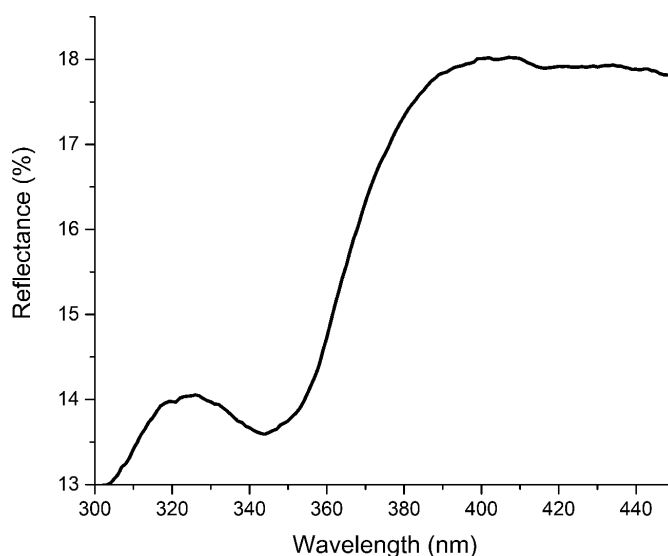
2.4.1.2. E_{gap} noteikšana ar Kubelka-Munka transformāciju

Materiāla optiskās absorbcijas malas noteikšanai tika uzņemti atstarošanas spektri, veikta Kubelka-Munka (KM) transformācija un izmantots Tauc grafiks. Spektru uzņemšana tika veikta ar UV-VIS-NIR spektrofotometrs (Shimadzu SolidSpec-3700 spectrophotometer). Ņemot vērā, ka iegūtais TiO_2 sintezēts uz Ti folijas nav iespējams izmērīt absorbcijas (vai caurlaidības) spektrus, bet ir iespējams uzņemt atstarošanās spektrus, izmantojot integrējošās izkliedes sfēras papildinājumu spektrofotometram, apkopojot visu atstaroto gaismas signālu no parauga uz detektoru. Mērījumi veikti no 270 nm līdz 740 nm, ar spraugas atvērums 32 nm, šūnas/sfēras darbības shematiskais attēlojums ir redzams 29. attēlā.

Atstarošanas spektra piemērs ir redzams 30. attēlā. Kubelka-Munk pārveidojums iegūts izmantojot plānslāņu absorbcijas īpašību saistību ar atstarošanas un absorbcijas spektriem. Kā tas ir aprakstīts Kubelka oriģinālajā darbā [120] un tam sekojošu paplašinājumu [121].



29. attēls. Izkliedes atstarošanas sfēras shematiskais zīmējums. Paraugam tiek nomērīta atstarošana attiecībā pret standarta referenci (bārija titanātu). Attēls ņemts no ražotāja rokasgrāmatas



30. attēls. TiO_2 NT pārklājuma atstarošanās eksperimentālais spektrs

Nehomogēnas plānas kārtiņas gaismas atstarošanās vienādojums (40), kur Tr_1, Tr_2, Ref_1, Ref_2 ir attiecīgi viena slāņa caurlaidība un atstarošanas vērtības.

$$Ref_{1,2} = Ref_1 + \frac{Tr_1^2 \cdot Ref_2}{1 - Ref_1 Ref_2} \quad (40)$$

Tad tika definēti absorbcijas un izkliedes koeficienti, attiecīgi K un S , iegūts formāls skaidrojums to atkarībai un neatkarībai no apgaismojuma virziena, pamatnes un citiem parametriem. Rezultātā iegūstot atstarošanās sakarību, ar absorbcijas koeficienta α ieviešanu.

$$Ref = \alpha - (Tr^2 + \alpha^2 - 1)^{1/2} \quad (41)$$

Apvienojot absorbcijas un izkliedes koeficientus iespējams formulēt Kubelka-Munka transformāciju (42):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \alpha \quad (42)$$

R_∞ ir tieši atstarošanas vērtība uzņemta pret zināmu references materiālu. Šī darba ietvaros izmantojot integrējošo sfēru redzamu 29. attēlā tiek iegūts 30. attēlā redzamais atstarošanas spektrs. KM transformāciju bieži varam atrast literatūrā TiO_2 optiskās absorbcijas malas noteikšanai, šis paņēmieni ir plaši pielietoti, piemēram, KM koeficienta transformācija [122], leģēta titāna dioksīda E_{gap} meklēšana [123], vai absorbcijas malas meklēšana dažādās paaudzēs [28]. KM transformāciju iespējams izmantot optiskās absorbcijas malas atrašanai arī materiālu kombinācijām/heterostruktūrām [124].

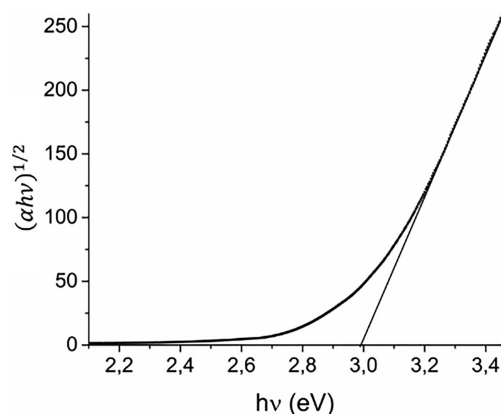
Tauc grafiks

Optiskās absorbcijas malas noteikšanai izmanto Tauc grafiku, kur tiek izmantota KM pārvērtība un absorbcijas koeficientu α . Pētot germānija optiskās īpašības tika noteikts, ka pusvadītāju absorbcijas malu iespējams noteikt lietojot optisko absorbcijas spektru. Konstruē Tauc grafiku kā redzams eksperimentālā piemērā 31. attēlā, kur tiek atlikta absorbcijas spektra aproksimācija atkarība no fotonu enerģijas. No tā iespējams atrast absorbcijas malu lietojot (43) vienādojumu [125; 126; 127].

$$\alpha h\nu = \alpha_0 (h\nu - E_{gap})^{1/n} \quad (43)$$

Kur aproksimē $(\alpha h\nu)^{1/n}$, koeficients n ir atkarīgs no ierosināto elektronu pārejas, kur pārejas var būt:

- $n = 1/2$ – tieša atļauta pāreja
- $n = 3/2$ – tieša aizliegta pāreja
- $n = 2$ – netieša atļauta pāreja
- $n = 3$ – netieša aizliegta pāreja

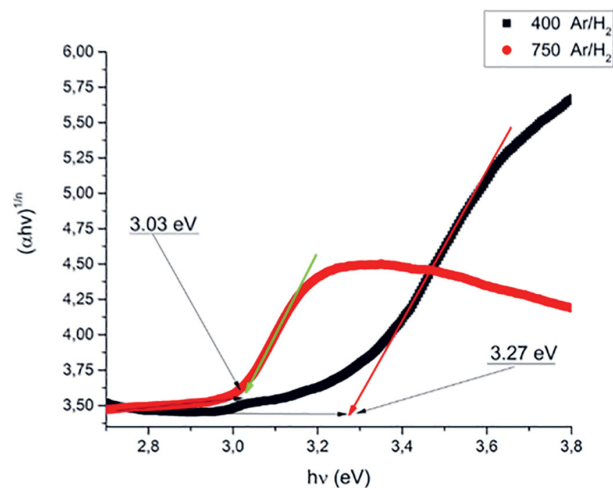


31. attēls. TiO₂ NT ar Tauc metodi absorbcijas spektra aproksimācijas grafiks. Ļauj noteikt pārklājuma E_{gap} = 2,98 eV

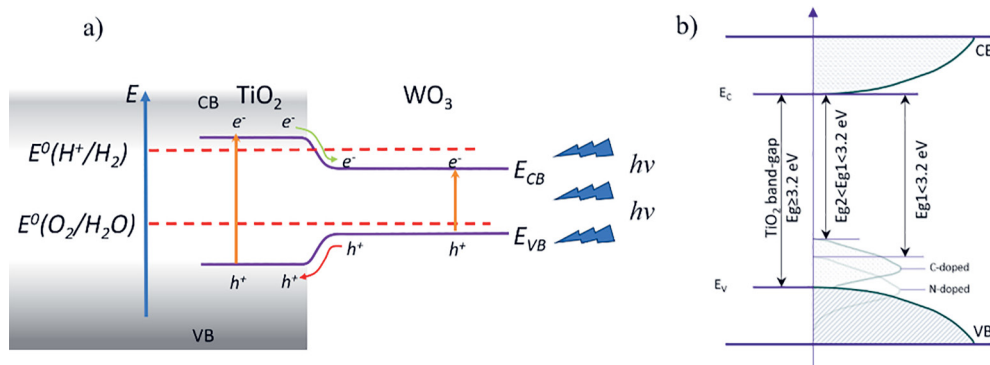
Absorbcijas mala ir cieši saistīta ar materiāla aizliegtās zonas struktūru un iespējamām ierosināto elektronu pārejām, kā tikko minēts, arī TiO₂ pārklājumiem to iespējams noteikt un novērtēt eksperimentāli. Titāna dioksīda gadījumā tā ir netiešā atļautā elektronu pāreja, līdz ar to n tiek ņemts kā 2. Tātad tiek iegūts grafiks, kas redzams 31. attēlā, kur krustošanās ar abscisu asi tiek uzskatīta par absorbcijas malas vērtību, funkcionāli aizliegtās zonas platumu E_{gap}.

Ir vērts atzīmēt, ka literatūrā autori piedāvā dažādus aproksimācijas punktus, ir piedāvājumi aproksimēt līdz 0, bet ir arī piedāvājumi aproksimēt līdz relatīvai 0 (zemāko absorbcijas punktu grafikā). Aproksimācija dod atšķirīgus rezultātus, kā atzīmēts Mor et al. darbā [30], var tikt novērota joslas aste, piemēram, līdz 2,4 eV. Kristāliskā režģa kropļojumi nanocauruļu pārklājumam, visdrīzāk, ir lielāki par plānu kātiņu, tādējādi izraisot vakanču agregāciju, kas darbojas kā ķērājcentri gar nanocauruļu sienu šuvēm, radot zemāku joslu pārejas enerģiju. Iespējams arī gadījums, kurā īsāko viļņu garumu diapazonā absorbcija nav pilnīga, kur lineārās daļas aproksimācijas krustošanās punkts ar abscisu asi var nedot pareizu priekšstatu par absorbcijas malas novietojumu, līdz ar to zonas platumu un ģenerēto lādiņnesēju potenciālu. Tad nepieciešams izmantot zemākā pārliekuma punkta/daļas lineāro aproksimāciju un meklēt abu šo lineāro daļu krustošanās vietu, kas 32. attēlā atzīmēti divi eksperimentāli piemēri paraugiem, kas ir karsēti dažādās temperatūrās varigona atmosfērā. Sarkana bulta apzīmē 400°C karsēta parauga optisko absorbcijas malu un zaļa bulta norāda 750°C karsēta parauga optisko absorbcijas malu, funkcionāli E_{gap}. Šāda pieeja ir aprakstīta Koči et al. darbā, kur tiek lietota tā pati transformācija, ka absorbcijas koeficients ir tieši proporcionāls KM transformācijas K komponentei. Koči darbā tika atzīmēts, ka “parasti” tiek ekstrapolēta lineārā daļa, viņi savā darbā izmantoja Bolcmaņa simetrisko funkciju no nelineārās regresijas, pielāgojot šo funkciju eksperimentāliem datiem. Tad aprēķinot krustošanās punktu starp zemāko asimptoti un lineārās daļas aproksimāciju [128]. Ir vērts atzīmēt, ka viņi atsaucās uz Pelizzetti et al. darbu ar līdzīgu rezultātu [129], kas tiek apstiprināts arī iegūtos precīzākus rezultāti Makula darbā [130].

Tātad ir kritiski jāizvērtē vai būtu pielietojama “klasiskā” pieeja ar aproksimāciju līdz abscisu asij ar iespēju iegūt zemāku E_{gap} vērtību, vai tomēr izmantot izvēlēto ar modificētu “zemāko” punktu. Tas ir īpaši svarīgi pētīt piejaukumu ietekmi uz TiO₂ pārklājuma E_{gap}.



32. attēls. Absorbcijas spektra aproksimācijas ar Tauc grafiku eksperimentāli diviem paraugiem karsētiem dažādās temperatūrās. Zaļa un sarkana bulta apzīmē E_{gap} vērtības: 3,03 eV un 3,27 eV.



33. attēls. TiO_2 aizliegtās zonas shematisks attēlojums a) ar WO_3 piejaukumiem, adaptēts no [113]; b) ar C un N piejaukumiem, attēls adaptēts [131; 132]

Apskatoties uz iespējamo zonu malu pārbīdi līdz ar piejaukumu ievadišanu, varam salīdzināt zonu shēmu pievienojot WO_3 daļiņas, kā tas ir redzams 33. attēlā a), vai atomārus dopantus, kas ir redzami 33. attēlā b). WO_3 gadījumā sagaidāma lielāka aktivitāte uz lielākas absorbcijas un iespējamā lādiņnesēju atdalīšanās rēķina, savukārt N un C dopantu gadījumā tie ir papildus līmeņi virs valences zonas, kam efektīvi būtu jāpalielina absorbciju un kopējo ģenerēto lādiņnesēju koncentrāciju. Šīs ietekmes uz iegūtiem paraugiem redzēsīm tālāk, kur attiecīgās kombinācijas tiešām pārbīda E_{gap} vērtības.

2.4.1.3. Metilēnzilā sadalīšana

Fotokatalītisko īpašību novērtējumam tiek izmantots metilēnzilā (MB) atkrāsošanās. Fotokatalītiskās aktivitātes noteikšanai tika lietota 0,03 mM šķīdums, pēc parauga ievietošanas kvarca kivetē ar šo šķīdumu, tiek nogaidītas 15 min līdzsvara iegūšanai, t. i., MB adsorbcijai uz parauga virsmas. Tad nomērīts šķīduma absorbcijas spektrs (A_0). Tiek sāka parauga apstarošana ar Xe lampu izvēlētu laiku. Lai noteiktu atkrāsošanās ātrumu, ar izvēlētu laika intervālu tiek ņemti šķīduma paraugi un mērīti to absorbcijas spektri. Izvēlētais mērījumu intervāls ir 15 min, tātad

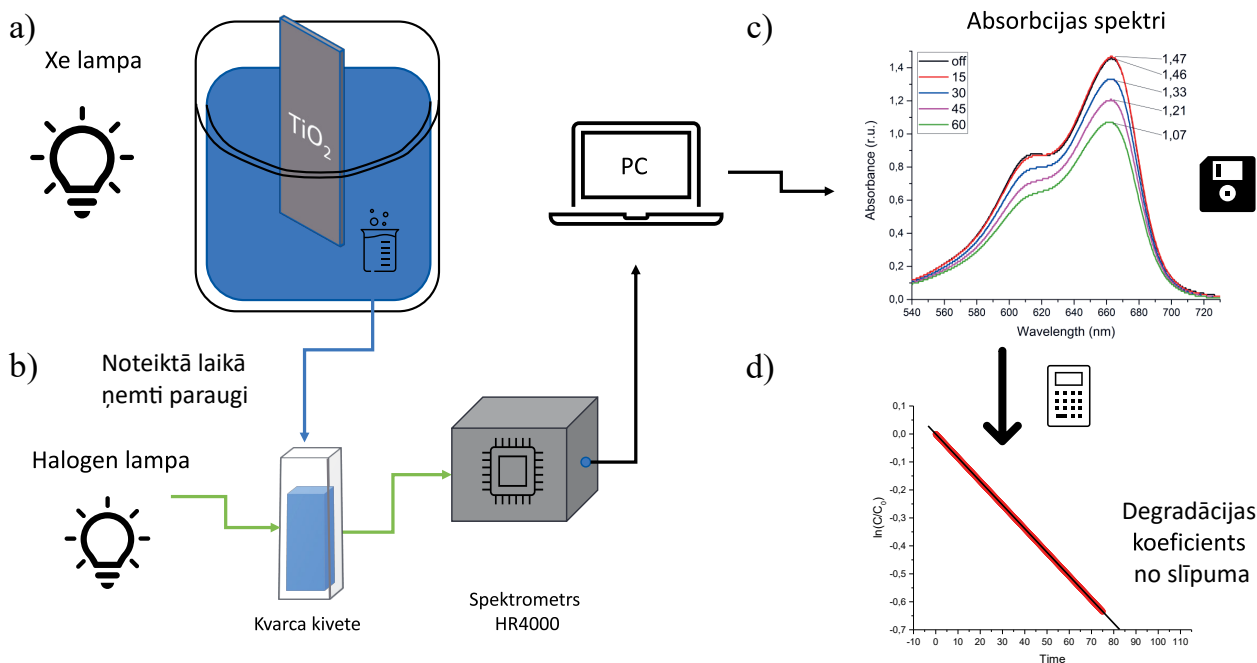
ik pēc 15 min noteikts MB šķīduma absorbcijas spektrs (A_t). Process tiek turpināts līdz sasniežam kopējo izvēlēto mērījuma laiku, piemēram, 60 min. Absorbcijas spektri tika iegūti izmantojot OceanOptics spektrometru HR4000. No iegūtiem spektriem tika atrastas MB šķīdumam absorbcijas vērtības raksturīgajai joslai ar maksimumu pie 664 nm, ja notiek MB sadalīšana, šī maksimuma intensitāte samazinās laikā. Tad degradācijas koeficients (k) tiek noteikts pēc vienādojuma (44)

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -kt \quad (44)$$

kur A_t – absorbcija pēc apstarošanas laika t , A_0 – sākotnējā absorbcija pie $t = 0$, t – laiks, k – degradācijas koeficients. Līdz ar to k var atrast no regresijas līknes slīpuma koeficienta, t. i., izveidot grafiku $\ln A_t/A_0$ atkarībā no apstarošanas laika. MB koncentrācijas izmaiņu var aprēķināt izmantojot vienādojumu (45)

$$C\% = \frac{(A_0 - A_t)}{(A_0)} \times 100 \quad (45)$$

Praktiski absorbcijas daudzums ir proporcionāls šķīduma koncentrācijai, līdz ar to A tieši ataino degradētā MB daudzumu C_t , kur tiek izmantoti dotā parauga fotoelektroķīmisko (fotokatalītisko) īpašību raksturošanai. Iespēju robežās, k tiek noteikti katram sintezētajam paraugam. Salīdzinot k iespējams validēt pārklājuma aktivitāti, līdz ar to sintēzes parametrus, pašpietiekama fotokatalizatora izveidei vides piesārņojuma sadalīšanai. k noteikšanas un mērījumu shēma redzama 34. attēlā.



34. attēls. MB sadalīšanas eksperimentālās iekārtas shematiskais attēlojums k noteikšanai. a) MB šķīdums ar ievietotu paraugu tiek apstarots 60 min; b) ik pēc 15 min šķīdumam tiek mērīts absorbcijas spektrs; c) MB absorbcijas spektru izmaiņas no laika: $t = 0$; 15min ;30min; 45 min un 60 min; d) degradācijas koeficienta atkarība no laika

2.4.2. Kristāliskās struktūras izpēte

Šī darba ietvaros kristāliskā struktūra ir noteikta izmantojot Raman izkliedes spektroskopiju un XRD. Kā pirmo apskatīsim Raman izkliedes spektroskopiju.

Šajā darbā iegūtie Raman spektri atbilst literatūras datiem [133] gan no senākiem rezultātiem [134; 135], gan jaunākiem datiem [35; 136; 137]. Ir iespējamās divas pieejas: izvēlētu punktu spektru uzņemšana vai kartēšana. Darba ietvaros ir veikti abi izmeklēšanas veidi, bet pārsvarā paraugi ir viena veida polimorfā fāzē. Līdz ar to, atkarībā no konkrētā mērķa un sagaidāmā rezultāta, tiek pielietota viena vai otra pieeja. Viena no kartēšanas priekšrocībām ir iespējams iegūt fāžu sadalījuma blīvumu paraugā (vai izvēlētā reģionā). Piemērs ir redzams 98. attēlā, kur iegūt ne tikai atšķirīgu fāžu blīvums, bet arī atšķirīgu intensitāšu sadalījums, kas norādītu uz kristalītu izmēru un daudzumu salīdzinājumu.

2.4.2.1. Raman izkliedes spektroskopija – piemēri un modu atrašanās

Esam jau pieminējuši, ka TiO_2 plašāk pieejamās fāzes A un R ir pazīstamas, savukārt B ir mazāk pētīts tā sintēzes un stabilitātes dēļ. Līdz ar to katrai fāzei ir raksturīgs Raman spektrs ar zināmu modu novietojumu. TiO_2 Raman izkliede tiek skaidrota ar fononu selektīvu ierobežošanas nosacījumu (phonon confinement-selection rule) Raman ierosinātiem aktīviem optiskiem fononiem ar tālo kārtību un kristalītu izmēru [138; 139]. Klasiskam A Raman spektram ir redzamas 6 aktīvas fundamentālas vibrāciju modas: 3 E_g , ar maksimumiem attiecīgi $E_{g(1)}$ 144, $E_{g(2)}$ 197 un $E_{g(3)}$ 639 cm^{-1} , 2 B_{1g} modas ar maksimumiem $B_{1g(1)}$ 399 cm^{-1} un $B_{1g(2d)}$ 519 cm^{-1} , kā arī A_{1g} 513 cm^{-1} [33; 134; 135]. Kovalences garuma un frekvences savstarpējā saistība parāda, ka Raman modas pie 640, 517, un 397 cm^{-1} atbilst mēreni izkropļotam TiO_6^{8-} oktaedram, anatāza gadījumā ar aprēķinātiem saišu izmēriem: Ti-O 2x 1,89, 3x 2,02 un 2,14 Å. Savukārt O-O kovalentā mijiedarbība literatūrā tiek atzīmēta pie 246–351 cm^{-1} . Asas modas pie 197 un 144 cm^{-1} pierakstāmas Ti-Ti saitēm ar izmēriem 2,96 Å (attiecīgi aprēķinātie izmēri 2,89 un 2,96 Å) [140]. Rutila spektrā $E_{g(1)}$ moda sakrīt abām fāzēm, bet pārējās ir savstarpēji nobīdītas un atbilst dažādām vibrācijām. Meklējot skaidrāku modu reprezentāciju redzams, ka visas vibrāciju modas skaidrojamas ar konkrētām saišu svārstībām. R piekārtojamas modas pie B_{1g} 144 cm^{-1} , daudzfononu process 238 cm^{-1} , E_g 446 cm^{-1} un A_{1g} 612 cm^{-1} .

Atsevišķo vibrāciju skaidrojums

Raman izkliedes spektru vibrāciju modu salīdzinājums ar literatūrā pieejamām modu viļņu skaitļiem ir parādīts 3. tabulā un elementāršūnu vibrāciju veidi redzami 35. attēlā. Tālāk darbā iegūtie paraugi tiks salīdzināti ar zināmām vērtībām, nosakot fāžu sastāvu. Šoreiz apskatīsim tieši dažādās TiO_2 veidus/formas, t. i., vai vērojamas atšķirības modu novietojumos atkarībā no titāna dioksīda veida.

Ir vērts atzīmēt, ka izmainoties kristalītu izmēram TiO_2 modu novietojums un to platums var mainīties. Samazinoties kristalītu izmēram, palielinās pusplatums un simetriska frekvences nobīde. Moda ar lielāko intensitāti $E_{g(1)}$ rāda lielāko zilo nobīdi un ievērojamu paplašinājumu līdz ar kristalītu izmēru samazinājumu. Choi et al. veica korelāciju analīzi Raman nobīdei un

3. tabula. TiO₂ vibrāciju modu novietojums Raman izkļiedes spektros dažādām TiO₂ formām

Anatāzs					Rutils			Veids	Avots	
Eg(1)	Eg(2)	B _{1g}	A _{1g} & B _{1g}	Eg(3)	B _{1g}	Eg	A _{1g}			
147	198	398	518	640	143	447	612	Polikrist.	[141]	
144	197	399	513, 519	639				Krist.	[142]	
144	197	397	516	641	143	447	612	Anod kārt.	[143]	
					143	447	612	Monokrist.	[134]	
147	198	398	515	640	144	448	612	Polikrist.	[135]	
140,9	196,3	396	515,4	632,7	140,2	235,5	445,8	609,8	Monokrist.	[144]
		397	515	638				NP synchronous	[145]	
		398	517	641				NP asynchronous	[145]	
143	196	296	514	637				NP	[146]	
144	196	396	515	638				30 nm NP	[146]	
145	196	398	516	639				12 nm NP	[146]	
144	197	400	515	640	143	235	447	612	NT	[35; 147]

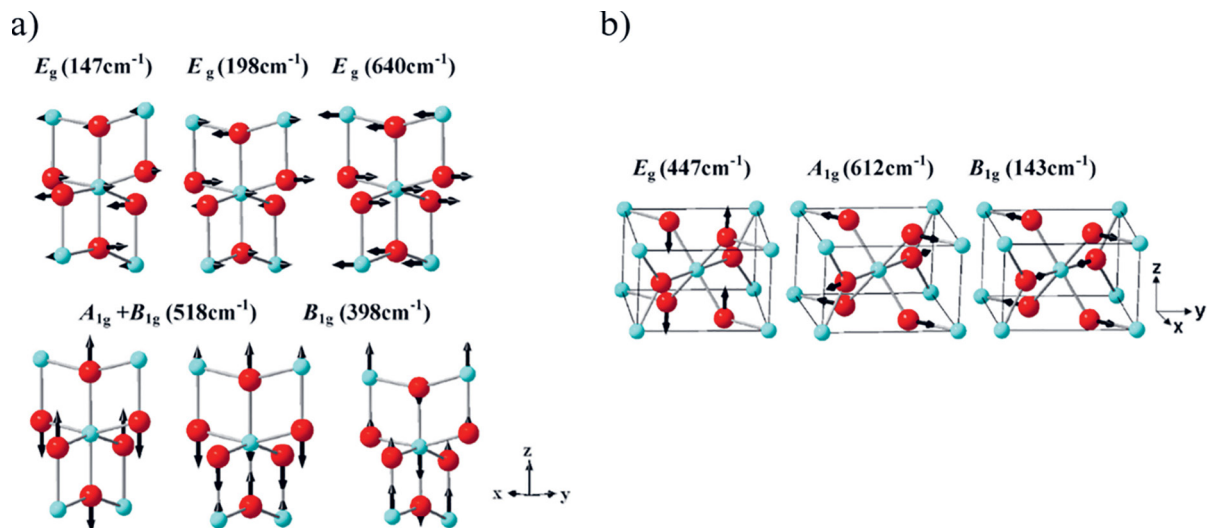
parādījuši, ka samazinot TiO₂ nanodaļiņu izmēru Raman vibrāciju modas pārbīdās uz augstākām frekvencēm [145]. Pie līdzīgiem rezultātiem Choi et al. nonāca arī citā darbā [146]. Savukārt Lin et al. aprakstīja atšķirību starp lēnu karsēšanu un ātru karsēšanu⁹, viņi novēroja, ka palielinot temperatūru A-R fāžu pāreja notiek pie augstākām temperatūrām, un Raman spektros E_g moda pārbīdījās uz zemākām frekvencēm, tātad notika sarkanā nobīde. Arī standarta karsēšanas gadījumā, palielinoties temperatūrai, tiek novērota sarkanā nobīde [148]. Šo nobīdi saista ar skābekļa svārstību modu (O-Ti-O), lēnās karsēšanas gadījumā skābekļa difūzija samazina skābekļa defektu daudzumu, tas noved pie sarkanās nobīdes. Ir vērts atzīmēt, ka Bersani et al. apskatīja hidrotermiski iegūtu TiO₂ daļiņu Raman spektru izmaiņas atkarībā no karsēšanas temperatūras un atmosfēras. Slāpekli karsētiem paraugiem tika novēroti mazāka izmēra kristalīti salīdzinājumā ar gaisā karsētiem paraugiem. Tas tika pamatots ar skābekļa defektu samazinājumu paaugstinoties temperatūrai, ar iespējamu sintēzes pārpalikumu klātbūtni, bet izteikti nepamatotu apgalvojumu [149]. E_{g(2)} moda uzrāda nelielu zilo nobīdi, tikmēr B_{1g(1)} un B_{1g(2)} + A_{1g} attiecīgi uzrāda ļoti mazu zilo un sarkano pārbīdi, B_{1g(2)} + A_{1g} moda reprezentē divu individuālu modu kombināciju. Frekvenču nobīde A_{1g} un B_{1g} modām nav izteikta. Kur modu palielināšanās saistībā ar kristalītu izmēra samazināšanos ir eksperimentāli novērota. Arī E_{g(3)} moda uzrāda ievērojamu paplašināšanos un sarkano pārbīdi samazinoties kristalītu izmēram [150].

Salīdzinot dažādu formu TiO₂ ar piejaukumu ietekmi uz kristālisko struktūru un raksturīgām modām, kas ir attēlotas 4. tabulā redzam, ka E_{g(1)} kopumā nenovēro nobīdes, savukārt E_{g(2)} novēro pārbīdi salīdzinājumā ar NP spektriem, bet nenovēro anodētiem pārklājumiem.

⁹ Tulkots no *rapid thermal annealing*.

4. tabula. Raman vibrāciju modu novietojuma apkopojums Anatāzam un Rutīlam ar piejaukumiem, izmantotā literatūra atzīmēta pašā tabulā

Anatāzs				Rutīls				Piejaukums	Iegūšana	Avots	
$E_{g(1)}$	$E_{g(2)}$	B_{1g}	$A_{1g} \& B_{1g}$	$E_{g(3)}$	B_{1g}	multi-photon process	E_g				A_{1g}
140,9	196,3	396	515,4	632,7	140,2	235,5	445,8	609,8	825,5	Krist.	[144]
144	197	399	516	639	143	236	447	612	826	Anod kārt	[140]
144	197	400	515	640	143	235	447	612		Anod kārt.	[35]
					145	235	445	611		Hidrotermiski	[151]
145		399	520	641						Sol-gel	[152]
144	197	399	519	639						Pārskats	[150]
147		397	518	637						Anod kārt.	[153]
145	198	396	518	639					WO ₃	Anod kārt	[75]
							438	609		Co-griding	[154]
142	-	392	511	634					GO	US mixing, autoclave	[155]



35. attēls. Raman vibrāciju modu reprezentācija a) anatāza elementāršūnas vibrācijas; b) rutīla elementāršūnas vibrācijas. Attēls ņemts no [133; 135]

Wang et al. apskatīja slāpekļa ievadišanas ietekmi uz Raman spektriem, vibrāciju modām, to attēlojums redzams 35. attēlā a) anatāza elementāršūnas vibrāciju modelis un b) rutīla elementāršūnas vibrāciju attēlojums. Lai arī izmeklējuma mērķis bija redzamās gaismas absorbcijas malas pārbīdes atkarība no slāpekļa daudzuma, iegūtie Raman spektri un to skaidrojums, ir derīgs arī citiem TiO_2 , protams, jāņem vērā ieviestās nobīdes, kā piemēram E_g no 144 uz 147 cm^{-1} [156].

Šo rezultātu apstiprina arī Hardcastle et al. darbs kurā šo modu novietojums un skaidrojums arī tiek dots, papildus R/A relatīvam novērtējumam [140; 157].

$$W_{R/A} = 3,64 \cdot \frac{I_{446}}{I_{396}} \quad (46)$$

Ir vērts atzīmēt, ka ļoti detalizēts Raman spektroskopijas izmantošanas apraksts ir atrodams arī Colomban et al. darbā, kur tiek apskatīts gan Raman izkliede, gan arī materiālu kristalītu un izmēru ietekmi uz spektriem [158], bet šī darba ietvaros tik liela detalizācija nav nepieciešama.

2.4.2.2. Rentgenizkļiedes mērījumi – XRD

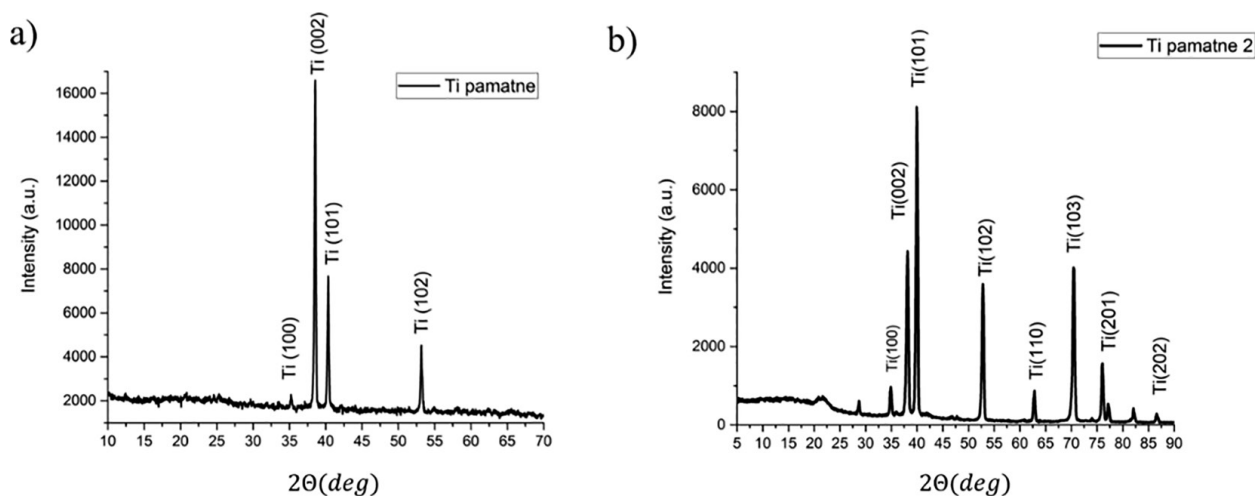
Tilpuma struktūranalīzei tika izmantots rentgenstaru difrakcijas mērījumi. Intensīvu XRD signālu izraisa kristāliskās vielas, kas ir dabiski trīsdimensionāli rentgenstaru difrakcijas režģi, jo starpplakņu attālumi ir samērojami ar rentgenstaru viļņu garumu. Cietvielas varam iedalīt rentgenamorfās (amorfās) un kristāliskās vielās, atkarībā no atomu sakārtības, t. i., atkarībā no tuvās vai tālās kārtības. Amorfām vielām pastāv tikai tuvā kārtība, proti, katra atoma tuvākie atomi ir sakārtoti, bet šī kārtība sistemātiski neatkārtojas palielinoties attālumam. Savukārt kristāliskām vielām izpildās tālās kārtības nosacījums, t. i., atomi veido sakārtotu periodisku struktūru lielākā attālumā ar kārtu vairāki desmiti nanometru, monokristālu gadījumā mikrometriem un vairāk. Kristāli sastāv no kristālrežģī periodiski sakārtotām elementāršūnām, kur vienā plaknē esošo daļiņu regulāro sakārtojumu var parādīt ar vienkāršu modeli, līdzīgi kā redzējam TiO_2 elementāršūnas

2. attēlā. Režģa konstantes jeb parametri ir a , b un c (attālums), un leņķi α , β un γ (attiecīgi starp a , b un c), kas ļauj noteikt un klasificēt materiāla struktūru. Kā arī tikko redzējam elementāršūnu kontekstā Raman aktīvo modu svārstības 35. attēlā.

Literatūrā var atrast arī kristālisku TiO_2 veidošanos, kā to ir apkopojis Roy et al. [27], bet šī darba ietvaros gan neorganiskos elektrolītos, gan organiskos elektrolītos iegūti NT pārklājumi ir amorfi. Kristālisku struktūru izveidošanai nepieciešama paraugu karsēšana. Rutilam un anatāzam ir atšķirīgas elementāršūnas, līdz ar to arī XRD Bregu pīķu novietojums. TiO_2 Standarta pīķu novietojums un atbilstošie kristāliskie virzieni, izteikti ar Millera indeksiem (hkl), ir apkopoti 5. tabulā.

Ņemot vērā, ka TiO_2 tiek sintezēts uz metāliskas Ti pamatnes, arī Ti Bregu pīķi rentgenogrammā ir novērojami. Tieši Ti Bregu pīķi ir redzami 36. attēlā, divas pamatnes, kas ir izmantotas anodēšanai šī darba ietvaros. 36. attēlā a) redzams neorganiskā elektrolītā izmantotās Ti pamatnes galvenos pīķus: Ti (100), (002), (101) un (102). Organiskā elektrolītā iegūtiem paraugiem tika izmantots cits Ti pamatnes veids, līdz ar to arī atšķirīga rentgenogramma, kas redzama 36. attēlā b), kur parādās papildus (103), (201) un (202). Iekārtu īpatnību dēļ ir vērts atcerēties, ka dažām iekārtām ir paraugu turētāji kuriem atkarībā no parauga novietošanas parauga turētājā iegūtie 2θ var nobīdīties, bet tas ir viegli kompensējams. Kā arī ir zināms, ka pīķu nobīde var notikt dēļ mehāniskiem spriegumiem, kas arī ir jāņem vērā. Konkrētu Bregu pīķu leņķu vērtības un atbilstošā orientācija ir apkopota 5. tabulā.

Lai novērtētu XRD datu atbilstību kristāliskai fāzei, vai fāžu maisījumam, iegūtās rentgenogrammas varam salīdzināt ar zināmām bibliotēkām kā ICDD, vai salīdzināt ar literatūras datiem [30; 35; 159; 160; 161; 162; 163], piemēram, tiek minētas tipiskas anatāza fāzes pīķi pie $2\theta = 25,4^\circ, 37,9^\circ, 48,2^\circ, 54,0^\circ, 55,2^\circ$ un $62,73^\circ$ atbilstoši (101), (004), (200), (105), (211) un (204) [164]. Fāžu apzīmējums paliek nemainīgs: A – anatāzs, R – Rutilis, B – Brukīts, T- Titāns. Vienkāršam apskatam varam izmantot vienkāršotu tabulu kristāliskās fāzes noteikšanai, kā tas ir redzams 5. tabulā.



36. attēls. Ti folijas/pamatnes XRD difraktogrammas. a) neorganiskā elektrolītā modificētā anodēšanas metodes izstrādei; b) visiem pārējiem darbā apskatītiem paraugiem

5. tabula. XRD atbilstošo kristālisko plakņu 2θ novietojums, [30; 35; 159; 160; 161; 162; 163].

Fāžu apzīmējums A – anatāzs, R – Rutils, B – Brukīts, T – Titāns

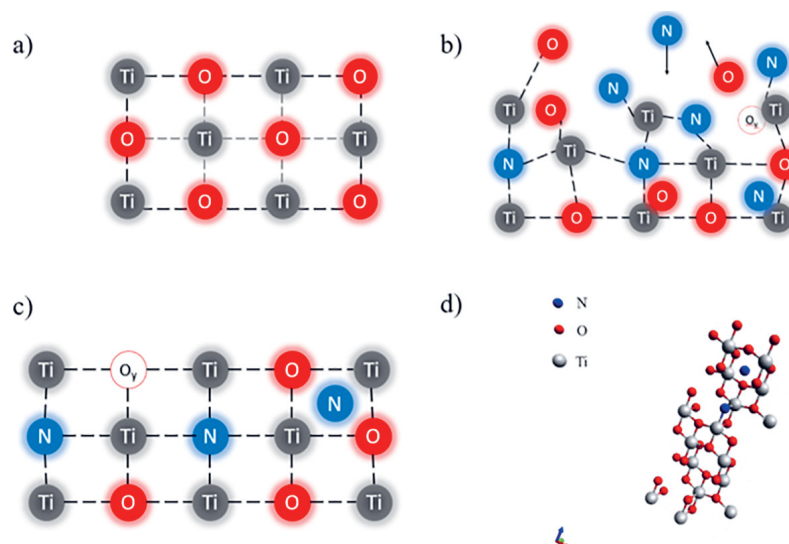
Fāze	2θ , deg	(hkl)
A	25,00	(101)
B	25,41	(120)
B	25,81	(111)
R	26,00	(110)
B	30,91	121)
B	32,91	(200)
T	35,00	(100)
R	36,00	(101)
B	36,31	(012)
A	37,00	(004)
B	37,41	(201)
T	38,00	(002)
T	40,00	(101)
B	40,31	(022)
B	42,41	(221)
B	46,21	(032)
A	48,00	(200)
B	48,11	(231)

Fāze	2θ , deg	(hkl)
B	49,31	(132)
T	53,00	(102)
A	54,00	(105)
B	54,31	(241)
A	55,00	(211)
B	55,31	(241)
B	57,21	(113)
T	62,00	(110)
B	63,51	(251)
B	68,91	(400)
R	69,00	(301)
T	70,70	(103)
A	74,00	(107)
A	75,00	(215)
A	76,00	(301)
T	77,00	(201)
A	83,00	(224)
T	86,00	(202)

No literatūras ir zināms, ka TiO_2 karsēti N_2 atmosfērā var būt dopēti ar slāpekli, Ti un N atomu savietojamu izmēru dēļ un reducējošas atmosfēras ietekmē, t. i., skābekļa defektu veidošanos un slāpekļa iespiešanās [165], vai skābekļa aizvietošanas [35] defektiem. Literatūrā ir piedāvāti arī abi varianti reizē [166]¹⁰. Tādā gadījumā veidojas Ti–N–O...Ti aizvietošanās struktūras un/vai Ti–O–N...Ti ievietošanās savienojumi [167; 168]. Tas norāda uz to, ka slāpekļa (2p) stāvokļi atrodas virs valences zonas malas, kam būtu jāsamazina aizliegtās zonas platumu. To mēs varētu redzēt pie optiskās absorbcijas malas mērījumiem. Šādu defektu novietošanās kristāliskā režģī brīvi un shematiski uzzīmētas 37. attēlā.

TiO_2 maina savu polimorfo fāzi dažādās temperatūrās, literatūrā pieejamie dati liecina, lai gan tieši izteikts pētījums nav atrodams, ka atkarībā no izmantotās sintēzes un to parametriem, šī fāžu pāreja ir atšķirīgos apstākļos. Salīdzinot rentgenogrammu atkarību no karsēšanas temperatūras, varam novērot, ka aprakstītās struktūras nav viennozīmīgas. Atšķirīgi iegūšanas paņēmieni noved pie atšķirīgiem rezultātiem, tādi kā vakuumā karsētam TiO_2 NT ir ļoti zems rutila veidošanās temperatūras sliekšnis, parādīts Casu et al. darbā [43], kur, izmantojot *in situ* SAED un HRTEM, eksperimentos skatītas divu dažādu TiO_2 fāžu transformācijas atkarībā no karsēšanas

¹⁰ Ir vērts atzīmēt, ka šajā darbā tika sintezētas TiO_2 NR izmantojot hidrotermisko metodi un tālāk karsēti dažādās temperatūrās, kas uzrādīja (arī balstoties uz viņu un citu darbiem), ka slāpekļi difundē prom no TiO_2 augstākās temperatūrās



37. attēls. TiO_2 struktūras shematisks attēlojums. a) kristāliska TiO_2 shēma; b) izmaiņas un defektu veidošanās karsēšanas ietekmē; c) TiO_2 struktūra ar skābekļa vakanci O_v un starpmezglu atomu N; d) defektu novietojums 3D attēlojumā anatāza elementāršūnā, adaptēts no [166]

temperatūras. Casu et al. darbā var apskatīt temperatūras izmaiņas grafikus ar identificētām fāžu izmaiņu punktiem, kopā ar karsēšanas un atslābināšanas ietekmi [43]. Ir svarīgi atzīmēt, ka minētajā darbā biežākas NT pārklājuma kristalizācijas temperatūra ir mazāka salīdzinājumā ar plānāku pārklājumu, kā arī šī sildīšana veikta vakuumā. Viņi novēroja, ka kristalizācija sākas no mazām R un B sēklām. Tai pat laikā ir jāatzīmē, ka amorfas vielas, tai skaitā TiO_2 , var kristalizēties tos apstarojot ar elektroniem/joniem vai pat fotoniem. Līdz ar to ir jābūt uzmanīgiem ar šo rezultātu interpretāciju un tiešu izmantošanu.

Citos darbos, kā piemēram, Yuan et al., TiO_2 tika iegūts ar sol-gel metodi un karsēts dažādās temperatūrās ar AlFeO_3 piemaisījumu, difraktogrammās redzams, ka pie 450°C parādās izteiktas anatāza pazīmes [169]. Savukārt izmantojot pulverveida TiO_2 iegūšanu ar urīnvielu kā dopantu, tika iegūta izteikta anatāza fāze pie 500°C , bet pie 700°C tas ir anatāza un rutila maisījums [170].

Minēsim vēl vienu piemēru neviennozīmīgai fāžu pārejas temperatūrai, apskatot TiO_2 plānas kārtiņas uz FTO, kas karsētas dažādās temperatūrās, kā to pētīja Mohammadapour et al. Pat pie 800°C pastāv liels A īpatsvars, turpretim anodiskās struktūrās notiek pilnīga fāžu pāreja no A uz R. A-R pāreju novēro ja A(101) pie 25° pazūd, un parādās R(101) pie 36° , bet apskatītajā darbā pat pie 800°C saglabājas relatīvi liels A fāzes daudzums [171]. Ir vērts atzīmēt, ka minētie piemēri karsēšanu nodrošināja statistiskā atmosfērā. Karsēšanu iespējams veikt arī gāzes plūsmā, piemēram, karsējot anodisku TiO_2 NT sausa skābekļa atmosfērā novērojams atšķirīgs A-R pārejas punkts, kā tas parādīts Varghese et al. [172]¹¹.

Rodas jautājums, kāds ir kristalizācijas mehānisms, kas to nosaka? Kristalizācijas un fāžu pārejas procesu modeļi ir atšķirīgi. Nukleācija notiek uz anatāza graudu vai daļiņu robežvirsmas, kas noved pie šo daļu pārvēršanos par rutila daļiņu/graudu ar lielāku izmēru. Bet šī transformācija var

¹¹ Ir vērts atzīmēt, ka minētie grafiki bieži tiek pierakstīti Mor et al. [30], lai gan oriģināls ir Varghese et al. darbā [172].

notikt arī tilpumā, līdz ar to kristalīti var pārorientēties/rotēt, ja ir “pietiekami” vietas [173]. Papildus ir vērts atzīmēt, ka ir publicēti darbi kuros maza izmēra anatāza kristalīti (14 nm) ir ļoti stabili pret fāžu maiņu, kā piemērs ir Zhang et al. [174]. Varghese et al. atzīmēja, ka karsējot skābekļa atmosfērā līdz pat 580°C porainā NT struktūra nemainīja savu ģeometriju. Savukārt pie 570°C viss anatāzs būs pārvērties par rutilu, līdzīgi rezultāti iegūti sausā argonā, tikai nedaudz augstākā temperatūrā (680°C), savukārt mitrā argonā notika A–R pāreja arī NT sienās, bez acīmredzamas struktūras/ģeometrijas izmaiņas, t. i., cauruļu ģeometrija nemainījās, individuālās caurules nesabruka. Tas tiek skaidrots ar hidroksil jonu migrāciju caur TiO₂ veidojot skābekļa un titāna vakances. Tad šie hidroksil joni “rekombinējas” un izveido H₂O, kas desorbējas. Titāna joni difundē uz katjonu vakancēm un arī “rekombinējas” savstarpēji kompensējoties ar anjonu vakancēm [175].

Literatūrā ir arī atrodams skaidrojums par A-R transformācijas kinētiku atkarībā no Ti starprežģa piejaukumiem, papildus esošiem skābekļa vakanču defektiem, kur šie piejaukumu joni, Ti katjonu gadījumā ar valenci mazāku par Ti⁴⁺, palielina lokālo skābekļa vakanču daudzumu lai saglabātu kopējo lādiņu neitralitāti. Skābekļa vakances sekmē/atvieglo Ti-O saišu šķelšanos anatāza struktūrā, kas reducē kopējo elementāršūnu tilpumu, kā rezultātā veidojas blīvāka rutila fāze [140].

Izmantojot iegūtos XRD difraktogrammas var novērtēt materiāla kristālisko struktūru kristalītu izmērus, lietojot Debaja-Šērera metodi. Protams, šī metode ļaut kvalitatīvi novērtēt iegūto paraugu, šo metodi nevajadzētu izmantot kā pamatmetodiku struktūras raksturošanai. Lai noteiktu kristalītu izmēru nepieciešams izvēlēties vienu kristālisko virzienu, piemēram, A fāzes (101) virziens. Izmantojot šo Bregu pīķi tas tiek integrēts, lai atrastu FWHM, un pielietojot formulu (47) aprēķina kristalītu izmēru.

$$D = \frac{y \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (47)$$

kur y bezdimensionāls ģeometrijas koeficients (0,94 šajā darbā), λ izmantoto rentgenstaru viļņu garums ($1,54 \cdot 10^{-10}$ m), β modas paplašinājums intensitātes maksimuma pusplatumam no kā tiek atņemta instrumentālā korekcija (korekcija 0,06), θ Bregu leņķis.

3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

3.1. Materiālu sintēze

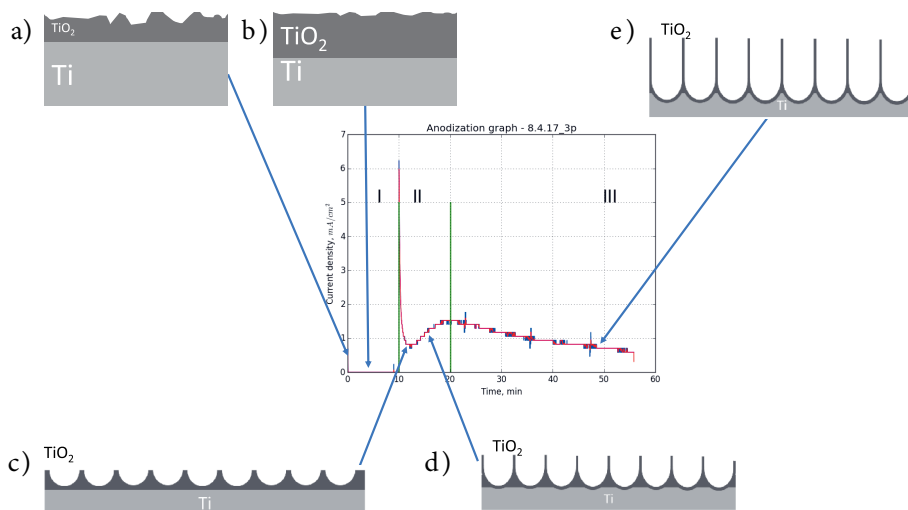
3.1.1. Anodēšanas procesa pārskats

Viens no vienpakāpju anodēšanas tehnoloģijas trūkumiem ir lēnais pārklājuma augšanas laiks, kas normālos apstākļos ir mērāms stundās. Pieņemot Mor et al. piedāvāto augšanas modeli, mēs varam redzēt klasisko strāvas-laika izvērse formu, kur pievadītais spriegums, radītais elektriskais lauks, palielina oksīda slāni, tam seko oksīda šķīšana un poru veidošanās [32].

Ti pamatne tiek attīrīts un pārņests uz elektrolītu skābekli saturošā vidē (gaiss un elektrolītā izšķīdušais skābeklis), rodas dabisks titāna oksīds, kas shematiski ir uzzīmēts 38. attēlā a). Ti pamatnei pievadot spriegumu varam sekmēt TiO_2 augšanu. Ja pievadītais spriegums ir par zemu lauka sekmētai anodēšanai, tas ir, pietiekamai jonu migrācijai cauri šo oksīda slāni, un līdz ar to struktūru veidošanai, veidosies blīvs oksīda slānis. Papildus ir jāņem vērā, ka elektrolītā nepieciešami joni, kas veidotu elektrolīta tilpumā šķīstošus savienojumus, piemēram, iepriekš minēto TiF_6^{2-} , literatūrā ir atrodami salīdzinājumi, kur bez F^- jonu klātbūtnes veidojas tikai blīvs oksīda slānis [27]. Šis slānis, turpmākajos anodēšanas posmos pievadot minimālo nepieciešamo spriegumu, ļauj iegūt vienmērīgāku elektriskā lauka sadalījumu, tādējādi atvieglo vienāda izmēra poru veidošanos un to sānu malu augšanu, kas pašorganizēšanās rezultātā dod vienmērīgu cauruļveida TiO_2 slāni. Klasiskā modeļa aprakstos dabiskā oksīda sākotnējais stāvoklis netiek ņemts vērā. Modificējot klasisko anodēšanu, sadalot to uz diviem soļiem/pakāpēm, kur vispirms izmantojot zemu spriegumu, kā minēts iepriekš zemāku par nanostruktūru veidošanos (1–9 V), oksīda augšanas ātrums ir lielāks par ķīmisko šķīšanu, jo nevar notikt elektriskā lauka sekmēta jonu difūzija un līdz ar to augšana. Otrajā solī/pakāpē tiek pievadīts anodēšanas spriegums, piemēram, H_3PO_4 un NaF, DIW elektrolītā virs 10V, kas nodrošina pašorganizēšanos un nanostruktūru augšanu. Šis modificētās anodēšanas divpakāpju metodes shematisks attēlojums, kopā ar strāvas-laika izvērsi, ir apskatāms 38. attēlā.

Šo anodēšanas procesu var sadalīt 3 daļās. I – zema sprieguma solis un oksīda augšana uz virsmas 38. attēli a) un b), II – anodēšanas sprieguma pielietošana kam seko straujš strāvas blīvuma kāpums, oksīda strauja augšana un sekojošs strāvas blīvuma kritums palielinātas pretestības dēļ, sākas ķīmiskā oksīda kodināšana un poru veidošanās 38. attēls c), tam seko pretestības samazināšanās un strāvas blīvuma palielināšanās, tālāka lauka sekmēta oksīda augšanas un šķīšanas 38. attēls d), III – poru dziļuma palielināšana 38. attēlā pāreja no attēla d) uz e), kam seko cauruļveida struktūras augšana un pretestības palielināšanās/strāvas blīvuma samazināšanās. Pārējais process ar jonu migrāciju aprakstu un reakcijām ir minēts iepriekš nodaļā par anodēšanas aprakstu.

Reģistrējot strāvas laika izvērsi iespējams netieši sekot līdzī augšanas procesam. Pēc tam redzēsim, piemēram, 46. attēlā, klasiskās anodēšanas gadījumā posms I nav klātesošs, savukārt kā



38. attēls. Izstrādātās modificētās anodēšanas modeļa shematiskais skaidrojums un tā dažādie posmi laikā: I dabiskā oksīda augšana; II poru veidošanās; III cauruļu attīstība un augšana. a) Dabiskais oksīda slānis; b) pirmais anodēšanas solis – zema sprieguma sekmēta oksīda veidošanās; c) oksīda šķīšana un caurumu veidošanās; d) caurumi pārtop par porām; e) poras aug un uz to malām veidojas caurules

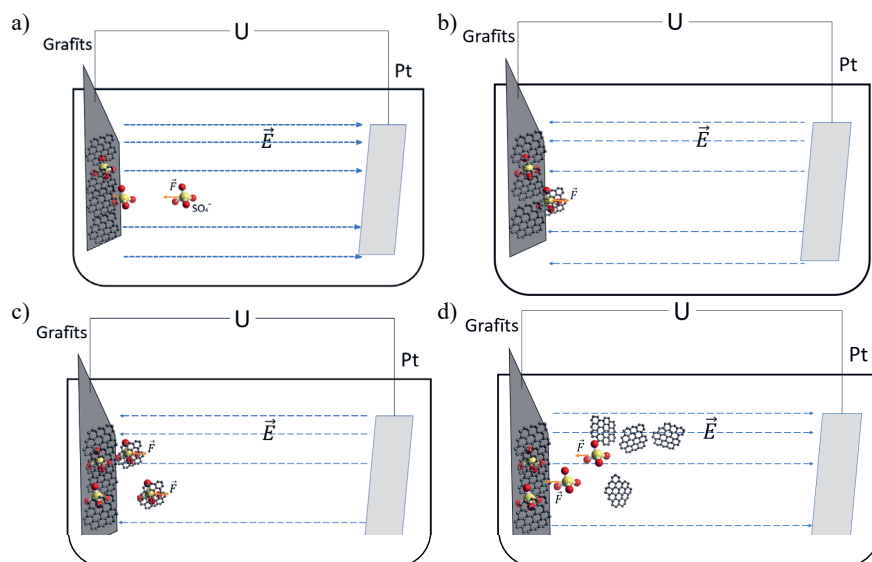
redzams 38. attēlā, divpakāpju anodēšanas gadījumā ir trīs posmi. Tūlītēja potenciāla pielietošana nodrošina lielu strāvas pieaugumu, pēc tam strauju kritumu oksīda augšanas dēļ, poru veidošanās nodrošina pretestības samazināšanos, un strāvas blīvuma palielināšanos uz virsmas.

3.1.2. Piejaukumu materiālu sintēze

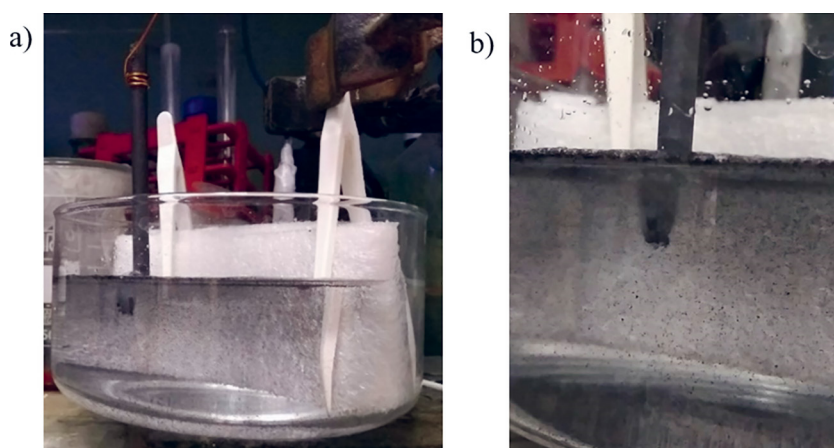
Piejaukumu materiāla izvēlei ir iespējami divi ceļi, komerciāla materiāla izmantošana, vai sintetēt šos materiālus, autors izvēlējās veikt izpēti abos virzienos un salīdzināt rezultātus. Tas attiecas gan uz neorganiskā elektrolīta paraugiem, gan organiskā elektrolīta paraugiem.

Oglekļa un grafēna kvantu punktus iespējams iegūt dažādos veidos. Kopumā ir piedāvāti atšķirīgi QD veidošanās mehānismi, izzīmējot divus klasiskos piegājienus, top-down vai bottom-up. Darba ietvaros tika sintetētas QD daļiņas dažādos veidos, kā pirmais tika izvēlēts top-down veids izmantojot grafīta atslāņošanu. Tiek iegūts grafēna daudz slāņu plāksnes, izmantojot grafīta elektroķīmisko atslāņošanu. Tajā tika izmantoti divi elektrodi, grafīta stienis kā darba elektrods, un platīns kā pretelektrods. Elektrodi ievietoti elektrolītā un pievadīts izvēlēts spriegums ar noteiktu polaritāti. Šajā gadījumā kā elektrolīts tika izmantota 0,5 M sērskābe. Polaritāte tiek mainīta izvēlētajā laika intervālā, piemēram, 30 sekunžu intervālā, tādā veidā nodrošinot sulfīdu jonu difūziju grafītā, starp oglekļa slāņiem, un, mainot polaritāti, sulfīda joni nevis difundē atpakaļ, bet veido gāzes burbuļus un mehāniski norauj oglekļa plāksnes un daļiņas. Atkarībā no difūzijas dziļuma un elektroda uzbūves tiek norautas mazākas vai lielākas plāksnes. Tika lietots signāls ar 10V amplitūdu, barošanas bloks un elektronika ir izstrādāts laboratorijā¹² ar papildus frekvenču modulāciju izvēlētai sprieguma amplitūdai.

¹² Īpaša pateicība Paulim Gurdzielam par bloka izveidošanu.



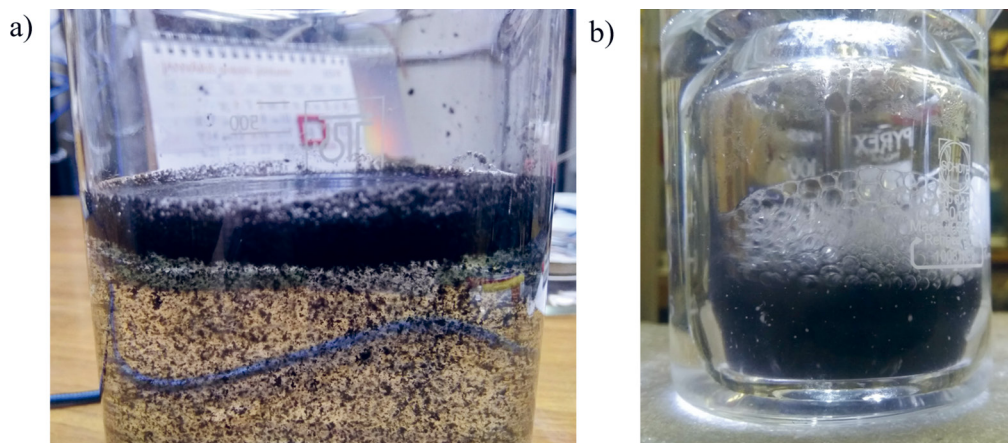
39. attēls. Atslāņošanas darbības principa shematisks attēlojums pa soļiem a) sākot no SO_4^- jonu migrāciju starp grafēna slāņiem; b) elektriskā lauka virziena izmaiņa; c) dažu oglekļa slāņu noraušana; d) procesa atkārtojums līdz ar izmainītu lauka virzienu



40. attēls. Grafīta stienis kā elektrods atslāņota grafēna daļiņu iegūšanai a) grafīta elektroda attēls pirms atslāņošanas; b) grafīta stieņa tuvināts attēls atslāņošanas sākuma posmā, redzamas daļiņas šķīdumā

Atkarībā no atslāņojamā elektroda sastāva/uzbūves (limēts, laminēts, saspīests u.t.t.), elektrolīta koncentrācijas, polaritātes un amplitūdas vērtības, un maiņas laika, iespējams iegūt atšķirīga izmēra daļiņas. Shematisks atslāņošanas attēlojums ir redzams 39. attēlā, kur elektriskā lauka ietekmē SO_4^- jonu migrācija un interkalācija ir attēlota pārspīlēti. Jāatzīmē, ka tas var notikt arī uz katoda, līdz ar to iespējams izmantot interkalēšanās procesu abos elektrodos. Tad tiek mainīta polarizācija ar tādu pašu sprieguma vērtību un elektriskais lauks velk SO_4^- jonus prom no interkalētā elektroda, atraujot nost vairāk slāņu grafēna plāksnes, kā redzams 39. attēlā d), elektrodu polarizācija tiek mainīta vēlreiz un process atkārtojas.

Atslāņošanas rezultātā tiek iegūta suspensija no skābes un oglekļa daļiņām, kā tas ir redzams 40. attēlā, kur oglekļa daļiņas ir ar atšķirīgiem izmēriem. Kā alternatīva grafīta stieņu izmantošanai ir metalurģijas tīģeļu izmantošana, tādā gadījumā iegūtais materiāls ir ar metālu un sāļu piejaukumiem, no kuriem ir vēlams atbrīvoties. Procesu un eksperimentālos parametrus iespējams atrast literatūrā.



41. attēls. Atdalītā oglekļa materiāla suspensijas fotoattēli a) pirms suspensijas sonificēšanas; b) suspensijas sonificēšanas laikā

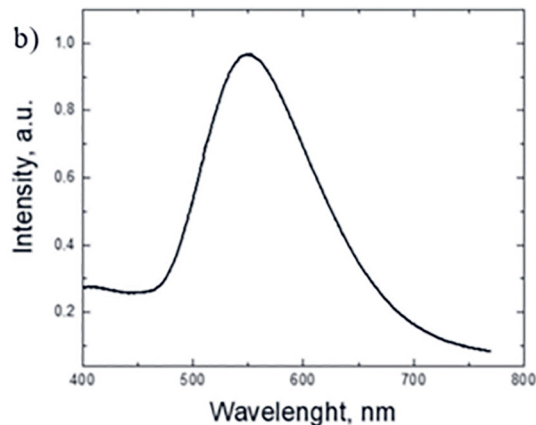
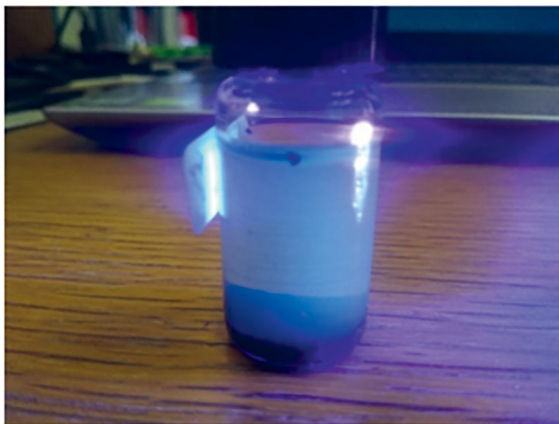
Atslāņotās daļiņas tiek ultrasonificētas ar sonotrodu organiskā vai neorganiskā šķīdinātājā, lai sadalītu iegūtās daudzslāņu grafēna plāksnes par dažu slāņu grafēna daļiņām. Pēc sonificēšanas paraugi tika karsēti cauruļ-tipa krāsnī ar konstantu reducējošas gāzes plūsmu (Ar/H_2) 900°C , lai atbrīvotos no piejaukumu defektiem, kas izveidojas lietošanas un atslāņošanas procesā, t. i., daļa sēra paliek starp grafēna slāņiem. Sonifikācijas procesa sākums un pats process redzams 41. attēlā.

Kā minēts iepriekš šis materiāls tiek nosaukts par G. Tālāk darbā G tiks izmantots kā piejaukumviela izstrādātajā *in situ* ievadīšanas metodē, detalizēts apraksts sekos nodaļā Oglekļa daļiņu pievienošana (G, H, Q). Iespējams mazāku daļiņu iegūšanai un virsmas aktivācijai, iespējams izmantot hidrotermisko apstrādi, kur teflona traukā tika ievietotas G daļiņas, karsētas 180°C 2 stundas, tad 200°C 4 stundas. Pēc šīs apstrādes tika iegūts šķīdums ar nelielu luminiscenci, kā redzams 42. attēlā. Šis materiāls tiek nosaukts par H, pievienošana TiO_2 un to rezultāti aprakstīti nodaļā Oglekļa daļiņu pievienošana (G, H, Q).

Salīdzināšanai tika aprobēta arī bottom-up metode, oglekļa nanodaļiņas iegūtas mikroviļņu sekmētā sintēzē. Daļiņu sintēzei tika lietoti urīnviela, citronskābe un ūdens masu attiecībā 1:1:16, tad šķīdums tika apstarots ar 800W mikroviļņiem līdz iegūtais šķīdums iztvaiko un paliek melna masa. Šī masa tika disperģēta dejonizētā ūdenī noteiktā koncentrācijā. Šo daļiņu suspensija manāmi luminiscēja apstarojot ar zilo lāzeri, redzams 42. attēlā b), norādot uz aptuvenu daļiņu izmēru. Šis materiāls, oglekļa kvantu punkti tiek nosaukts par CQD. Tālāk redzēsīm, ka CQD arī tika iestrādātas darbā apskatītā TiO_2 NT, bet šī darba ietvaros, tomēr pieminēs kā salīdzinājums G, H un Q daļiņu ietekmei. Ārpus šī darba papildus CQD materiālam tika apskatīts alternatīvs pielietojums kondensatoru izveidei, Palmbahs et al. [176], un kondensatoru izveidei izmantojot printēšanas metodi, Su et al. [177]. Šie pielietojumi ir ārpus šī darba konteksta, līdz ar to tālāk detalizēti netiek izskatīti, bet norāda uz sintēzes metodes validāciju un daļiņu dalību lādiņu pārnēsē.

Iepriekš minētās daļiņas H, G un arī CQD, tika pievienotas neorganiskā elektrolītā sintezētu NT pārklājumu veidošanai. Savukārt organiskā elektrolītā iegūtu NT pārklājumu veidošanai tika pievienotas citas daļiņas. Vienas no tām ir NC, kur sintēzes parametri aprakstīti un publicēti kopīgā darbā [178]. Īsumā, izmantojot elektroķīmisko atslāņošanas metodi, līdzīgi kā ar G daļiņām, 800 mL

a)



42. attēls. Sintezēto NP piemēri a) hidrotermiski apstrādāts daļiņas šķīdumā uzrāda luminiscenci; b) mikroviļņos iegūtu daļiņu (CQD) luminiscences spektrs, attēls ņemts no kopīgā darba Palmbahs et al. [176]

tilpuma elektrolītā tika ievietoti grafiņa (HOPG) elektrodi un tiem pievadīta impulsu veida potenciāls, kas svārstās starp +10V un 0V, katras 30 sekundes. 27 stundu garumā grafiņš tika atslāņots 1M NaN_3 elektrolītā, ar sekojošu atslāņotās frakcijas sonificēšanu un pakāpenisku filtrēšanu, un skalošanu.

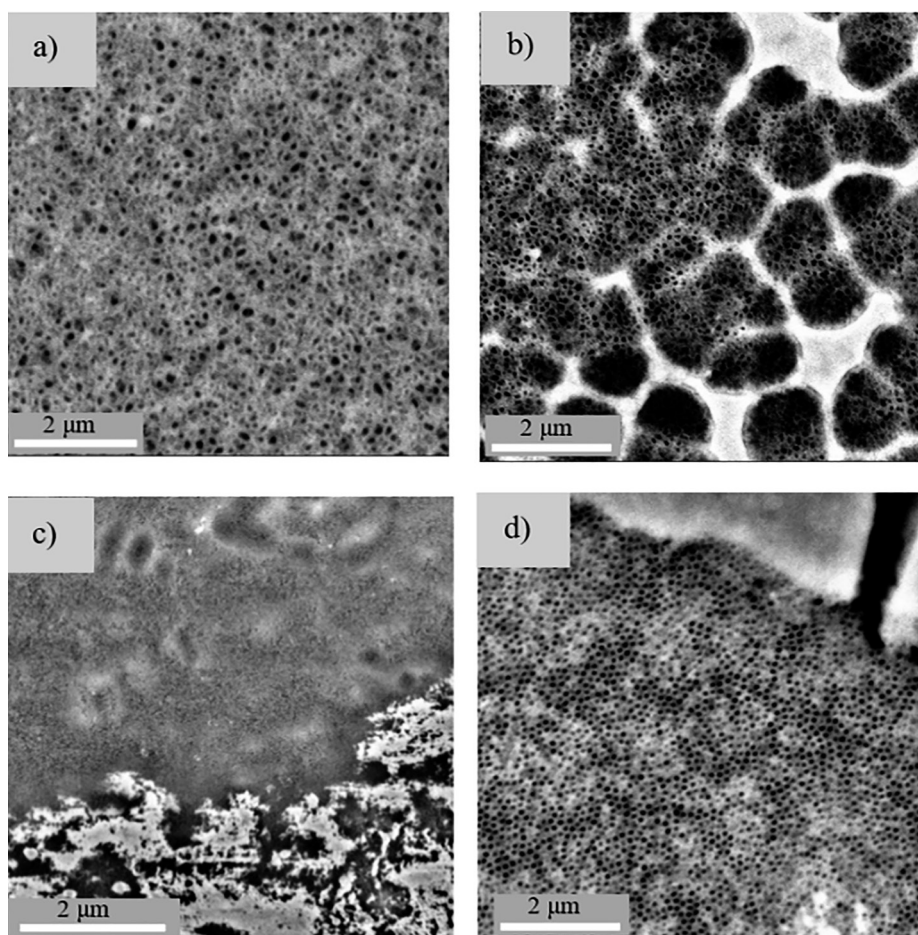
Šī darba ietvaros atslāņošanas precīzāks mehānisms netiek apskatīts, vairāk informācijas var meklēt avotos kā [178; 179; 180]. Slāpekļa dopēts grafiņš un tā atvasinājumi ir radījuši savu interesi izpētei un pielietojumiem. Piemēram, analogs slāpekļa dopēts materiāls izmantots jau minēto enerģijas uzkrāšanas iekārtu izstrādei [176; 178], vai CO_2 elektrokatalītiskai reducēšanai [181]. Līdzīgi kā ar atslāņošanas procesa aprakstu, ir pārbaudīti specifiski alternatīvi pielietojumi, lai gan materiāls primāri tika sintezēts fotokatalītisko īpašību izpētei. Tas parāda, ka izstrādātās metodes un materiāli ir pielietojami plašāk, kas ir ārpus šī darba ietvara, līdz ar to netiks izskatīts tālāk.

3.2. Neorganiskā elektrolītā iegūts TiO_2 pārklājums

3.2.1. Nanostrukturēta pārklājuma veidošana

Kā minēts literatūras aprakstā ir divi piedāvātie TiO_2 NT augšanas modeļi, primārais modelis ir elektriskā lauka sekmēta jonu difūzija, un cauruļu augšana uz metāls-oksīds robežvirsmas (Ti-TiO_x), kas nozīmē, ka ir svarīgi kāda ir dabiskā oksīda virsmas morfoloģija. Tas ir, ja oksīda virsma ir nelīdzena un/vai ar defektiem, jonu difūzija notiek nevienmērīgi, tiek iegūts nevienmērīgs cauruļu pārklājums, vai tas netiek iegūts vispār. Līdz ar to nepieciešama virsmas sagatavošana, t. i., pulēšana un tīršana.

Lai uzlabotu anodēšanas rezultātus, ir izstrādāta/piedāvāta adaptēta anodēšanas metode kurā tiek ieviests papildus zema sprieguma solis, kā tas aprakstīts 38. attēlā. Adaptēta divpakāpju anodēšanas metode, tiek apskatīta salīdzinājumā ar klasisku vienpakāpju anodēšanu pēc dažādiem parametriem, primāri, OCP un PCR vērtību salīdzinājumā. Līdz ar to iespējams veikt dažāda vieda pirmā soļa izpēti, noteikts spriegums dažādus laika periodus, atšķirīgi spriegumi noteiktu laiku u. c.



43. attēls. SEM mikroattēli paraugiem sintezētiem ar zema sprieguma soli. a) daļēji aizvērtas caurules; b) daļēji pārklātas caurules ar blīvā oksīda slāni; c) daļēji pārklātas caurules; d) daļēji pārklātas caurules lielākā palielinājumā

Darbā tiek apskatīts zema sprieguma soļa ieviešana un ietekme uz iegūto pārklājumu īpašībām. Šim solim ir jābūt zem lauka sekmētas pārklājuma veidošanās, tātad pirms nanostruktūru augšanas robežas. Literatūrā neorganiskam elektrolītam šāda robeža ir atrodama kā 10 V. Empīriski pārbaudot neorganiskā elektrolītā, bez HF izmantošanas, spriegumi zem 15 V veido blīvu oksīda kārtiņu un nanostruktūras neveidojas. Apskatīsim vairākus pirmā soļa variantus un salīdzinājums ar klasisku anodēšanu. Tātad raksturojot anodēšanas spriegumus zem NT veidošanās var attiecināt zemu spriegumu U_{zems} un anodēšanas spriegumu U_{anod} .

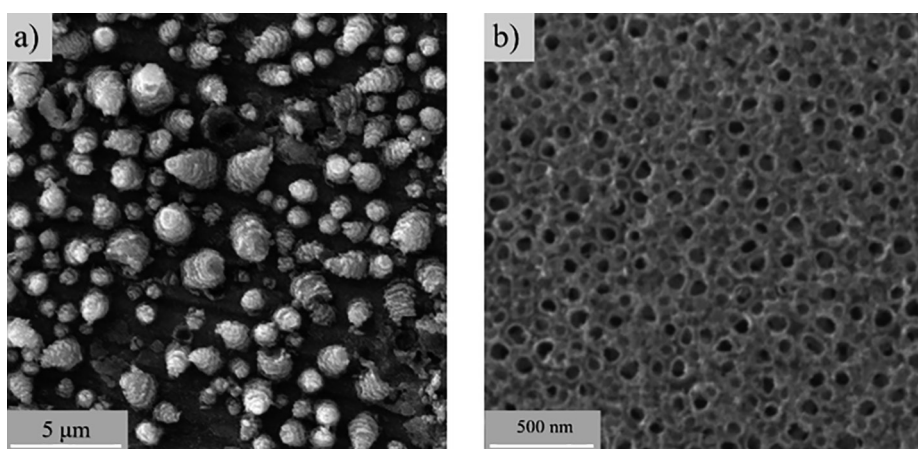
Izmantojot vienpakāpju anodēšanu un divpakāpju anodēšanu iegūstamā virsma tomēr ir daļēji nosepta ar TiO_2 blīvu slāni, tas ir, cauruļu virsmas ir aizvērtas, kā tas ir redzams 43. attēlā. Kur attēlā a) redzamas atvērtas caurules ar daļēju blīva oksīda kārtas pārklājumu, b) cauruļu sistēma pārklāta ar lielākām blīva oksīda salām, c) atvērtu cauruļu pārklājums ar blīva oksīda kārtiņu pa virsu, d) izteikti atvērtu cauruļu sistēma.

Ir vērts atzīmēt, ka pēc anodēšanas ir jāveic paraugu skalošana, lai noskalotu uz virsmas paliekošu elektrolīta pārpalikumu, īpaši tas attiecas uz virsmas paliekošu fluorīda pārpalikumiem. Šādi pārpalikumi ne tikai samazina virsmas aktivitāti, bet arī izmaina izmantojamo elektrolītu fotoaktivitātes mērījumos, līdz ar to tas ir visnotaļ nevēlams rezultāts no kā ir jāatbrīvojas.

Variējot gan ar fluora daudzumu elektrolītā, gan citiem anodēšanas parametriem, iespējams iegūt arī atšķirīgas nanostruktūru formas, kā piemēram, īpašu morfoloģiju ar “kāpurveidīgiem” izaugumiem vai cauruļu tipa pārklājumu. Kāpurveidīgs pārklājums ir redzams 44. attēlā a), šī pārklājuma veidošanās skaidrojama ar lauka sekmētu oksīda augšanas pārsvaru pār ķīmisko šķīšanu, ko varētu izraisīt nevienmērīgs elektriskā lauka sadalījums uz virsmas kopā ar elektrolīta sastāvu. Vai arī nevienmērīga virsmas ķīmiskā šķīšana un TiF_6^{2-} šķīšana tilpumā, tas norādītu uz oksīda veidošanās un oksīda šķīšanas ātrumu nesasnietu līdzsvara stāvokli, kur oksīda augšana ir pārsvaru. Kāpuru esamība norāda uz lielāka fluora jonu daudzuma nepieciešamību.

Varētu domāt, ka iegūtās struktūras ir saistītas ar iegūto cauruļu sabrukšanu karsēšanas ietekmē, ja karsēšanu nodrošina ar ūdens klātbūtni, piemēram, mitrā dienā izmantojot atmosfēras gaisu kā karsēšanas atmosfēru. Šādu iegūto nanocauruļu izjukšana ir aprakstīta pie kristāliskās struktūras apraksta, detalizēti var skatīt Varghese et al. [172] un Hébrard et al. [175] darbos. Bet minētās struktūras izjukšana tiek atzīmēta augstās temperatūrās, savukārt šajā darbā tā nav novērot. Alternatīvi, iespējams apzināti audzēt nevis pašorientētas cauruļu struktūras, bet dažāda veida citas ģeometrijas izaugumus, līdzīgus kā redzami 44. attēlā, bet tas ir ārpus šī darba mērķa.

Lai pārbaudītu kā anodēšanas modifikācija un U_{zems} laiks ietekmē virsmas raupjumu, virsma tika apskatīta ar Atom spēka mikroskopu (AFM NT-MDT Spectrum Instruments s-SNOM). Sērijas sintēzes anodēšanas parametri apkopoti 6. tabulā.



44. attēls. SEM mikroattēli paraugiem ar zemu pievadītu spriegumu, a) redzami “kāpurveidīgs/kāpostveidīgs” pārklājums ar raksturīgo izmēru 1–2 μm ; b) NT pārklājumu ar raksturīgo diametru ap 100 nm

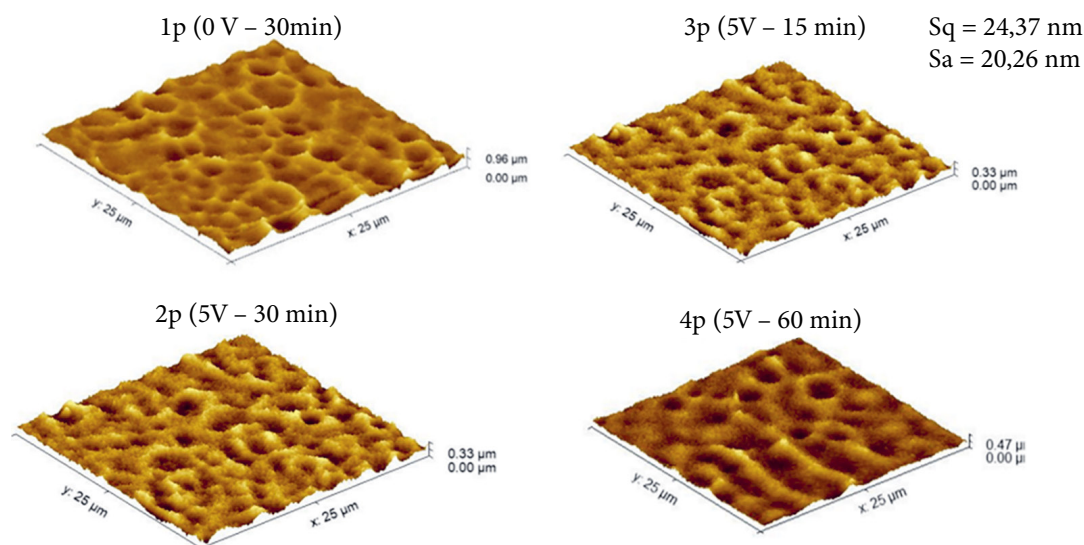
6. tabula. Paraugu sērijas sintēzes parametru apkopojums, lai novērtētu anodēšanas laika ietekmi uz virsmas raupjumu un fotoelektroķīmiskām īpašībām

Paraugs	U_{zems} , V	Laiks, min	U_{anod} , V	Laiks, min
1p	0	0	20	30
2p	5	10	20	30
3p	5	10	20	15
4p	5	10	20	60

Salīdzinot 2p-4p paraugu virsmas starp modificētas divpakāpju anodēšanas paraugiem, piemēram, 5x5 μm, palielinot paraugu anodēšanas laiku palielinās attālums no virsmas zemākā līdz virsmas augstākajam punktam no 101 nm līdz 240 nm. Tas sakrīt ar sagaidāmo laika ietekmi uz pārklājuma slāņa biezumu. Bet palielinās arī virsmas vidējais raupjums no 20,26 nm līdz 23,23 nm, kas var norādīt uz vairāk attīstītu cauruļu virsmu.

Salīdzinot paraugu ar un bez zemā spriegumu soļa redzams, ka paraugam bez zemā sprieguma ir vairāk attīstīts vidējais raupjums 66,86 nm (1p), salīdzinot ar 38,19 nm (2p) paraugam ar U_{zems} . Līdz ar to var secināt, izmantojot modificēto anodēšanu ar zemo sprieguma soli dod gludāku virsmu un izteiktu morfoloģijas sīkstruktūru, kas var norādīt uz lielāku iegūstamo virsmas laukumu. 45. attēlā ir redzamas 6. tabulas paraugu virsmu AFM attēli, kur virsmas raupjums ir atkarīgs no pievadītā zemā sprieguma. Pievadot 5V zemo spriegumu virsma ir ar gludāku morfoloģiju, savukārt klasiski anodēta parauga virsmas morfoloģija ir raupjāka ar lielākām virsmu izmaiņām, ielejām un kalniem. Līdz ar to pievadot zemo sprieguma soli virsma tiek izlīdzināta, vienlaicīgi palielinot šī blīvā oksīda slāņa biezumu. Salīdzinot anodēšanas laika ietekmi uz virsmas gludumu redzams, ka pie 60 minūšu anodēšanas ir iegūtas lielākas virsmas morfoloģijas izmaiņas.

Līdzīgā paraugu sērijā, kur tika izmantota pulēšanas pasta un F^- jonu koncentrācija 0,96wt% ar H_3PO_4 saturu, sintēzes parametri apkopoti 7. tabulā. Šajā sērijā virsmas pulēšana ar ķīmisko kodināšanu netika veikta.



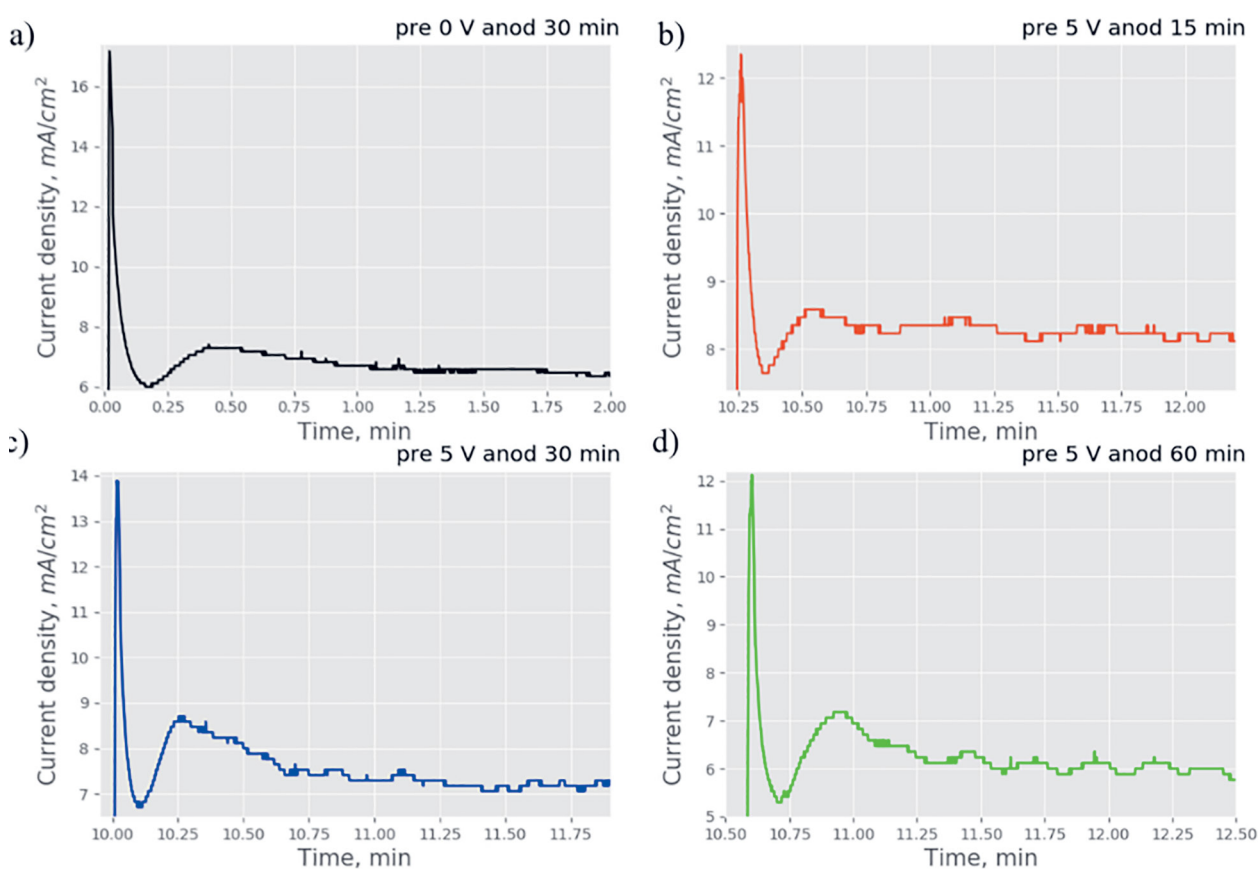
45. attēls. AFM attēli paraugiem 1, 2, 3, 4 no 6. tabulas. Redzams, ka virsmas porainība un gludums mainās līdz ar pirmā soļa ieviešanu un anodēšanas laiku. a) paraugam 1p virsmas vidējā raupjums 66,86 nm; c) turpretim 2p ar 38,19 nm, līdzīgi mazāks vidējā raupjums parādās; b) 3p un d) 4p paraugiem

7. tabula. Paraugu sērijas sintēzes parametru apkopojums. Anodēšanas laiks no 15 min līdz 60 min

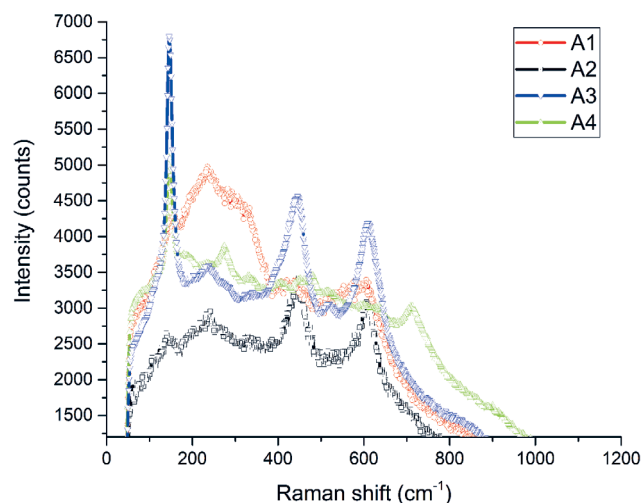
Parametrs	(A1)	(A2)	(A3)	(A4)	mērvienība
Kodināšana	0	0	0	0	s
U_{zems}	5	0	5	5	V
Laiks	10	0	10	10	min
U_{anod}	20	20	20	20	V
Laiks	15	30	60	30	min

Kā minēts metodiskajā daļā, šim paraugu sērijām anodēšanas procesam iespējams sekot izmantojot testa pretestību un līdz ar to strāvas blīvuma izvērsi laikā, piemēram, ko redzējam 38. attēlā. Vairākus anodēšanas strāvas blīvumu izvērses attēlus redzam 46. attēlā, kur mūs interesē tikai sākotnējā procesa daļa. Izvērses forma ir līdzīga visiem paraugiem, tiek vēroti klasiskie posmi I, II un III, kā tas bija redzams 38. attēlā, ar strāvas blīvuma palielināšanos, sekojošu samazināšanos un atkārtotu kāpumu pēc poru/cauruļu veidošanās. Atšķirība ir maksimālā piķa vērtībai, mainoties no $16,7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ vienpakāpju gadījumā uz $12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ A1 un A3 paraugiem, savukārt A4 vērtība sasniedz apmēram $14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Papildus redzam, ka poru veidošanās ir atšķirīgas, kā to redzam no strāvas izvērses minimuma laika un dziļuma atšķirībām. Pirmā soļa ieviešana samazina poraina oksīda veidošanos apmēram uz 50% salīdzinot pēc strāvas blīvuma minimuma un nākošā pārliekuma punkta. Tas norāda uz atšķirīgiem procesu laikiem, jo pie pirmā soļa esamības uz virsmas ir biežāks oksīda slānis, kas, kā redzējam no 45. attēla, nodrošina gludāku un smalkāku sīkstruktūru uz virsmas.

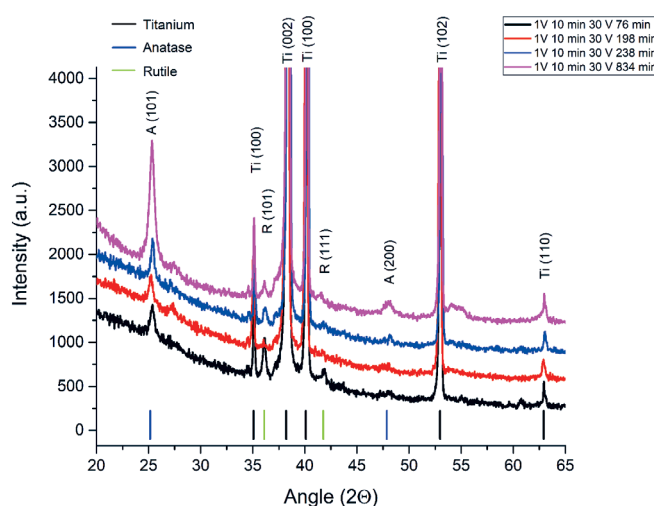
Šai paraugu sērijā redzams, ka pie lielāka anodēšanas laika ir izteiktākas kristāliskās struktūras, specifiski anatāza fāzes Raman spektrs, kā tas ir redzams 47. attēlā. Pirmā soļa esamība šķietami sekmē anatāza fāzes veidošanos, un paraugs bez zemā soļa uzrāda izteiktāku rutila spektru (A2), savukārt izteiktākais anatāza spektrs ir paraugam ar lielāko anodēšanas laiku (A3).



46. attēls. Divpakāpju anodēšanas strāvas blīvuma izvērses laikā, salīdzinājums starp klasisku un modificētu anodēšanas metodi. a) Klasiskās metodes izvērse; b) līdz d) modificētās metodes izvērses pie dažādiem anodēšanas laikiem



47. attēls. Paraugu sērijas Raman spektri. Salīdzinājums paraugiem ar modificētu anodēšanas metodi (A1, A3, A4) un klasisku anodēšanu (A2)



48. attēls. XRD difraktogrammas atkarībā no anodēšanas ilguma pie pirmā soļa 1V, 10min un anodēšanas spriegumu 30V dažādu laiku. Palielinot anodēšanas laiku palielinās iegūtā anatāza fāzes īpatsvars

Literatūrā ir atrodami atšķirīgi uzskati par TiO_2 fāžu fotoaktivitāti, bet ir pieņemts, ka anatāza fāzei ir lielāka lādiņnesēju vadītspēja un lielāka fotokatalitiskā aktivitāte, sevišķi ņemot vērā, ka klasisks references materiāls P25 ir vairākumā anatāza fāzē, lai gan šajos materiālos ir arī zināms rutila daudzums. No otras puses molekulārās aktivitātes un lādiņu akceptoru pievienošanas rezultātā tika konstatēts, kas liela iespējamība anatāza lielākai aktivitātei ir, ne tikai ģenerēto caurumu reducējošais potenciāls, bet gan kombinācija no virsmas saistītiem un brīviem hidroksīdjonu radikāļiem. Tas ir tieši uz anatāza veidojas vairāk brīvie $\cdot\text{OH}^-$ radikāļi gan tieši pie virsmas, gan arī brīvi, t. i., tie var difundēt elektrolīta tilpumā un piedalīties *red-oks* procesos. Tas norāda uz to, ka nepieciešams saprast, vai iegūstamā kristāliskā struktūra ir atkarīga arī no zemā soļa ieviešanas, vai iespējams tādējādi modificēt iegūstamo fāžu attiecību/sastāvu.

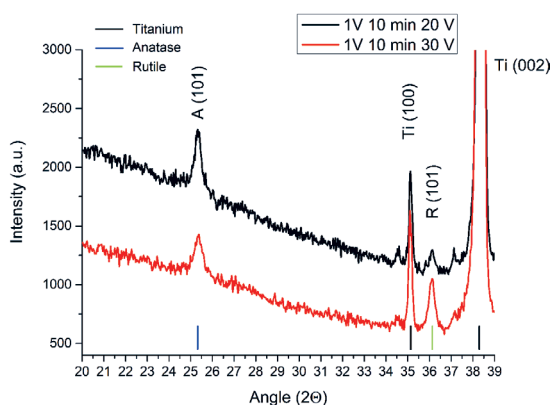
Apskatot iegūto kristālisko struktūru atkarībā no anodēšanas laika, ko redzam 48. attēlā, laiks ietekmē iegūto kristālisko struktūru. Izteikti lielāks anatāza pārsvars veidojas ilgākā anodēšanas procesā.

Novērtējot fāzu izmaiņas kvantitatīvi redzam, ka pie zemiem anodēšanas laikiem iegūstam lielāku rutila pārsvaru, kas norāda uz plānu oksīda kārtiņu, savukārt palielinot anodēšanas laiku arī oksīda kārtiņas biezums palielinās, līdz ar to iespējams iegūt vairāk anatāza, tā elementāršūnas izmēru dēļ. Lai iegūtu fāzu daudzuma novērtējumu, A un R pīķu relatīvās intensitātes tiek noteiktas pēc fona noņemšanas un grafika iztaisnošanas. Tad tiek salīdzinātas fāžu attiecības. Rezultātus redzam 8. tabulā, palielinot anodēšanas laiku anatāza daudzums palielinās. Neskatoties uz relatīvi zemu karsēšanas temperatūru, šajā gadījumā 450°C 240 min, iegūto paraugu struktūru nosaka slāņa biezums, kas ir atkarīgs no anodēšanas veida un laika. Tātad fāžu attiecība izmainās līdz ar anodēšanas laika palielināšanu.

Savukārt apskatot atšķirīgus anodēšanas spriegumus, piemēram, 20V un 30V paraugus modificētā divpakāpju anodēšanā ar pirmo pakāpi 1V 10 min, vienādu anodēšana laiku, iegūstam, ka zemāks anodēšanas spriegums (20V) nodrošina lielāku anatāza daudzumu paraugā, kā tas ir redzams 49. attēlā un 9. tabulā. Ir vērts pievērst uzmanību, ka tiek iegūts tieši R(101) Bregu pīķis.

8. tabula. Divpakāpju anodēšanas paraugu R/A salīdzinājums atkarībā no anodēšanas laika, palielinot anodēšanas laiku palielinās anatāza īpatsvars

Laiks, min	A (101), r.v.	R(101), r.v.	R/A
76	1429,3	1051,5	0,7
198	1466,5	735,2	0,5
238	1581,4	798,8	0,5
834	2293,9	701,3	0,3



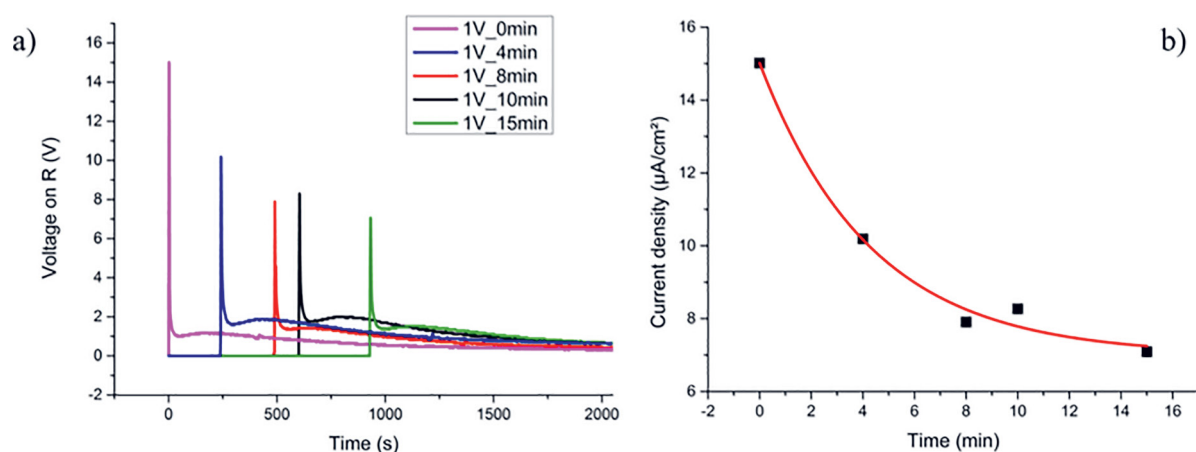
49. attēls. XRD difraktogrammas TiO₂ paraugiem iegūtiem ar modificētu anodēšanas metodi, izmantojot atšķirīgus anodēšanas spriegumus 20V un 30V

9. tabula. Izstrādātās modificētās anodēšanas sprieguma, 20V un 30V, ietekme uz kristālisko struktūru

U _{anod} , V	A(101)	R(101)	R/A
20	2022,5	997,5	0,49
30	1429,3	1051,5	0,74

10. tabula. Sintēzes parametru apkopojums sērijai ar 1 V zemo sprieguma soli un 30V anodēšanas spriegumu

Parametrs	0V_0min	1V_4min	1V_8min	1V_10min	1V_15min	m.v.
Kodināšana	0	0	0	0	0	s
U_{zems}	0	1	1	1	1	V
t	0	4	8	10	15	min
U_{anod}	30	30	30	30	30	V
t	40	40	40	40	40	min



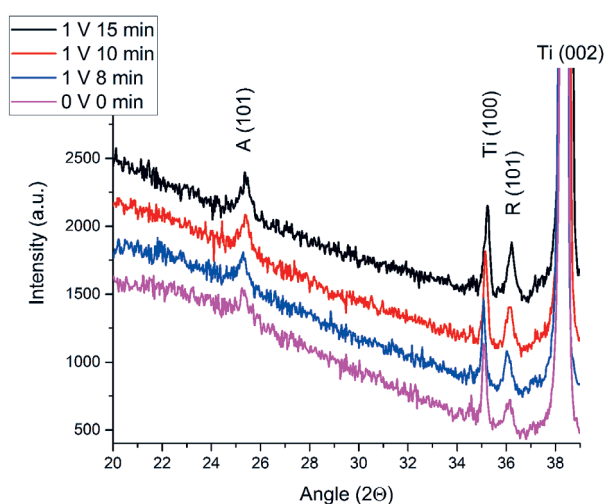
50. attēls. Anodēšanas strāvas blīvuma izvērse laikā a) Zema sprieguma ilguma ietekme uz strāvas blīvuma vērtībām. $U_{zems} = 1\text{V}$ no 0 (klasiskā anodēšana) līdz 15 min (modificētā anodēšana); b) strāvas blīvumu pīķu maksimumu vērtības atkarībā no soļa ilguma. Redzam strāvas pīķu vērtību samazinājumu līdz ar laika palielināšanu

Šķietami visos līdz šim apskatītos gadījumos iegūts anatāza/rutila maisījums, līdzīgi kā klasiskam P25 materiālam. Apskatot literatūru un meklējot kristalizācijas parametrus, tai skaitā fāžu pārejas nosacījumus un apstākļus, nonākam pie secinājuma, ka karsēšanas atmosfēra ar skābekļa klātbūtni kopumā sekmē rutila veidošanos, kur ir atšķirīgi skaidrojumi kāpēc tā notiek. Viens skaidrojums ir intuitīvi skaidrs, notiek fāžu pāreja $A \rightarrow R$. Otrs skaidrojums ir, ka notiek nevis fāžu pāreja, bet termiskā oksīda kārtiņas augšana. Tas ir skaidrots tālāk un redzams 78. attēlā, kur attēls ir ņemts no Yoo et al. darba [182], tajā Yoo et al. aprakstīja termiskā oksīda veidošanos uz oksīds/metāls robežvirsmas zem TiO_2 NT pārklājuma. Papildus tas ir aprakstītas šī darba 80. lpp, nodaļā Atmosfēras un temperatūras ietekme.

Zema sprieguma soļa ilguma ietekme ir novērtējama arī no strāvas blīvuma izvērse laikā izmaiņām. Šis paraugu sērijas sintēzes parametru apkopojums ir redzams 10. tabulā, $U_{zems} = 1\text{V}$ atšķirīgu laika periodu, no 0 līdz 15 minūtēm, ar sekojošu vienādu anodēšanas spriegumu un laiku. Apskatot strāvas blīvuma izvērse laikā paraugu sērijai ar atšķirīgu zema sprieguma ($U_{zems} = 1\text{V}$) soļa ilgumu, t. i., no 0 līdz 15 min, redzam, ka grafiki seko sagaidāmai formai un ir redzami 50. attēlā. Kur 50. attēlā a) redzams izvērse formas un 50. attēlā b) maksimālo strāvas blīvumu vērtību atkarība no U_{zems} soļa ilguma. Pīķu maksimumi uz Ti pēc anodēšanas sprieguma pievadīšanas

samazinās palielinoties soļa garumam. Bez zema sprieguma pievadīšanas (0 min) strāvas blīvuma vērtība ir augstāka, salīdzinājumā ar paraugiem ar pievadīto zemo spriegumu. Sprieguma pievadīšana sekmē blīvā oksīda veidošanos uz Ti virsmas, anodēšanas sprieguma pievadīšana nodrošina zemāku vērtību pie biežāka oksīda. Bez zema sprieguma pievadīšanas, strāvas blīvuma vērtība ir visaugstākā, jo oksīda slānis ir ar mazāko biezumu. Tas sakrīt ar pieņemto modeli un saprātīgi par anodēšanas procesu, un sakrīt ar iepriekš redzētiem datiem.

Šīs sērijas strukturālās izmaiņas ir redzamas 51. attēlā. Paraugi tika iegūti izmantojot 10. tabulā redzamos parametrus¹³. Strukturālās atšķirības nav lielas, visiem paraugiem ir vērojami A (101) un R (101) pīķi. Ir svarīgi atzīmēt, vērojama tikai R(101) klātbūtne. To savstarpējā intensitāšu attiecība ir redzama 11. tabulā, kur, ņemot vērā, iegūtā pārklājuma kristāliskās struktūra paliek nemainīga ieviešot zemo sprieguma soli. Iegūstāmās kristālisko fāžu attiecība ievērojami nemainās, kā redzam no 11. tabulas A(101) un R(101) intensitāšu salīdzinājums.



51. attēls. XRD difraktogrammu salīdzinājums starp paraugiem iegūtiem ar modificētu divpakāpju anodēšanu ar pirmo soli 1V mainīgu laiku un klasisku vienpakāpju anodēšanu (rozā krāsas grafiks 0V 0 min). Visiem paraugiem anodēšanas spriegums ir 30V

11. tabula. A(101) un R(101) intensitāšu salīdzinājums atkarībā no anodēšanas veida un pirmā soļa ilguma

Laiks, min	A (101)	R(101)	R/A
0	245,5	1221,9	0,92
2	222,3	243,1	0,92
8	274,9	246,9	0,9
10	323,4	307,9	0,95
15	362,8	381,6	1,05

¹³ Paraugi karsēti gaisa atmosfērā 240 min, 450 °C.

12. tabula. R/A Intensitāšu atkarība no spriegumu zemajā solī, modificētā anodēšanā iegūtiem paraugiem

U_{zems}, V	Laiks, min	R/A
1	10	0,95
2,5	10	0,95
5	10	0,62

13. tabula. Zema sprieguma soļa ietekme uz R/A attiecību, soļa ilgums 10 min ar tālāku anodēšanu pie 20 V

U_{zems}, V	A (101)	R(101)	R/A	A (301)	R/A
4	352,1	3126,5	8,88	2767,5	1,13
5	472,8	2016,6	4,27	1922,6	1,05
8	297,4	3290,3	11,06	2209,1	1,49

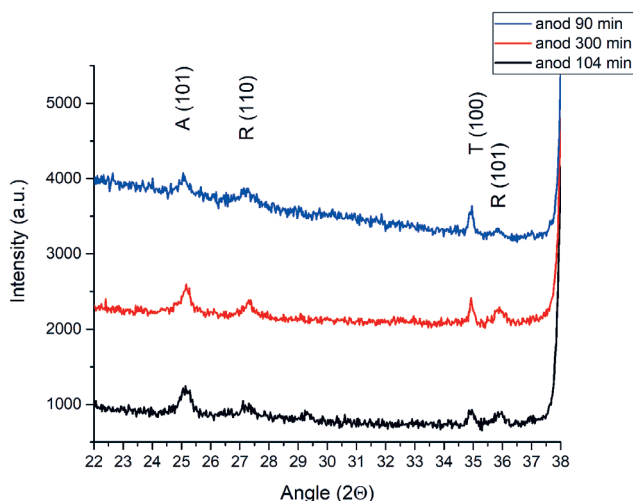
14. tabula. Zemā sprieguma soļa ietekme uz A/T attiecību, spriegums 2V līdz 8 V, ilgums 10 min, anodēšana veikta pie 20V.

U_{zems}, V	Ti (102)	A (301)	A/T
2	8802,2	1660,5	0,19
3	12631,9	2265,5	0,18
4	16341,4	2767,5	0,17
5	9192,9	1922,6	0,21
8	15379,5	2209,1	0,14

Lietojot zemā sprieguma soļa ilgumu līdz 10 min, stipri nemaina fāžu attiecību, savukārt palielinot šo laika soli palielinās rutila daudzums. Uzstādītais darba mērķis ir palielināta fotokatalītiskā aktivitāte, tātad anātāza fāzes īpatsvara palielinājums ir vēlamais rezultāts. No otras puses zemā sprieguma soļa ietekme var realizēties ne tikai tā ieviešanā, bet sprieguma laikā un vērtībā. Kā to redzam 11. tabulā, R/A attiecība izteikti daudz nemainās, tomēr, sākumā A īpatsvars palielinās. Kam seko tā samazināšanās, līdz ar to ir vērts uzdot jautājumu, kā mainīgs spriegums ietekmēs rezultātu. Šajā gadījumā 10 min ar atšķirīgu spriegumu vērtībām, no 1 līdz 5 V, rezultāti redzami 12. tabulā. Zemā sprieguma soļa ieviešana var sekmēt anātāza fāzes īpatsvaru izvēloties optimālu spriegumu un laiku.

OCP un PCR vērtības šai paraugu sērijai ir attēlotas un aprakstītas tālāk, piemēram, 82. attēlā. Apskatot fāžu sastāvu, šai sērijai, un salīdzinot ar paraugu morfologiju redzam, ka zema sprieguma pievadīšanas solis ietekmē fāžu sastāvu zemāko spriegumu diapazonā, ne tikai ar atšķirīgu pirmā soļa ilgumu, līdzīgi kā bija redzams 51. attēlā un 11. tabulā, bet arī sprieguma vērtību. Salīdzinot 4 līdz 8 V zemā sprieguma soļus iegūstam pārlikuma punktu kurā anātāza īpatsvars ir lielākais izmantojot 5V spriegumu, kā tas ir redzams 13. tabulā.

No 13. tabulas datiem redzam pārlikuma punktu pie 5V zemā sprieguma soļa, kur ir lielākais A fāzes īpatsvars. Līdz ar to varam arī salīdzināt ar Ti daudzumu paraugā, kas nemainās, pieņemot fāžu pāreju kristalizācijas procesā, būtu jāmainās tikai to attiecībai, nevis Ti Bregu pīķu intensitātēm, līdz ar to arī Ti sastāvs. Pieaugot anātāza fāzes daudzumam A/T attiecība samazināsies. Salīdzinošie rezultāti, apkopoti 14. tabulā, norāda uz A īpatsvara lielāko daudzumu ap 5V sprieguma.



52. attēls. XRD difraktogrammas, anodēšanas sprieguma ilguma ietekme uz fāžu sastāvu izmantojot 5V zemā sprieguma soli un 20 V anodēšanas spriegumu. Anodēšanas laiks mainīts no 90 līdz 300 min, paraugi izkarsēti 550°C gaisa atmosfērā 240 min

15. tabula. Anodēšanas laika ietekme uz fāžu sastāvu pie 5V zemā sprieguma soļa un 20 V anodēšanas sprieguma, kur anodēšanas laiks tiek mainīts no 90 līdz 300 min, paraugi izkarsēti gaisa atmosfērā 240 min 550°C

Laiks, min	A/R
90	1,3
104	2,7
300	2,3

Tomēr pirmā soļa ieviešana būtu pārbaudāma arī atsevišķi, t. i., vai ieviešot pirmo soli un paturot kopējo anodēšanas laiku līdzīgi mainās iegūstamā kristālisko fāžu attiecība. Sākot ar fāžu attiecību atkarībā no anodēšanas laika, tas ir redzams 52. attēlā, kur attēlotas šīs XRD difraktogrammas.¹⁴

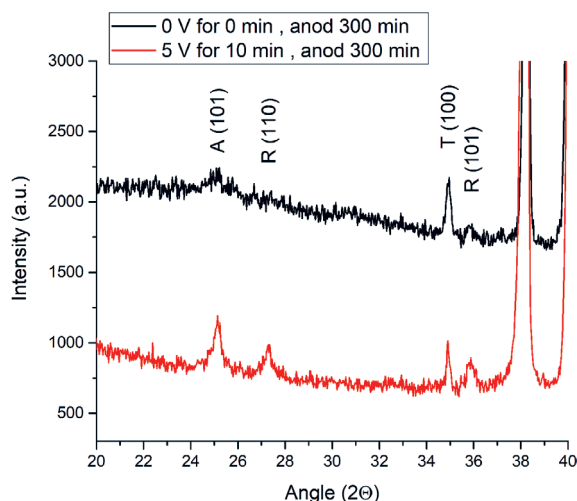
Šajos pārklājumos, un līdz ar to anodēšanas laikos, vērojama gan anatāza, gan rutila fāzes, atcerēsimies, ka šie paraugi karsēti 550°C, kas norāda uz karsēšanas atmosfēras ietekmi. Iegūstamās attiecības ir redzamas 15. tabulā, tiek iegūts lielāks anatāza pārsvars līdz pat 2,3 reizēm.

Salīdzinot gara anodēšanas laika gadījumu, ar un bez zemā sprieguma soļa ieviešanu¹⁵, 53. attēlā redzam, bez zemā sprieguma soļa struktūru ar anatāza un rutila klātbūtni, ar zemo sprieguma soli, struktūrā lielāks anatāza īpatsvars. Kas sakrīt ar iepriekš novēroto. Pirmā soļa ieviešana sniedz 1,95 reizes lielāku anatāza fāzes daudzumu salīdzinājumā ar klasisku anodēšanu. Vēl jo vairāk, bez zemā sprieguma soļa iegūtais A (101) pīķis ir platāks un ar zemāku intensitāti norādot uz zemāku kristalizācijas pakāpi¹⁶.

¹⁴ Šo paraugu sintēzes parametri: anodēti divpakāpju metodē ar zemo anodēšanas soli 5V 10 min, izmantotais anodēšanas spriegums 20V no 90 līdz 300 min. Paraugi karsēti 550 °C gaisa atmosfērā 240 minūtes.

¹⁵ Paraugi anodēti pie F⁻ 0,12 wt%, ar attiecīgi 20V anodēšanas spriegumu un 300 minūšu anodēšanas laiku

¹⁶ Paraugi karsēti 550 °C 240 minūtes gaisa atmosfērā.



53. attēls. XRD difraktogrammu salīdzinājums paraugiem ar $U_{zems} = 5V$ soļa ieviešanu (sarkans) un klasisku metodi (melns) Anodēšanas laiks 300 minūtes, spriegums 20V. Paraugi izkarsēti gaisa atmosfērā 240 min 550°C

Ja salīdzinām citu sēriju kurā zemais spriegums tiek noturēts 10 min, kam seko anodēšanas spriegums 30 V, zemā sprieguma pievadīšana izmaina strāvas blīvuma izvērsi un iegūstam vēlamu strāvas blīvuma izvērse formu, izteiktāku klasisko formu ar maksimumu, sasniegto minimumu un pārliekuma punktu, kā aprakstīts nodaļās Titāna dioksīda vispārīgs raksturojums un 2.2. Elektroķīmiskā anodēšana, pēc kura nanocaurules aug garumā. Līdz ar to varam spriest, ka ieviešot zemā sprieguma soli iespējams gan iegūt gludāku virsmu, gan variēt ar iegūstamā pārklājuma kristālisko struktūru un fāžu attiecību. Papildus anodēšanas procesu var pastarpināti novērot izmantojot strāvas blīvuma izvērsi laikā.

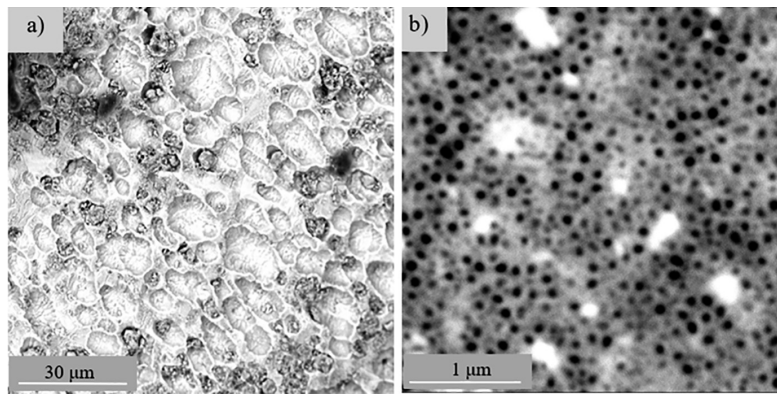
3.2.1.1. Zemā sprieguma ietekme uz morfoloģiju

Lai novērtētu paraugu fotokatalītisko aktivitāti salīdzināsim OCP un PCR parametrus, kas funkcionāli raksturo lietderīgā darba veikšanai izmantojamo lādiņu daudzumu. Kā aprakstīts nodaļā 2.4.1. Elektroķīmisko īpašību noteikšana sākot no 33. lpp.

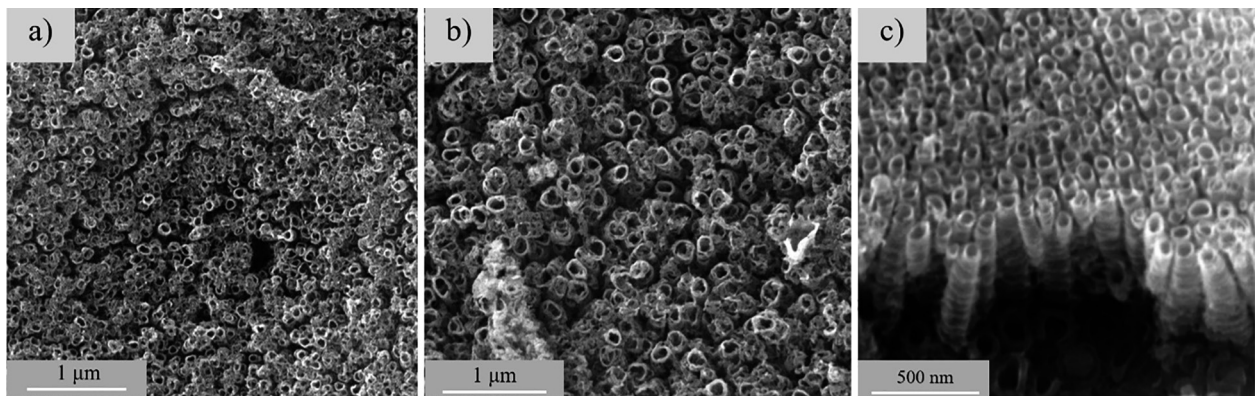
Sākotnējā paraugu sintēzē tika izmantota ķīmiskā kodināšana, tās ietekme uz iegūto pārklājuma morfoloģiju redzama 54. attēlā a). Izmantojot ķīmisko pulēšanu/kodināšanu tomēr tiek iegūta raupja virsma, īpaši salīdzinājumā ar īsāku anodēšanas laiku. Tiek iegūts gandrīz 4 reizes mazāka PCR vērtība salīdzinot ar 54. attēla b) paraugu¹⁷.

Savukārt lietojot lielu fluora jonu koncentrāciju NT caurules sāk sadalīties un lūzt, kā tas ir redzams 55. attēla a) un b). Virsējā kārtā degradējas un daļēji atdalās, kā arī attēlā c) redzama individuālo cauruļu struktūras augšana ar viļņveida sieniņām. Šo sieniņu morfoloģijas veidošanās ir skaidrota ar dažādiem mehānismiem, no kā ir arī radies viens no Regonini mehānisma piedāvājumiem. Organiskā elektrolītā šādu sieniņu veidošanās ir, lielā mērā, atkarīga no ūdens sastāva elektrolītā.

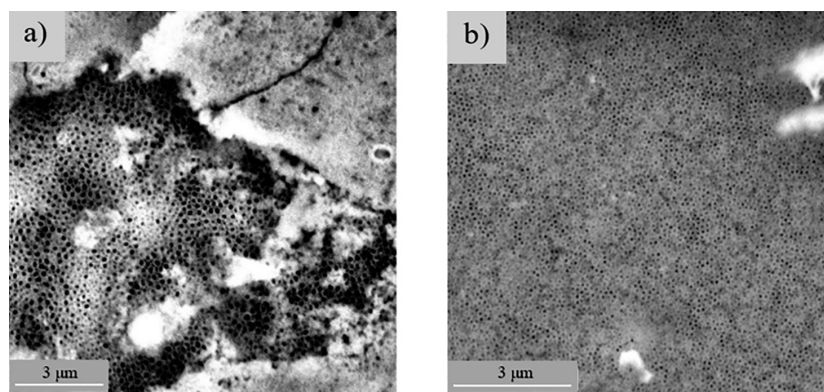
¹⁷ Šajā gadījumā anodēšana veikta 150 min izmantojot 20V anodēšanas spriegumu.



54. attēls. SEM mikroattēli diviem TiO₂ pārklājumiem a) ar ķīmisko pulēšanu; b) bez ķīmiskās pulēšanas/kodināšanas

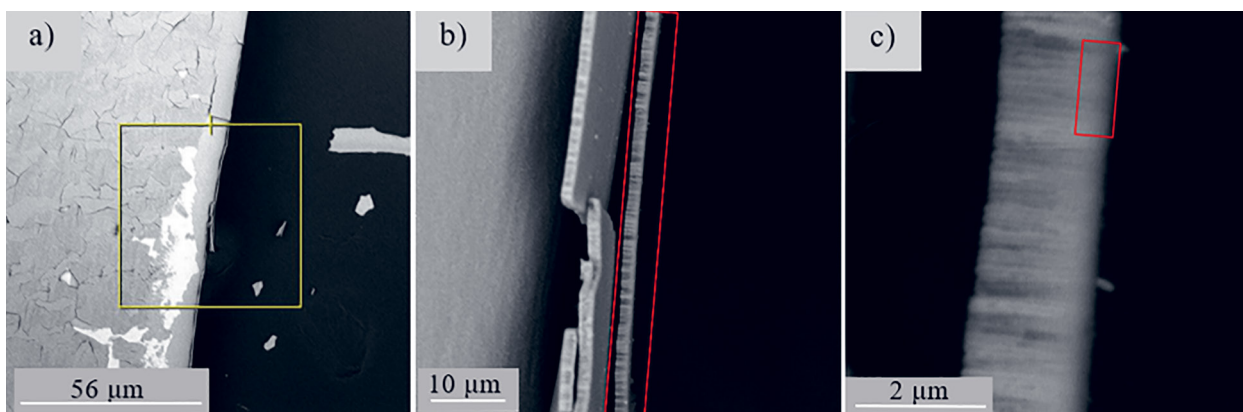


55. attēls. SEM mikroattēli ar a) TiO₂ nanocauruļu pārklājumu atvērtu cauruļu virsmu; b) lielāks fluora daudzums sekmē cauruļu šķīšanu; c) redzamu cauruļu sānu virsmu



56. attēls. SEM mikroattēli ar TiO₂ nanocauruļu virsmu a) ar un b) bez blīvā oksīda slāņa

Tomēr viens no svarīgajiem parametriem ir aktīvās virsmas pieejamība, kā to var redzēt 56. attēlā, kur a) ar daļēji atklātu NT pārklājuma virsmu, līdz ar to mazāku aktīvo virsmu uz kuras var notikt fotokatalītiska piesārņotājvielu sadalīšana. Savukārt mainot parametrus var iegūt cauruļu pārklājumu ar nelielu blīvā oksīda pārpalikumu, piemēram, 56. attēlā b). Iegūstamais rezultāts ir atkarīgs gan no elektrolīta sastāva, gan no anodēšanas metodikas, t. i., vienpakāpju vai divpakāpju anodēšana un to parametriem.



57. attēls. SEM mikroattēli ar TiO₂ NT pārklājums a) kopējais attēls ar tālāku palielinājuma attēlu; b) 4800x palielinājums redzams izteikt pārklājuma slānis atdalījies no Ti pamatnes; c) TiO₂ pārklājuma tuvinājums 43000x palielinājums redzama cauruļu sistēma

Apskatot paraugu pārklājumu šķērsgrīzumā, 57. attēlā, redzams divas svarīgas sastāvdaļas, pirmā, iegūtais pārklājums tiešām sastāv no cauruļu sistēmas, kas ir cieši savienotas savā starpā, kā tas ir redzams attēlā b) atzīmēts ar sarkanu ir pārklājums, otrā, šim pārklājumam augšējā kārtā (atzīmēta ar sarkanu) ir daļēji klāta ar blīvu oksīda kārtu c). Kā arī var novērot, ka anodiskām caurulēm ir sfēriska apakšējā daļa, kas atbilst pieņemtajam anodēšanas modelim. Kas norāda, ka uz Ti pamatnes vajadzētu palikt līdzīgām sfēriskām iedobēm līdz ar augšanu dziļumā.

Apkopojot, ir svarīgi apzināties visu parametru ietekmi uz pārklājuma fizikālajām un katalītiskām īpašībām, tas ir, ne tikai anodēšanas laiks, bet arī anodēšanas spriegums dod ievērojamu ieguldījumu pārklājumu īpašību izmaiņā. Anodēšanas laiks ietekmē ne tikai biezumu, cauruļu garumu, bet arī kristālisko fāžu attiecību, savukārt anodēšanas spriegums arī ietekmē kristālisko struktūru, ne tikai literatūrā atrodamo cauruļu diametru. Pirmā soļa ietekme ir redzama fāžu attiecību izmaiņās, kas ir parādīts iepriekš. Katalītisko īpašību atkarību no U_{zems} redzēsim tālāk.

Neskatoties uz iegūstamiem labumiem modificējot anodēšanas veidu ar zemā soļa ieviešanu, tomēr ir vērts atzīmēt, kā mēs redzējam SEM attēlos, ka cauruļu pārklājuma augšējā virsma ir tikai daļēji atklāta, t. i., uz virsmas paliek blīvs oksīda slānis vai tā daļas. Lai uzlabotu katalītisko aktivitāti atklājot lielāku kopējo virsmas laukumu, to būtu jāņem nost. Daļēji tas ir mērķēts uz pamatmateriāla pārklājuma īpašību optimizēšanu, bet arī ar nepieciešamību uzlabot īpašības ar piejaukumu ievadīšanu, kā mēs to redzēsim tālāk. Tāpēc pilnīgi atklāta cauruļu pārklājuma virsma spēlēs svarīgu lomu.

3.2.1.2. Divkārtējā anodēšana neorganiskā elektrolītā

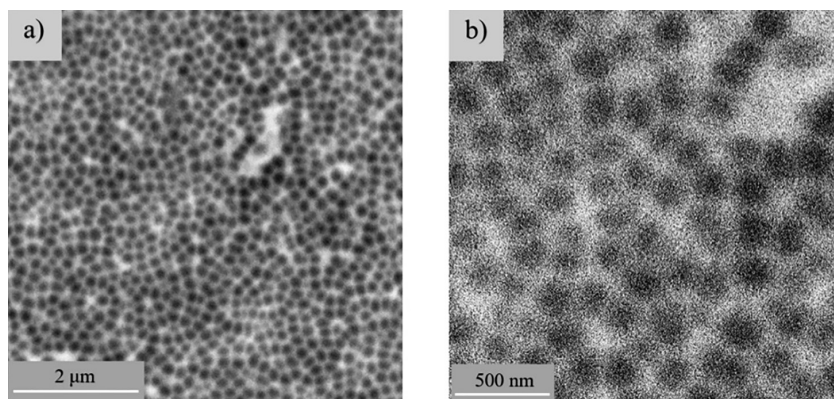
Tikko secinājām, ka viena no novērotām problēmām ar standarta anodēšanu un arī divpakāpju anodēšanu ir kopējais parauga efektīvā laukuma "pieejamība", tas ir, atvērtās caurules un efektīvā virsma. Ir redzams, ka tiek iegūts atšķirīgs cauruļu pārklājums ar atšķirīgu atvērtu cauruļu daudzumu, to redzējam 56. attēlā. Kur caurules reģioni ir pārklāti ar blīvu oksīda slāni, kas attiecīgi samazina kopējo pārklājuma efektivitāti samazināta efektīvā laukuma dēļ. Literatūrā atrodami risinājumi iekļauj HF izmantošanu kodināšanai, vai arī šis jautājums netiek apskatīts. Neskatoties uz šķietami pieņemamām OCP un PCR vērtībām, kas iegūtas no daļēji pārklātas virsmas, šī darba ietvaros tika

meklēts risinājums atbrīvoties no blīvā oksīda virsmas pārklāšanas. Lai vēl vairāk palielinātu virsmas laukumu un tiešām efektīvi izmantot ģeometrisko laukumu nepieciešams no šī virsējā slāņa atbrīvoties.

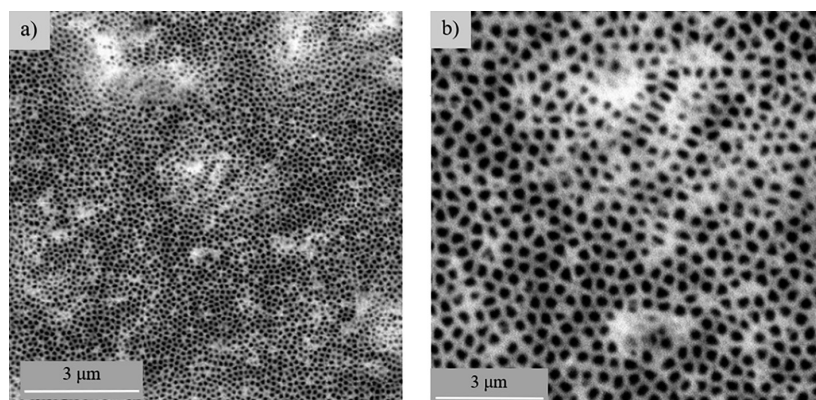
Tas ir iespējams izmantojot divkārtšo anodēšanas metodi, kur paraugs tiek anodēts divreiz. No literatūras ir zināms, ka iespējams lietot tā paša elektrolīta kombināciju vai dažādu elektrolītu kombinācijas, bet būtu svarīgi saglabāt līdzīgu cauruļu diametru, jo ar pirmo anodēšanas metodi tiek iegūtas cauruļu aizmetņu vietas iekš metāla pamatnes, tādā veidā nav jānotiek pirmajam (I) anodēšanas solim (poru veidošanās).

Līdz ar to pirmā anodēšana notiek pēc jau aprakstītās metodoloģijas. Pēc pirmās anodēšanas nepieciešams noņemt uzaugušo oksīda slāni nost. No literatūras ir zināms, ka to iespējams panākt ar ultraskaņu [183], elektrostātisko polarizāciju, kodināšanu vai sekundāru anodēšanu [184; 185]. Pēc pirmā slāņa noņemšanas paliek atklātas izveidojušās poras uz kuru pamata var notikt nākošo cauruļu augšana. Minētās poras/aizmetņi redzami 58. attēlā. Redzam, ka šis rezultāts apstiprina pieņemto anodēšanas un NT augšanas modeli.

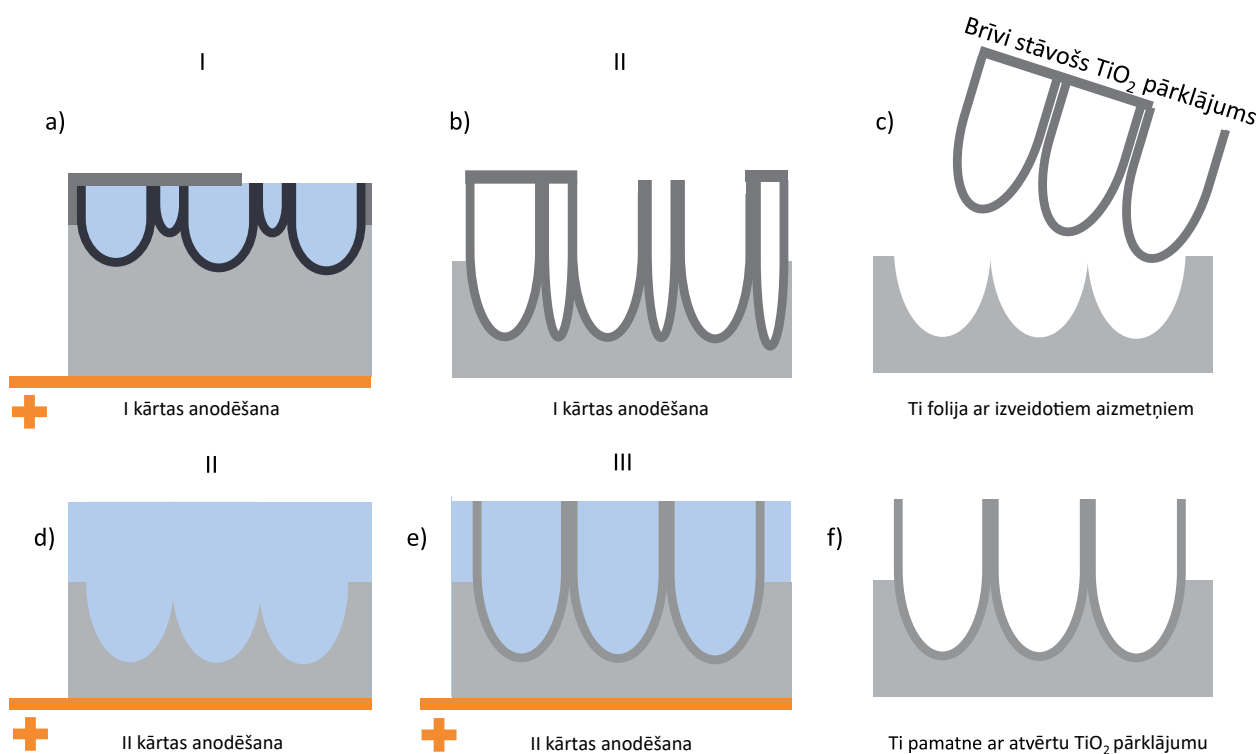
Izmantojot tādu pašu anodēšanas shēmu un metodiku kā līdz šim, bet aizvietojot Ti ar sagatavoto, ar aizmetņiem pārklāto, pamatni veic otrkārtējo anodēšanu. Pēc otrās anodēšanas reizes tiek iegūts vienmērīgāks pārklājums ar lielāku atvērtu cauruļu daudzumu kā tas ir redzams 59. attēlā. Līdz ar to palielinot kopējo efektīvo laukumu salīdzinājumā ar vienkārtējo anodēšanu ar daļēji aizklātām caurulēm.



58. attēls. SEM mikroattēli ar poru aizmetņiem, kas paliek uz Ti virsmas pēc pirmās anodēšanas reizes. a) neliels palielinājums; b) lielāks palielinājums 95 000x



59. attēls. SEM virsmu mikroattēli paraugiem iegūtiem ar divkārtējo anodēšanu a) atvērtu cauruļu pārklājums; b) atvērtu cauruļu pārklājums lielākā palielinājumā 73 000x



60. attēls. Shematisks attēlojums divkārtējai anodēšanai. a) pirmā anodēšana; b) NT pārklājuma iegūšana ar blīvā oksīda kārtu virsū; c) šīs pirmās kārtas noņemšana un cauruļu aizmetņu izveidošanās; d) otrās kārtas anodēšana ar cauruļu aizmetņiem; e) cauruļu augšana garumā; f) divkārtējās anodēšanas rezultātā iegūts labākas kvalitātes NT pārklājums

Divkārtēju anodēšanu iespējams aprakstīt ar shematisku modeli parādītu 60. attēlā, atbilstošu aprakstītajam modelim, kur oksīda caurules aug uz metāls/oksīds robežvirsmas 60. attēla a) un I stadija no 38. attēla, tad pamazām iedziļinoties metāla folijā, oksīdam augot, tas ceļ iepriekšējo oksīda kārtu uz augšu 60. attēla b) un II stadija no 38. attēla. Līdz ar to veicot pirmo anodēšanu iespējams izveidot pamatnē cauruļu iedīgļus, kā tas bija parādīts SEM 58. attēlā, ja oksīda kārtiņa tiek noņemta kā shematiski redzams 60. attēla c). NT pamatnes noņemšana un cauruļu aizmetņu veidošana divkārtējā anodēšanā seko ar oksīda NT noņemšanu kā redzams 60. attēla d) un atkārtotu/otrkārtēju anodēšanu 60. attēla e). Līdz ar to divkārtējās anodēšanas rezultātā paliek atvērtu cauruļu pārklājums, shematiski 60. attēla f), kur atkārtojas stadijas II un III no 38. attēla.

Tālākos pētījumos lielas virsmas TiO_2 NT pārklājuma iegūšanai neorganiskā elektrolītā tika lietota divkārtēja anodēšana, īpaši *in situ* piejaukumu ievadīšanas izpētei. Ir jāatzīmē, ka šo NT pārklājumu noņemšana izrādījās diezgan sarežģīta adhēzijas dēļ. Neskatoties uz to, ka literatūrā minētās metodes, kā polarizācijas metode, šajos paraugos nedeva plānoto efektu, līdz ar to nācās izmantot sonificēšanu.

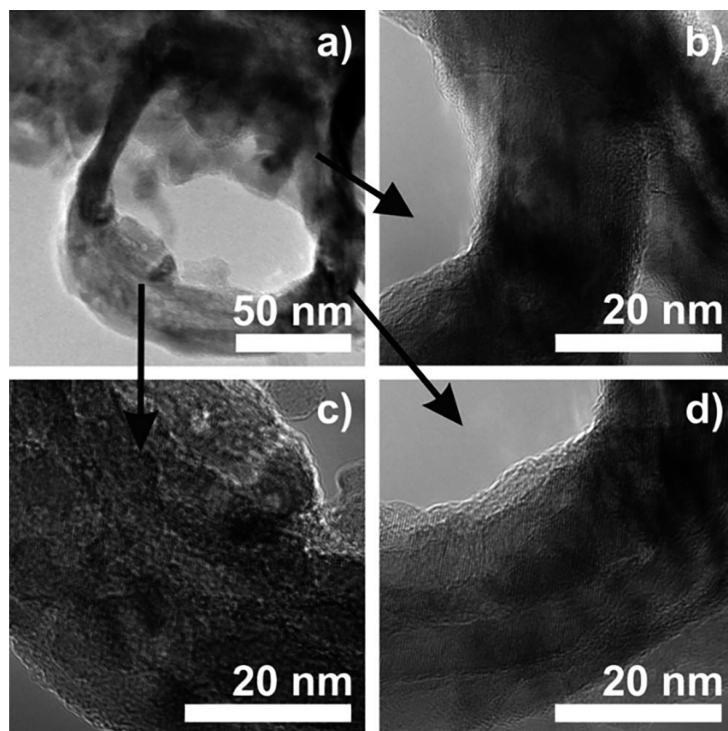
Secinājumi par zema sprieguma soļa ietekmi uz anodiska pārklājuma morfoloģiju un struktūru

Veiktie pētījumi par TiO_2 nanocauruļu kristāliskās struktūras sastāvu cauruļu iekšienē ir apmēram zināmi, t. i., HRTEM attēli ir parādījuši, ka izkarsētas nanocaurules var kristalizēties noteiktā orientācijā, un kristalīti var sasniegt simtus nanometru garumā. Piemērs, ir redzams 61. attēlā no

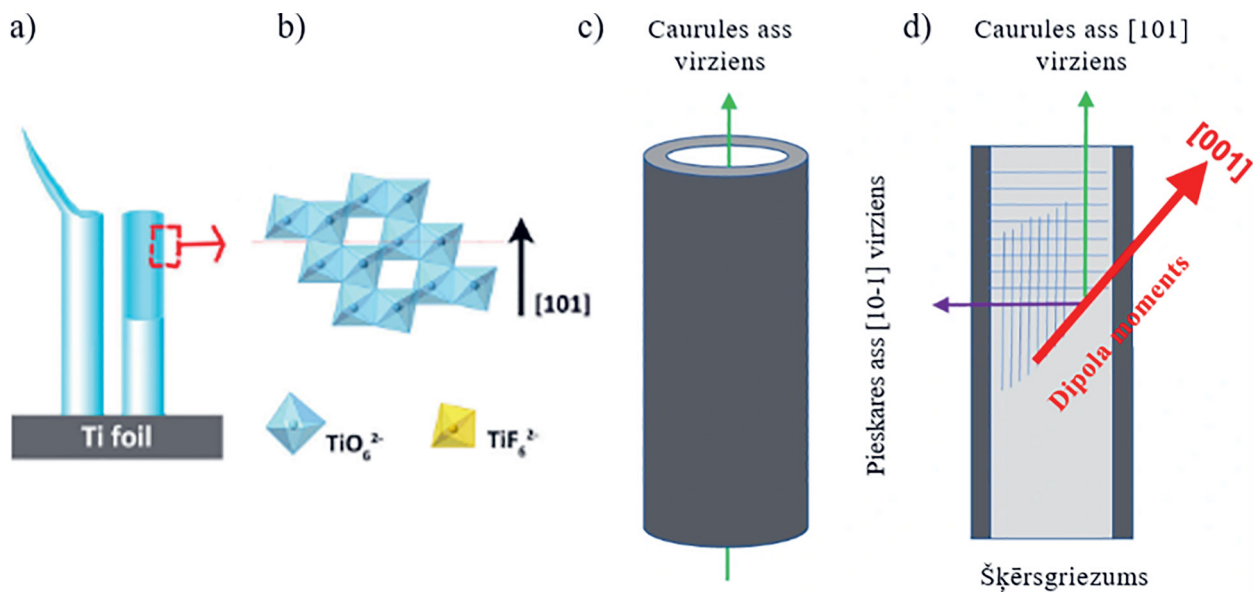
Albu et al. darba kur redzamas atšķirīgās kristāliskās struktūras caurules sienās [186]. Papildus ir zināms, ka rutils sastāv no TiO_6 oktaedra, kas ir savienots ar 10 kaimiņu oktaedriem, divi ar šķautnēm un astoņi ar virsotnēm, tikmēr anatāza TiO_6 oktaedrs ir savienots ar 8 kaimiņu oktaedriem, četri ar šķautnēm un četri ar virsotnēm, kā redzams 62. attēlā b), kas kārtējo reizi norāda uz attiecīgās fāzes šūnas izmēriem [187].

Vēl jo vairāk, literatūrā ir atrodams, ka TiO_2 nanocaurules aug (101) virzienā, primārais skaidrojums ir tieši plaknes virsmas enerģija [188; 189; 190], kā redzams 62. attēlā a) un b) ar atzīmētu oktaedru orientāciju un specifiski identificēts aksiāls [101] virziens, kolineārs dipola moments virzienā [001], kas rezultējas tā kopējā projekcijā uz [101] virzienu un līdz ar to, mazāku kopējo sistēmas enerģiju, tas arī redzams 62. attēla d) [191]. Līdzīgu rezultātu iegūst arī ja uzklāj plānu TiO_2 kārtiņu uz cauruļu sistēmas, šajā gadījumā no alumīnija oksīda, bet rezultāts palika nemainīgs, virziens gar caurules asi [189; 192].

Pirmā soļa ieviešana un anodēšanas ilguma palielināšana sekmē anatāza fāzes īpatsvaru paraugos, šī ietekme var tikt skaidrota ar iegūstamā slāņa biezumu un kristāliskās elementāršūnas veidošanās enerģiju. TiO_2 NT pārklājuma caurules kristāliskās plaknes (101) virziens, parādīts 62. attēlā, ir ar zemāko virsmas enerģijas vērtību ($0,44 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) līdz ar to šīs plaknes orientācijai ir lielāka varbūtība augt izmēros, papildus ir zināms, ka anatāza fāzes elementāršūnas izmērs ir 2,2 reizes lielāks par rutila fāzes elementāršūnu. Atceroties, ka ieviešot pirmo soli tiek sekmēta blīvā oksīda slāņa biezuma augšana, tas rezultējas ar lielāku anatāza īpatsvaru. Kopā ar augstākminēto preferenci (101) virzienam tas norāda, ka pirmā soļa ieviešana sekmē anatāza veidošanos ar blīva oksīda slāņa biezuma palielināšanos.



61. attēls. HRTEM attēli TiO_2 NT vienai caurulei, ar cauruļu atvērumiem no augšas redzama kristāliskās struktūra cauri visai caurules sienai, attēls ņemts no Albu et al. darba [186]



62. attēls. TiO₂ NT pārklājuma cauruļu kristāliskās struktūras shematiska orientācija a) caurules modelis; b) oktaedru novietojums; c) caurules modelis ar virzienu; d) kristāliskās plaknes virziena attēlojums [189]

Galvenie secinājumi:

- Modificēta divpakāpju anodēšana nodrošina atšķirīgu paraugu iegūšanu salīdzinājumā ar vienkāpju anodēšanas metodi.
- Zema sprieguma pievadīšana ietekmē TiO₂ augšanas dinamiku ar izteiktāku sīkstruktūru un vidēji gludāku virsmu.
- Zemā soļa ieviešana nodrošina biežāku blīvā oksīda slāņa veidošanos anodiskā slāņa augšanas laikā, kas noved pie anatāza fāzes īpatsvara palielināšanās.
- Izstrādātā modificētā anodēšanas metode ar zema sprieguma soļa ieviešanu ļauj iegūt fotoaktīvu nanostrukturētu titāna dioksīda pārklājumu salīdzinājumā ar klasisku anodēšanas metodi.

3.2.2. Atmosfēras un temperatūras ietekme

Kā iepriekš ir minēts, anodēts TiO₂ pārklājums pēc sintēzes ir amorfs. Būtu sagaidāms, ka karsēšanas temperatūra un atmosfēra tiešā veidā varētu noteikt iegūstamo fāzi un vai fāžu maisījumu. Bet jau tagad esam redzējuši, ka atkarībā no temperatūras var iegūt atšķirīgus rezultātus, kā arī to redzējam 2.4.2.2. Rentgenizkliedes mērījumi – XRD nodaļā. Bet ņemot vērā, ka atkarībā no pēcspārdes TiO₂ polimorfās fāzes iegūšana anodiskiem NT pārklājumiem nav viennozīmīgi skaidra, būtu veicama šīs pēcspārdes testēšana. Vēl jo vairāk, redzējam, ka pie vienādiem apstākļiem karsēti paraugu pārklājumi kristalizējas atšķirīgās polimorfās fāzēs. Formāli mēs zinām, ka šī kristalizācija tiešā veidā ietekmē optisko absorbcijas malas novietojumu¹⁸ un līdz ar to arī fotoelektroķīmiskās īpašības (OCP, PCR, N_D, E_{FB}).

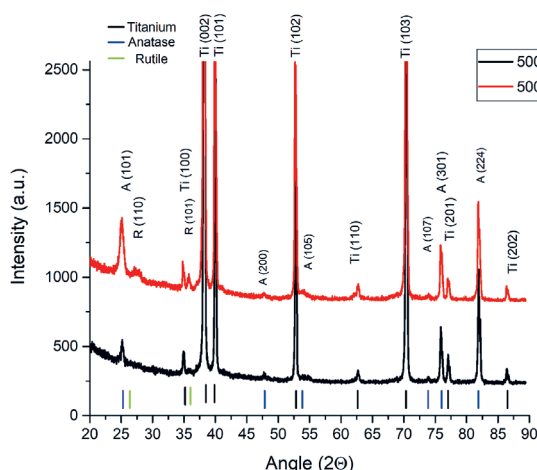
¹⁸ Funkcionāli aizliegtās zonas platumu un literatūrā bieži uz to atsaucas un lieto tieši tādā veidā t.i. absorbcijas malu vienādo ar aizliegtās zonas platumu E_{gap}

Vēl jo vairāk ņemot vērā, ka literatūras dati neviennozīmīgi sakrīt savā starpā, tai skaitā ar empīrisko pieredzi, apskatīsim atmosfēras un temperatūras ietekmi uz struktūru un fotoelektroķīmiskām īpašībām. Apskatīsim Raman spektrus paraugiem, kas ir karsēti dažādās temperatūrās un atmosfērās. Literatūrā ir ziņots, ka karsējot TiO₂ temperatūrās līdz 200°C nav novērojamas izteiktas kristāliskās struktūras, kā piemēru varam skatīties uz Varghese et al. karsēšanas temperatūras ietekmi uz kristālisko struktūru, kur zemākā temperatūra ar kristālisko fāzi ir sākot no 280°C [172]. Ir vērts atzīmēt, ka Varghese et al. darbā tika karsēts skābekļa, argona un mitra argona atmosfērās 3 stundas. Šī darba ietvaros tika izmantotas 3 atmosfēras, varigons (argona udeņraža maisījums 95/5 %), slāpekļis un atmosfēras gaiss. Karsēšanas atmosfēras netika papildus apstrādātas, sausinātas vai mitrinātas. Karsēšanas iekārta ir redzama 14. attēlā.

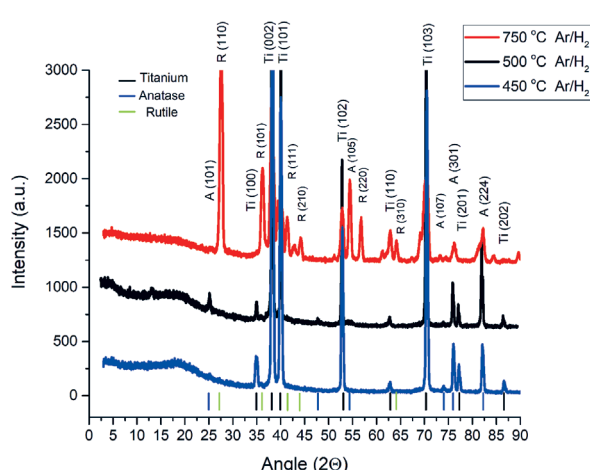
Apskatot karsēšanu 300°C dažādās atmosfērās, redzam, ka visi paraugi uzrāda A fāzi, kur varigonā iespējamas arī norādes uz R modu esamību, kā redzams 63. attēlā. Gaisā un slāpekļī karsētiem paraugiem modas ir salīdzinoši platas, tomēr ir vērojams A fāzes Raman spektrs. Varigona atmosfērā karsēts pārklājumam primāri vērojams A, tomēr arī neizteiktas R modas ar zemu intensitāti iespējams saskatīt.

Palielinot izkarsēšanas temperatūru līdz 400°C izvēlētajā atmosfērā, visiem paraugiem novērojam primāri ir A fāzi, sevišķi izteikti tas ir redzams 64. attēlā gaisā karsētiem paraugiem. Salīdzinājumā ar minēto Varghese et al. darbu pie 430°C ir uzrādīts zināms rutila daudzums [172], šajā darbā 400°C karsētiem paraugiem Raman spektros nav izteikti redzams rutils. Ir vērts atzīmēt, ka vērojama arī modu nobīde, specifiski varigonā un slāpekļī karsētiem pārklājumiem.

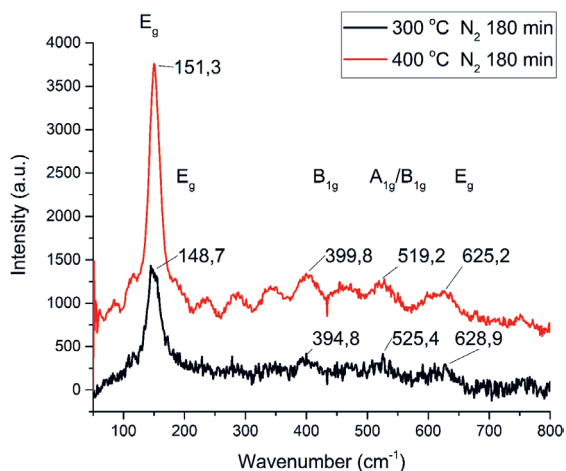
Tātad apskatot un salīdzinot vienā karsēšanas atmosfērā apstrādātus paraugus dažādās temperatūrās, piemēram, slāpekļī 65. attēlā, gaisā 66. attēlā un Ar/H₂ 67. attēlā. Slāpekļī karsētiem paraugiem redzam, ka papildus rutila piemaisījumiem vērojamas arī E_g modas nobīde, ko novērojam arī 64. attēlā. Nobīde vērojama no sagaidāmās ω pie 144–145 cm⁻¹ uz 148,7 cm⁻¹ paraugam karsētam 300°C, savukārt uz 151,3 cm⁻¹ paraugam karsētam 400°C.



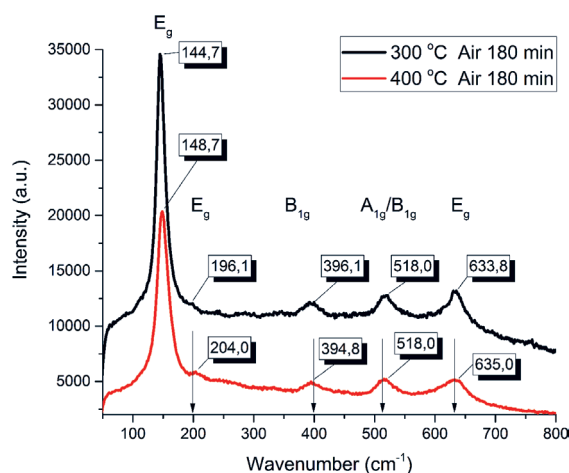
63. attēls. Raman spektri TiO₂ paraugiem izkarsētiem 300°C, Ar/H₂, gaisā un N₂ atmosfērās. Ir vērojamas primāri anatāza fāzes, bet Ar/H₂ (melns) iespējamas arī rutila piejaukumi



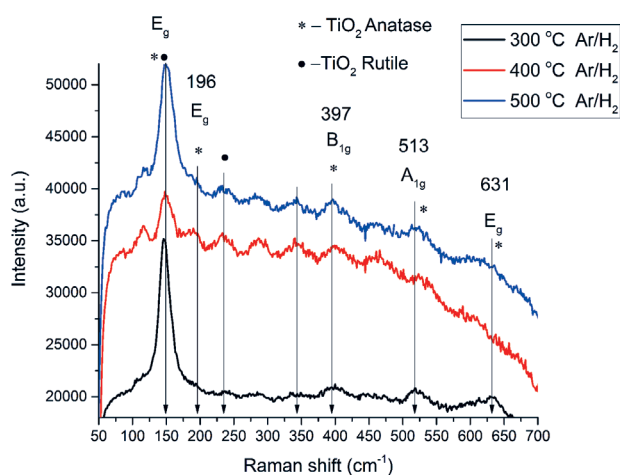
64. attēls. Raman spektri TiO₂ paraugiem izkarsētiem 400°C, Ar/H₂, gaisā un N₂ atmosfērās. Ir vērojama primāri anatāza fāze, sevišķi izteikti gaisā karsētam paraugam (melns), turpretim gan N₂ (sarkans), gan Ar/H₂ (zils) iespējami arī rutila piejaukumi, kas nav izteikti



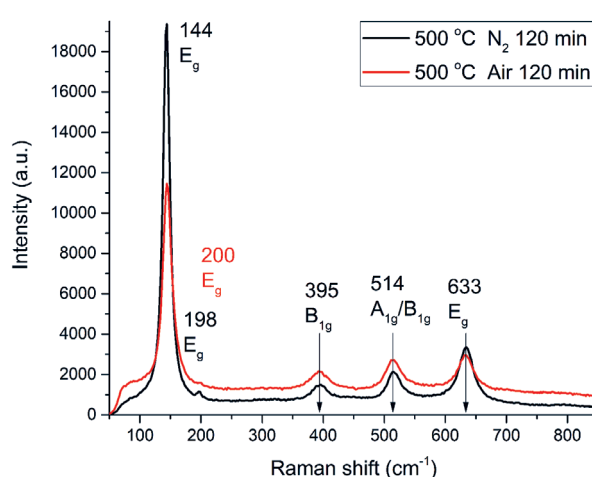
65. attēls. Raman spektri TiO_2 paraugiem izkarsētiem 300°C (melns) un 400°C (sarkans) grādos slāpekļī, vērojamas ne tikai primāri A fāze ar iespējamo R piejaukumu, bet arī E_g modas nobīde uz lielākiem viļņu skaitļiem



66. attēls. Raman spektri TiO_2 paraugiem izkarsētiem 300°C (melns) un 400°C (sarkans) grādos gaisā. Izteikta anatāza fāze abos gadījumos ar nelielu E_{g1} modas nobīdi lielākā temperatūrā karsētam paraugam



67. attēls. Raman spektru salīdzinājums TiO_2 paraugiem karsētiem Ar/H_2 300°C , 400°C un 500°C grādos. Izteiktā anatāza fāze zemākā temperatūrā, bet ar iespējamu lielāku R piejaukumu

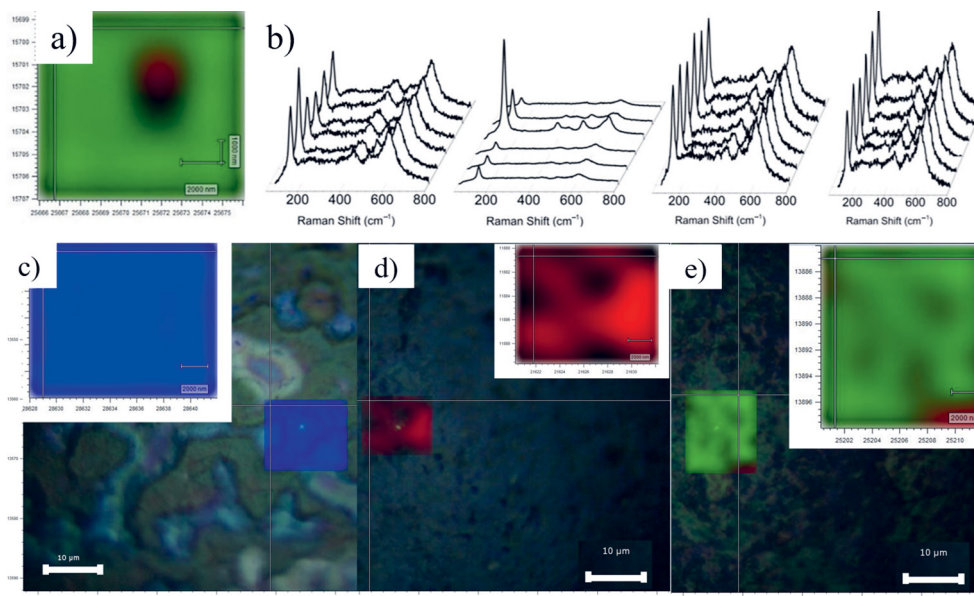


68. attēls. Raman spektri TiO_2 paraugiem izkarsētiem 500°C gaisā (sarkans) un slāpekļī (melns) izteiktas anatāza fāzes spektri abās atmosfērās

Gaisā karsētiem paraugiem ir izteiktāk redzama A fāze, 66. attēlā, bet, tā pat kā slāpekļī karsētiem paraugiem, arī šeit nobīde E_{g1} modai ir no 144 par apmēram 4 cm^{-1} .

Rodas jautājums vai karsējot Ar/H_2 atmosfērā dažādās temperatūrās arī redzēsīm izmaiņas, šāda sērija redzama attēlā 67. attēlā, neskatoties uz izteiktu A fāzes sastāvu, tomēr daļējas R vibrāciju modas arī ir novērojamas pie lielākām temperatūrām, kas norāda uz ievērojamu sintēzes parametru un metodikas ietekmi uz kristālisko struktūru, līdz ar to arī uz fotoelektroķīmiskām īpašībām. Ir jāatzīmē, ka šajā gadījumā individuālie spektri ir ņemti no kartēšanas datiem, līdz ar to ir lielāks novērotais troksnis.

Varghese et al. darbā lielākais rutila īpatsvars tika noteikts pie apmēram 570°C . Savukārt šajā darbā, karsējot 500°C temperatūrā 120 minūtes, 68. attēlā redzam gan gaisā, gan slāpekļī tiek iegūti

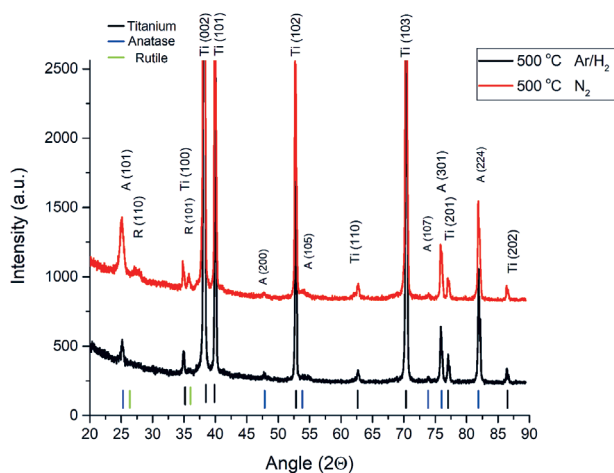


69. attēls. Raman kartēšanas dati TiO_2 paraugiem iegūtiem dažādos elektrolītos un karsētiem 500°C , a) spektru blīvuma karte kur sarkans – A , zaļš – R, zils A/R maisījums; b) Raman kartēšanas spektru apkopojums; c) , d) un e) apvienota kartēšanas blīvuma attēls ar mikroskopa attēlu, redzami atšķirīgas fāžu blīvumi. Attēli ņemti no Knoks et al. darba [136]

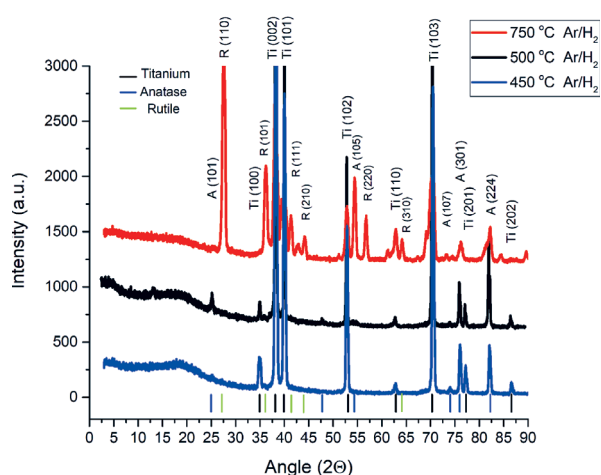
izteikti anatāza fāzes spektri. Arī pie 500°C Ar/H_2 atmosfērā redzama E_{g1} modas nobīde. Tātad, visos paraugos un apskatītajās temperatūrās, vērojama šīs modas nobīde atkarībā no temperatūras un atmosfēras. Kas varētu norādīt uz iespējamo defektu esamību dotajā paraugā, E_{g1} nobīde kā arī A_{1g} nobīde, var norādīt uz elementāršūnas izmaiņu, un skābekļa vakanču defektu esamību paraugā, lai gan ņemot vērā kristalizācijas temperatūru šie defekti varētu rasties no kristāliskā struktūras atšķirībām, t. i., paraugs ir daļēji kristāliskis un daļēji amorfs. Daļēji amorfs paraugs varētu skaidrot arī modu relatīvi plato formu.

Tas norāda, ka arī karsēšanas laikam, ne tikai temperatūrai, ir nozīme anodētu pārklājumu paraugu pēcapstrādē. Tas ir izteikti redzams, īpaši ņemot vērā vienmērīgu karsēšanu un kristāliskās struktūras atkarību no sintēzes parametriem. Paraugi iegūti sērskābes elektrolītā neiegūst vienmērīgu fāžu sadalījumu, kā tas ir redzams 69. attēlā, tiek iegūts NT pārklājums ar dažādu fāžu sastāvu, kā to parāda kartēšanas Raman dati. 69. attēlā a) ir fāžu sastāva blīvuma krāsains attēlojums, un 69. attēlā b) ir atsevišķie Raman spektri. c), d) un e) ir fāžu sastāva blīvums uzlikts uz optiskā mikroskopa attēliem, kur tiek iegūti Raman spektri. Šie rezultāti publicēti [136]. Blīvuma sadalījumu iegūst piekārtējot krāsu kādam Raman spektram, šajā gadījumā sarkans – A, zaļš – R, zils – A/R maisījums.

Ir zināms, Raman nobīdes ierosinošajam starojumam ir ierobežots iespiešanās dziļums, vēl jo vairāk signāla “izkļūšana” no parauga. Tātad Raman spektroskopijas dati dod daļēju ieskatu pārklājuma kristāliskā struktūrā, efektīvi raksturojot NT virsējo kārtu. Lai apskatītu visu parauga tilpuma kristālisko struktūru izmanto XRD. Salīdzinot strukturālās izmaiņas paraugiem, piemēram, 70. attēlā redzam rentgenogrammu salīdzinājumu paraugiem ar vienādiem sintēzes parametriem un apstākļiem, bet atšķirīgu karsēšanas atmosfēru. Kas noved pie atšķirīga fāžu sadalījuma. Slāpekļa atmosfērā redzama daudz izteiktāka anatāza fāze, kā redzams no A(101), bet ir vērts atzīmēt, ka



70. attēls. TiO₂ paraugu XRD difraktogrammas izkarsējot 500°C dažādās atmosfērās Ar/H₂ (melns) un N₂ (sarkans)



71. attēls. XRD difraktogrammas anodiskiem TiO₂ NT pārklājumi atkarībā no temperatūras. Paraugi karsēti Ar/H₂ plūsmā 450°C (zils), 500°C (melns) un 750°C (sarkans). Redzam izteiktu fāžu maiņu no A uz R

N₂ karsētam paraugam ir vērojams palielināts rutila daudzums saistībā ar R(110) klātbūtni kā arī palielināts R(101) pīķis. No otras puses, varigona atmosfērā karsēti paraugi neuzrāda R(110) pīķus. Tas sakrīt ar sagaidāmo rezultātu salīdzinot ar skābeklī karsētiem paraugiem, kur iespējams palielināt rutila daudzumu kā parādīts Hardcastle et al. darbā [140].

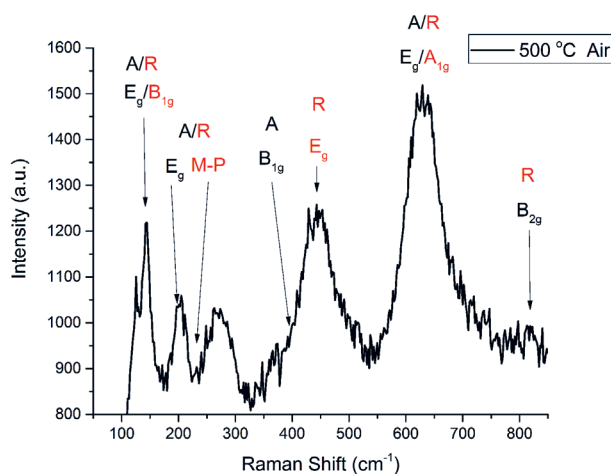
Temperatūras ietekmes salīdzinājumu redzam 71. attēlā, sintezētās anodiskās TiO₂ NT pārklājums paliek daļēji amorfas arī pie 450°C karsējot Ar/H₂ atmosfērā. Savukārt palielinot temperatūru līdz 500°C notiek kristalizācija iegūstot A fāzi. Turpinot palielināt temperatūru līdz 750°C tiek iegūts gandrīz pilnīgs rutila sastāvs, pie tam ar lielu intensitāti norādot uz neliela izmēra kristāliem un īpaši izteiktu R(110). Šis rezultāts zināmā mērā iet pretrunā ar iepriekš aprakstīto fāžu pārejas temperatūru no Mor et al. darba [30] vai Casu et al. [43], kur minēts ka biežākām kārtiņām kristalizācijas temperatūra ir zemāka, sākot ar 180°C. Ir gan jāatzīmē, ka Casu et al. kristalizācija tika veikta vakuumā, kas arī citviet literatūrā ir pieminēta ar zemāku kristalizācijas un fāžu pārejas temperatūrām. Tomēr, svarīgi ir pamanīt, ka Casu et al. darbā sākumā tika iegūts fāžu maisījums, kas pēcāk pārgāja pilnīgā rutila fāzē pie 520°C. Atceroties, ka brukīta fāze netiek novērota anodiskiem TiO₂ pārklājumiem. Papildus ir vērts atzīmēt, ka literatūrā pieejamie dati liecina par plašu temperatūras diapazonu kurā vērojama A un R fāžu maisījums, savukārt šajā darbā mēs pārsvarā vērojam vienas fāzes pārsvaru. 71. attēlā izteikti redzam, ka R parādās pie lielām karsēšanas temperatūrām.

Piemēram EG elektrolītā anodēts NT pārklājums, kas noņemts no Ti ar karsēšanu 350°C, sekundāru anodēšanu un iemērķšanu HF, lai atdalītu amorfo TiO₂ no kristāliskā pārklājuma nokodēdot amorfo TiO₂ daļu, un sekojošu karsēšanu no 400 līdz 800°C dod atšķirīgus rezultātus [171]. Ir vērts pieminēt, ka viņiem ne tikai mainās kristāliskā struktūra, bet arī pašorganizētu cauruļu sistēmas ģeometrija, sabrūkotcaurulēm. Konkrētajā Mohammadpour et al. darbā A/R attiecība mainās nelineāri, sākumā samazinās un tad palielinās, bet ir vērojams liels A fāzes daudzums arī ļoti augstā temperatūrā. Tātad šajā gadījumā svarīgi ir, ka tiek ziņots par anatāza pārklājumu

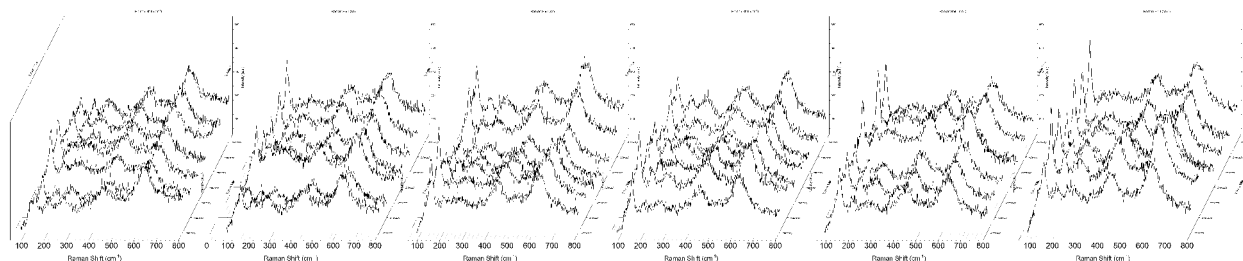
ne tikai zem, bet arī pie 800°C, pretēji empīriskai pieredzei, gaisā karsētam paraugam pietiek ar 10 minūtēm 850°C un tiek iegūta pilnīga fāžu pāreja no anatāza uz rutilu. Līdzīgs rezultāts ir atrodams literatūrā, piemēram, [193], bet ir vērts atzīmēt, ka ir arī pretēji rezultāti, piemēram, [171].

Apskatot paraugu karsēšanas ietekmi¹⁹ uz strukturālajām izmaiņām izmantojot Raman spektroskopiju, individuālā Raman spektrs 72. attēlā vedina domāt, ka tas ir rutila paraugs. Bet apskatot modu novietojumu un sastāvu redzam, ka šajā paraugā varētu būt zināms anatāza daudzums. Moda pie 632 cm⁻¹ (E_g vai A_{1g}) ir intensīva, tās novietojums ir raksturīgs A, bet mazāk intensīva moda pie 144 cm⁻¹ norāda uz R. Līdzīgi, ļoti intensīva moda pie 447 cm⁻¹ norāda uz rutilu kā galveno sastāvdaļu. Novērtējot A/R sastāvu redzam, ka rutils sastāda 68%, savukārt anatāzs 32%.

Veicot kartogrāfisko analīzi, skatīt 73. attēlu un kā to redzējām 69. attēlā, redzam dažādās parauga vietās kristāliskā struktūra atšķiras, kas var novest pie atšķirīgām fotoelektroķīmiskām īpašībām/parametriem. Sintēzes parametri redzami 16. tabulā. Kur paraugu galvenās atšķirības ir karsēšanas laiks un atmosfēra. Attiecīgi tiek atzīmēti paraugi pēc karsēšanas temperatūras 500°C, laika 240 min, atmosfēras A vai N attiecīgi apzīmējot gaisu vai slāpekli. Tādējādi iegūst parauga identifikāciju 500_240_A.



72. attēls. Raman spektrs TiO₂ paraugam, kas ir karsēts 500°C 4 h, redzams, ka spektrs izteiktāk atbilst rutila fāzei



73. attēls. Raman kartogrāfisks TiO₂ parauga izmeklējums

¹⁹ Piemēram, gaisā karsēts paraugs 500 °C, karsēšanas laiks 240 minūtes.

16. tabula. Sintēzes parametru apkopojums paraugu sērijai – atmosfēras un laika ietekmes izmeklēšanā

Paraugi							
Parametrs		m.v.	Parametrs	500_240_A	500_120_N	500_120_A	m.v.
Kodināšana	0	s	Temperatūra	500	500	500	°C
U_{zems}	5	V	Laiks	240	120	120	min
Laiks	10	min	Atmosfēra	Gaiss	N ₂	Gaiss	–
U_{augsts}	20	V	Skābe	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	–
Laiks	90	min	F ⁻	0,28	0,28	0,28	wt%

Veicot kartogrāfisko analīzi, skatīt 73. attēlu un kā to redzējām 69. attēlā, redzam dažādās parauga vietās kristāliskā struktūra atšķiras, kas var novest pie atšķirīgām fotoelektroķīmiskām īpašībām/parametriem. Sintēzes parametri redzami 16. tabulā. Kur paraugu galvenās atšķirības ir karsēšanas laiks un atmosfēra. Attiecīgi tiek atzīmēti paraugi pēc karsēšanas temperatūras 500°C, laika 240 min, atmosfēras A vai N attiecīgi apzīmējot gaisu vai slāpekli. Tādējādi iegūst parauga identifikāciju 500_240_A.

Analogi iepriekš pieminētajām sērijām ar karsēšanas un elektrolīta ietekmi tiek iegūts pārklājums ar A/R maisījumu. To skaidri redzam arī 73. attēlā ar dažādu vietu izteiktāku A vai R sastāvu no mainīgām A un R Raman spektriem un intensitātēm, tomēr pārsvarā redzama tieši rutila fāzes pārsvars.

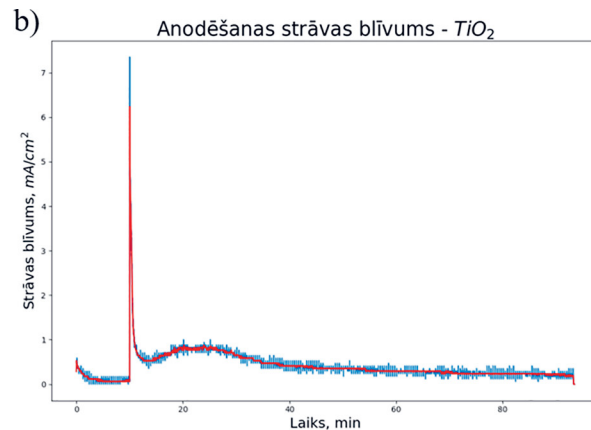
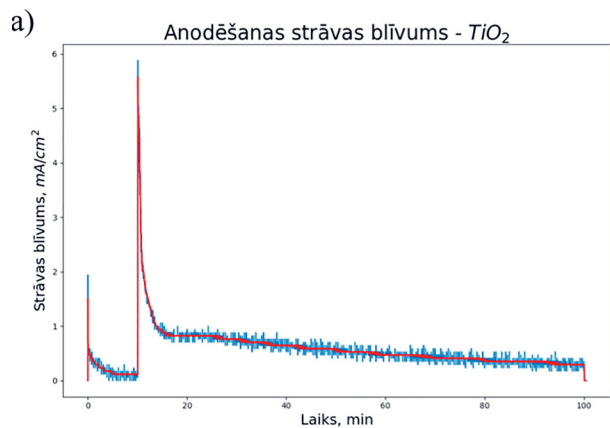
Varam salīdzināt vai tas izmaina ģeometriju, t. i., cauruļu pārklājumu, kā var redzēt Mohammadpour et al. darba pirmajā attēlā, palielinoties temperatūrai caurules var sabrukt [171]. Varam arī uzdot jautājumu vai vispār caurulēm tur ir jābūt. Sākam ar vienkāršāko salīdzinājumu, strāvas laika izvērsēs redzam, šiem paraugiem ir izveidojušās poras un būtu jānotiek cauruļu veidošanās un augšanai garumā, 74. attēlā redzam analogas strāvas blīvuma izvērses, līdz ar to sagaidāmais rezultāts ir līdzīgs.

Apskatot SEM attēlus redzam, ka ir iegūti pārklājumi ar līdzīgu struktūru un ģeometriju. Minēto paraugu 500_240_A un 500_120_N SEM mikroattēli redzami, attiecīgi, 75. attēla a) un b), attēli ņemti no Knoks et al. [136], savukārt 500_120_A redzams 76. attēlā. Visos gadījumos iegūta poraina virsma ar daļēji aizklātiem cauruļu atvērumiem, kas varētu būt plāna oksīda kārtiņas, kas nav līdz galam izšķīdusi anodēšanas laikā. Kā mēs redzēsīm tālāk, izrādās, ka tā tiešām arī ir, iegūtā vienmērīgā oksīda kārtiņa bez struktūras ir kombinācija no dabīgā oksīda, kas atrodas uz Ti virsmas un sekmēti audzētā kārtiņa pie zemā sprieguma soļa.

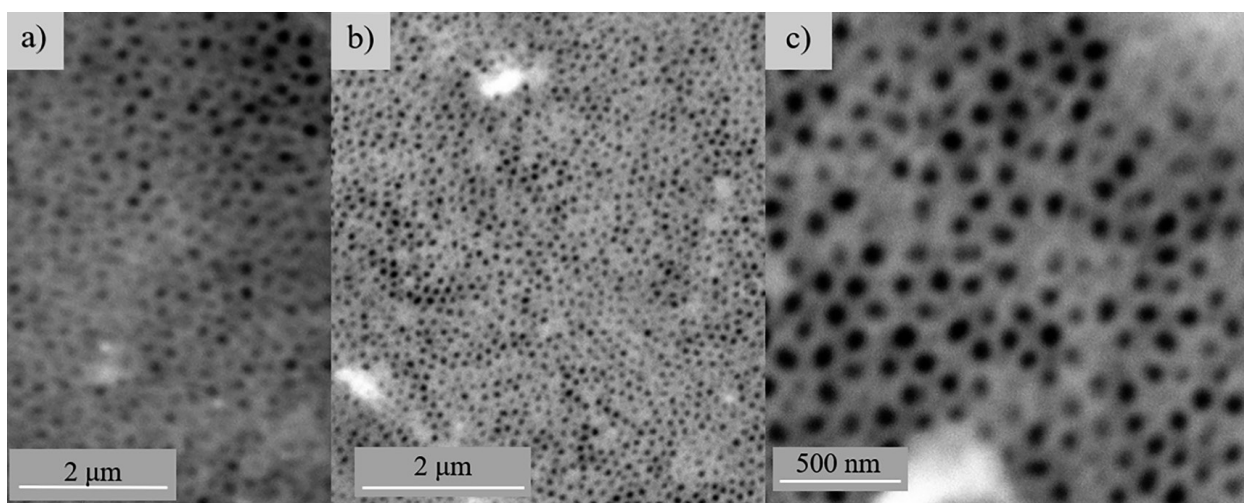
Atgriežoties pie šo paraugu struktūras kartēšanas un viena punkta grafikiem 77. attēlā redzams, ka paraugs 500_120_N²⁰ uzrāda tikai anatāza fāzi. Paraugs 500_120_A²¹ uzrāda anatāza fāzi, salīdzinot to ar kartogrāfisko izmeklējumu redzams, ka paraugs ir anatāza fāzē lielākā reģionā, ne tikai punktveida.

²⁰ karsēts slāpekli 120 min un 500 °C

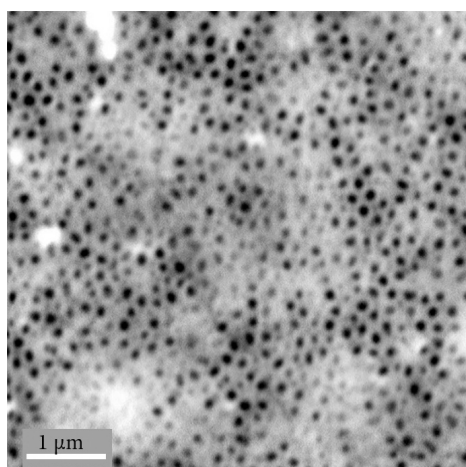
²¹ karsēts gaisā 120 min un 500 °C



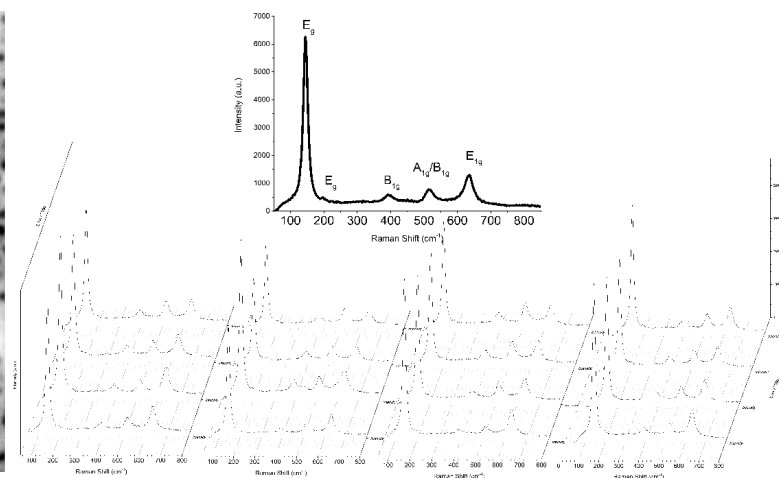
74. attēls. Strāvas blīvuma izvērse laikā TiO_2 paraugiem no 16. tabulas ar dažādu pēcapstrādi.
a) paraugam 500_240_A; b) paraugam 500_120_N



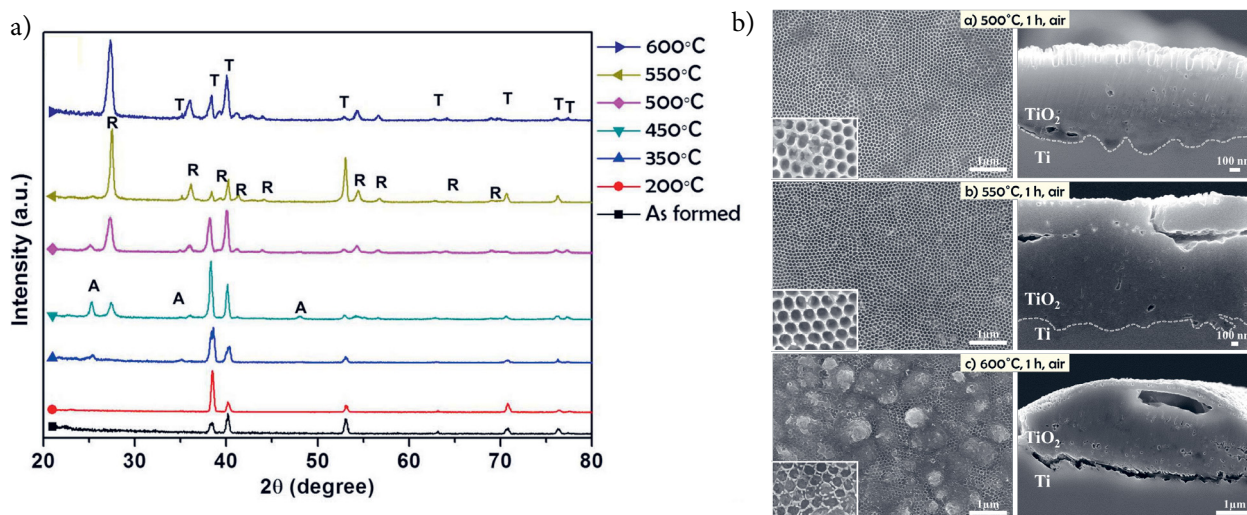
75. attēls. SEM mikroattēli TiO_2 paraugu morfoloģija dažādās karsēšanas atmosfērās un laikos.
a) paraugam 500_240_A, b) paraugam 500_120_N un c) paraugam 500_120_N lielākā palielinājumā. Abos gadījumos redzams NT pārklājums



76. attēls. SEM mikroattēls paraugam 500_120_A parauga virsmu, redzam atvērto cauruļu pārklājumu



77. attēls. Raman spektru kartogrāfisks parauga izmeklējums. Redzams, ka paraugs sastāv no A fāzes, attēls ņemts no Knoks et al. [136]



78. attēls. a) XRD difraktogrammas anodisku TiO_2 fāžu sastāvs atkarībā no temperatūras. b) termiskā oksīda kārtiņas veidošanās zem NT pārklājuma. Attēli ņemti no Yoo et al. [182]

Literatūrā ir atrodami arī īsāku laiku karsēti paraugi, kas iegūti H_3PO_4 saturošā elektrolītā, bet ar izmantošanu HF, piemēram, Yoo et al. darbā, kur iegūtais pārklājums pēc anodēšanas ir amorfs, bet karsējot 450°C parādās fāžu maisījums, kas jau pie 500°C ir pārsvarā rutila fāzē [182], kur viennozīmīgi apgalvo, ka TiO_2 kristalizācija sākas no termiskā rutila fāzes slāņa veidošanās uz termiskais oksīds/anodisks oksīds robežvirsmas, tātad tieši zem iegūtā NT pārklājuma, kur, atkarībā no karsēšanas temperatūras un ilguma, šis slānis aug biezumā un rutils iejaucas pašorganizētu cauruļu struktūrā tās izjaucot, kā tas ir redzams 78. attēlā a), ņemts no Yoo et al. darba [182]. Yoo et al. apskatīja anodisku TiO_2 paraugu fāžu sastāvu atkarībā no izkarsēšanas temperatūras. Paraugi tika iegūti neorganiskā un organiskā elektrolītā ar HF saturu, izkarsēti gaisa atmosfērā. Tieši termiskā oksīda kārtiņas veidošanās zem NT pārklājuma izteikti redzama 78. attēlā b). Apskatot šo termisko oksīda kārtiņu Yoo et al. novērtēja tā augšanas biezumu pie dažādām temperatūrām skābekļa klātbūtnē, t. i., gaisa atmosfērā karsētiem paraugiem būtu sagaidāms aptuveni slāņa biezums ar kārtu simti nanometru [182]. Savukārt Too et al., arī atsaucoties uz citu literatūru, kur tīra metāliska titāna karsēšana gaisa atmosfērā parādīja anatāza veidošanos sākot no 276°C un rutila slāņa parādīšanos no 444°C , novēroja anatāza/rutila slāņu sajaukumu temperatūru diapazonā no 450 līdz 700°C . Jāatzīmē, oksidēšana tika veikta tīram titānam 48 stundu garumā sausā gaisa atmosfērā [194].

Gemelli et al. darbā tika novērots, ka diapazonā no 400 līdz 600°C ar lielāko īpatsvaru, termiskā atmosfēras oksidācijas gadījumā parādās pīķis pie $2\theta = 38,1^\circ$, kas atbilst A(004) [194], bet anodiskā pārklājumā, kas iegūti šī darba ietvaros A(004) tiek aizsegts ar T(002) pie $2\theta = 38,3^\circ$. Kā arī minētajā Gemelli et al. darbā nav novērots A(101), bet ir izteikts virziens, kas visu iegūto nanostrukturēto cauruļu pārklājumu gadījumā ir primārais virziens. Savukārt R (110) pie $2\theta = 26,0^\circ$ anodiskā TiO_2 gadījumā, īpaši neorganiskā elektrolītā sintezētiem paraugiem, tiek novērots, kā tas bija redzams iepriekš 70. un 71. attēlos. Papildus Gemelli et al. novēroja titāna oksidēšanās ātrumus dažādās temperatūrās, kur redzams, ka zemās temperatūrās termiskā oksīda augšanas ātrums ir

neliels un tuvojas lineāram, bet augstākās temperatūrās (virs 600°C) tas strauji palielinās [194], kas ir skaidrojams ar Cabrera un Mott modeli, kur veidojas elektriskais lauks caur augošo oksīda kārtiņu starp metāls/atmosfēra robežvirsmu, t. i., oksīds aug apgriezti logaritmiski, savukārt, lielākās temperatūrās jonu difūzija pārspēj migrāciju. Līdz ar to sasniedzot noteiktu oksīda biezumu tā augšanas ātrums samazinās jonu difūzijas dēļ [195].

Apskatot titāna oksīda kristalizāciju plānām kārtiņām gaisa atmosfērā un salīdzinot kāda tipa fāze veidojas ir svarīgi divi aspekti, karsēšanas temperatūra un laiks. Šādu pētījumu veica Ting et al. kur ar radiofrekvenču magnetronu izputināja Ti kārtiņas, tās oksidēja gaisa atmosfērā dažādās temperatūrās. Ting et al. rezultāti plānai kārtiņai uzrādīja R(110) fāzi palielinot temperatūru, bet fāze parādās virs 500°C, savukārt A (101) netiek novērota, līdzīgi ir arī palielinot karsēšanas laiku pie 550°C, parādās tikai R(110) un pie 4 h arī R(101) [196]. Līdz ar to salīdzinot Ting et al. rezultātu ar šajā darbā apskatīto var būt sagaidāms, ka karsējot paraugus gaisa atmosfērā 600°C un augstākās temperatūrās ir sagaidāmas R(110) visos XRD datos. Savukārt karsējot zemākās temperatūrās paliek svarīgs karsēšanas laiks, virs 3 stundām ir sagaidāms gan R(110), gan R(101). Viens no piedāvātiem modeļiem ir rutila augšana zem pašorganizēta NT pārklājuma uz metāls/oksīds robežvirsmas, minētais termiskais oksīds. Tas turpina augt caur cauruļu sienām līdz viss pārklājums ir R fāzē, tas notiek pie augstākām temperatūrām vai ilgākiem karsēšanas laikiem, kā tas ir parādīts citos darbos [186; 197].

Līdzīgus rezultātus ieguva arī Albu et al. kur 350°C un 450°C karsētiem NT pārklājumiem tika konstatēts termiskais oksīda slānis zem cauruļu pārklājuma, attiecīgi 50 un 140 nm biezumā, lai gan ir vērts atzīmēt, ka arī šie paraugi tika iegūti anodējot EG bāzes elektrolītā ar HF un karsēti attiecīgi 350°C un 450°C temperatūrā gaisa atmosfērā 3 stundas [186]. Apskatot karsēšanas ātruma ietekmi uz iegūto pārklājumu tika secināts, ka anatāza kristāli ir jau cauruļu sienās, bet arī ka ātra karsēšana noved pie lielākas anatāza fāzes īpatsvara. Īpaši atzīmējot, ka neorganiskā elektrolītos caurules sabrūk karsējot temperatūrās virs 600°C [197]. Šie paraugi kas ir atrodami arī citur literatūrā, uzrāda daļēji kristāliskas TiO₂ NT, bet ir vērts atzīmēt, ka šī darba autori izkarsēja paraugus dažādās temperatūrās un noturēja attiecīgi izvēlēta temperatūrā²², kur izteikti notiek fāžu pāreja kopā ar R(110) parādīšanos [197].

Apkopojums

Titāns karsēts gaisa atmosfērā prioritāri veidos rutila kārtiņu ar izteiktu R(110) Bregu pīķi redzamu rentgenogrammās, tai pat laikā A(101) nebūs novērojams, pat augstākās temperatūrās [196]. Savukārt nanostrukturēts anodisks TiO₂ pārklājums kristalizēsies un izies cauri fāžu pārejai, kur gan kristalizēšanās, gan anatāzs – rutila fāžu pārejas punkts, ir atkarīga no karsēšanas temperatūras, laika un arī atmosfēras. Tai pat laikā šajā darbā apskatīto paraugu XRD uzrāda atkarību no sintēzes parametriem. Sevišķi tas ir redzams modificētā anodēšanas gadījumā. Anodiskā TiO₂ nanostrukturētā pārklājuma XRD datos nav novērojams R(110) pīķis, tātad nav termiskā R klātbūtne.

²² Paraugi tika iegūti organiskā elektrolītā 120V un karsēti 12 stundas gaisa atmosfērā

Papildus jāņem vērā, ka Raman spektroskopijas izmeklējumi dod ieskatu par pārklājuma virsējās kārtas strukturālo sastāvu, jo izmantotā lāzera starojuma iespiešanās dziļums ir neliels. Turpretim rentgenstaru iespiešanās dziļums var sasniegt vairākus milimetrus, kas arī ir redzams no pamatnes Bregu pīķu esamības rentgenogrammās. Līdz ar to paraugi, kas ir karsēti gaisā virs 500°C var saturēt termisko oksīda kārtiņu, kas var traucēt inducēto lādiņnesēju aizvadīšanai, līdz ar to samazināt fotokatalītisko aktivitāti.

Tātad šajā darbā apskatītos, gaisā karsētos, paraugos daļa rutila fāzes var attiecināt tieši uz termiskā rutila fāzes esamību zem NT pārklājuma, konkrētāk, R(110) klātbūtne paraugos norāda uz termiskā rutila kārtiņas klātbūtni. Anodiskam NT pārklājumam atkarībā no anodēšanas parametriem varam iegūt termisko R(110) oksīdu, savukārt mainot parametrus, piemēram, izmantojot izstrādāto modificēto divpakāpju anodēšanu, iespējams iegūt paraugus bez šī R(110), kopā ar iegūto paraugu A īpatsvars palielināšanos tiek uzlabota fotokatalītiskā aktivitāte.

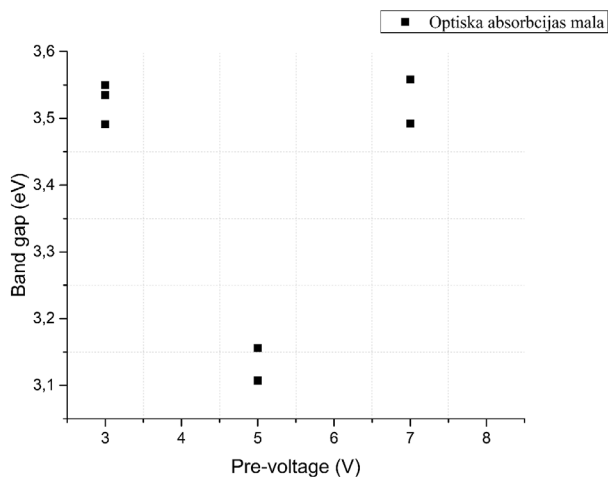
3.2.3. E_{gap} un fotoelektroķīmisko parametru izmaiņas

Ir zināms, ka TiO_2 atšķirīgām fāzēm ir arī atšķirīgas ierosināto elektronu pārejas, R un B ir tiešās atļautās pārejas un A ir netiešā atļautā, kas attiecīgi ietekmē kāda tipa kāpinātāju n ir jāizmanto meklējot absorbcijas malas vērtību. Ņemot vērā, ka temperatūras un karsēšanas atmosfēras ietekme ir novērojama kristāliskā struktūrā un fāžu sadalījumā, nepieciešams apskatīt šo parametru ietekmi arī uz absorbcijas malu, efektīvi uz E_{gap} izmaiņām. No struktūras izpētes datiem un literatūras dažāda veida leģēšana spēj radīt papildus elektronu līmeņus aizliegtā zonā, kas nozīmē, ka tiek samazināta TiO_2 efektīvā aizliegtā zona, piemēram, ar slāpekļa dopēšanu. Novērtēsim sintēzes parametru ietekmi.

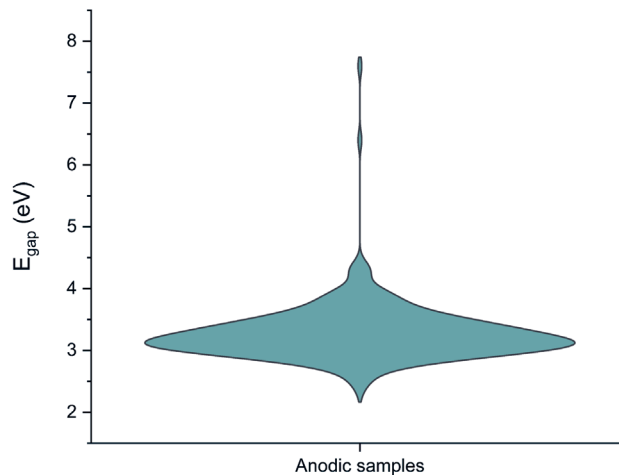
Lai labāk salīdzinātu iegūto paraugu sintēzes parametru ietekmi uz E_{gap} jāapskata līdzīgi paraugi identificējot tikai vienu mainīgo, tādā gadījumā redzam, piemēram, 79. attēlā, tieši $U_{\text{zems}} = 5\text{V}$ pievadīšana norāda uz zemākas optiskās absorbcijas malas vērtību iegūšanu. Līdz ar to izmantojot zemas anodēšanas spriegumu varam iegūt zemākas optiskās absorbcijas malas vērtības, kas ir daļēji saistīts ar kristāliskās fāzes saistību minētajam paraugam, bet nepieciešams piemeklēt optimālus parametrus plānotajam pielietojumam.

Apvienojot visu šajā darbā iekļauto paraugu rezultātus, tai skaitā divpakāpju anodēšanas ietekmi uz optisko absorbcijas malu, iegūstam 80. attēlā redzamo grafiku. Tas parāda lielu izkliedi iegūtām vērtībām. Ir jāpiezīmē, iegūtā grafika dati nav dalīti pēc karsēšanas temperatūras vai anodēšanas ilguma, kā mēs redzējam no XRD datiem, šie abi parametri ietekmē iegūto kristālisko struktūru. Vēl jo vairāk ja salīdzinām iegūtās E_{gap} vērtības iegūstamajās robežās redzam, ka atšķirības ir ievērojamas, tātad sintēzes parametri ievērojami ietekmē iegūstamo E_{gap} kombinācijā ar pēcspēces karsēšanas temperatūru un atmosfēru.

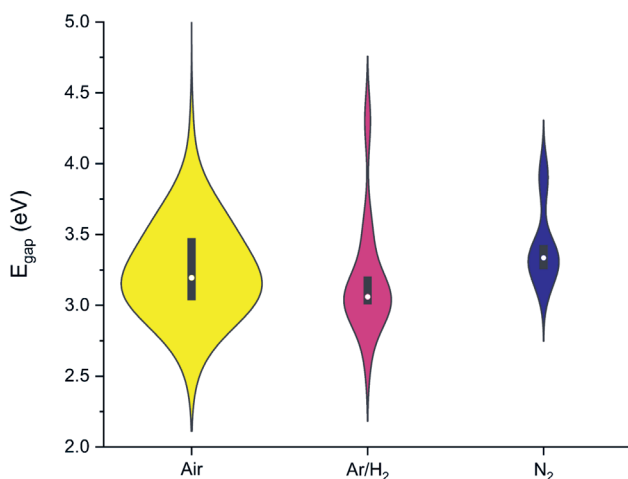
Ņemot vērā, ka paraugiem ir atšķirīgi iegūšanas parametri, iekļaujot karsēšanas parametrus, to salīdzināšana tiešā veidā nav viennozīmīga. Tas kārtējo reizi ļauj iegūt priekšstatu par sintēzes parametru ietekmi uz absorbcijas malas novietojumu un lielo vērtību izkliedi, kas nav pierakstāma tikai gadījuma rakstura ietekmēm. Sadalot paraugus pēc karsēšanas atmosfēras un salīdzinot sadalījumus iegūtam 81. attēlā redzamos grafikus. Ir ievērojama vērtību atšķirība arī vienas atmosfēras



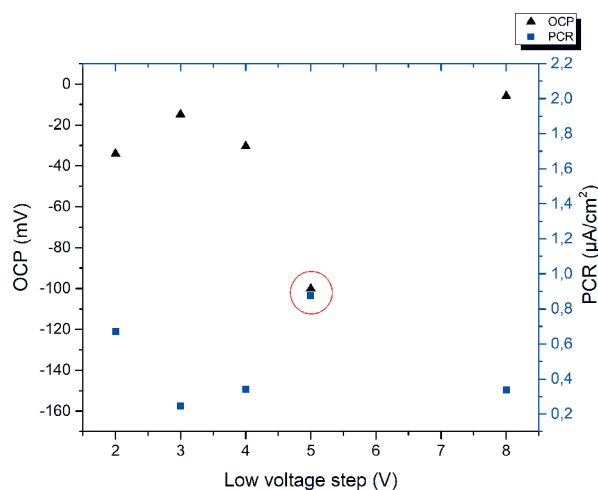
79. attēls. E_{gap} atkarība no zemā sprieguma soļa vērtības modificētā anodēšanā



80. attēls. Modificētā anodēšanā sintezēto paraugu E_{gap} vērtību apkopojums, neizdalot pēc karsēšanas temperatūras un atmosfēras



81. attēls. E_{gap} salīdzinājums dažādās atmosfērās karsētiem paraugiem, neņemot vērā sadalījumu pa karsēšanas temperatūrām



82. attēls. PCR un OCP raksturlielumi atkarībā no zemā sprieguma soļa vērtībām

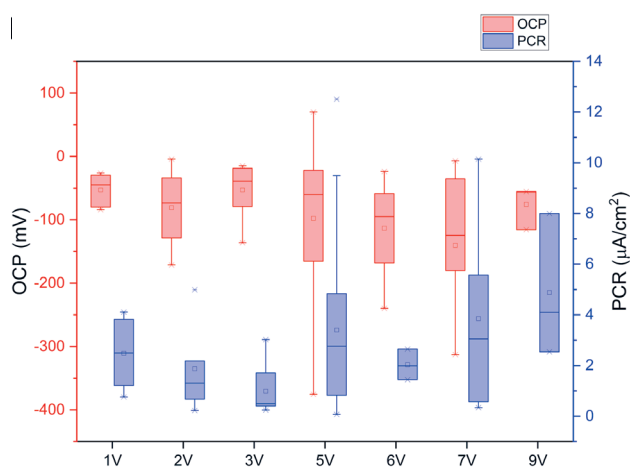
ietvaros. Šīs izmaiņas nav skaidrojamas tikai ar karsēšanas temperatūru. Ir vērts pievērst uzmanību vidējām vērtībām kuras visām atmosfērām tomēr svārstās ap sagaidāmām TiO_2 vērtībām, kur varīgā karsētiem paraugiem tā ir nedaudz vairāk nobīdīta īsāko viļņu diapazonā salīdzinājumā ar gaisa vai slāpekļa atmosfērām.

Kā redzējam 56. attēlā a) uz pārklājuma virsmas ir vērojams arī blīva oksīda pārpalikumi. Paturēsim to prātā un salīdzināsim iegūstamās OCP un PCR vērtības atkarībā no pievadītā U_{zems} , to mainot no 2 V līdz 8 V, ar sekojošu anodēšanu 20V septiņdesmit minūtes. Ir vērts atzīmēt, ka šai sērijai joprojām izmantots BOE pamatnes pirmsapstrādei. 82. attēlā redzam, OCP un PCR savstarpēji zināmā mērā korelē. Zemā sprieguma solis ar izvēlētu 5V spriegumu uzrāda augstāko parametru kombināciju. Ir vērts atzīmēt, ka tika konstatēts ka BOE pielietojums atstāj negatīvu ietekmi uz OCP un PCR vērtībām, tai pat laikā saglabājot NT pārklājuma ģeometriju [136].

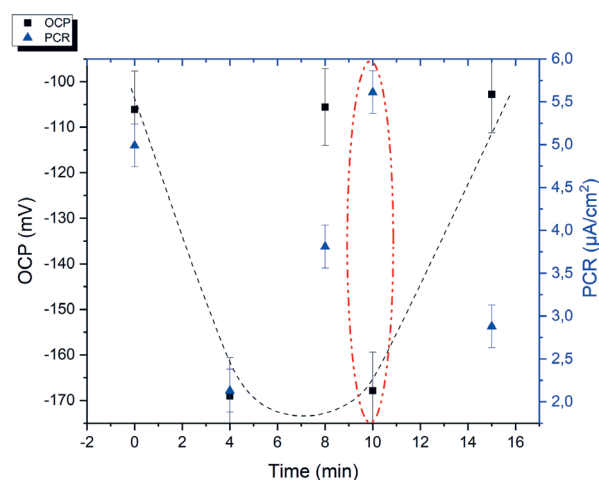
82. attēls apkopo vienas sērijas paraugus ar zemo sprieguma soli. Salīdzinot visu šajā darbā izmantoto paraugu OCP un PCR vērtības pēc zemā pievadītā sprieguma vērtības, redzams 83. attēlā. Arī šeit redzams, ka visā diapazonā no 1V līdz 9V U_{zems} tomēr augstākāko parametru kombināciju uzrāda 5V izmantošana, lai gan ir vērts atzīmēt, ka šo grafiku paraugu vērtības nav dalītas pēc karsēšanas: temperatūras, atmosfēras, laika. Salīdzinot 82. attēla un 83. attēla rezultātus redzam, zema sprieguma pievadīšanas gadījumā, ar ķīmisko virsmas kodināšanu, iegūstam zemākas OCP un PCR vērtības no kurām salīdzinājumā ar citiem paraugiem, paraugi ar 5V zemā sprieguma soli ir no 27% līdz 76 % lielāku PCR vērtību un 6% līdz 34% lielāku OCP vērtībām, atkarībā no parauga ar ko salīdzina.

Jāatzīst, ka arī 7V un 9V paraugu sērijām ir šķietami lielas PCR vērtības, bet vidējas līdz zemas OCP vērtības, maksimālās vērtību kombinācijas ir paraugiem ar 5V soli. Tas norāda, ka šajā darbā pētītie sintēzes un apstrādes parametru izvēle varēja ierobežot iegūto OCP un PCR vērtības, t. i., izvēloties citus parametrus arī pie citiem zemā sprieguma soļiem iespējams iegūt augstas PCR/OCP vērtību kombinācijas. Līdz ar to redzam, zemā sprieguma vērtībai ir nozīme gala katalītisko īpašību iegūšanā. Tas ir daļēji saistīts ar līdzsvara stāvokli starp iegūstamo struktūru un kopējo iegūto morfoloģiju/ģeometriju.

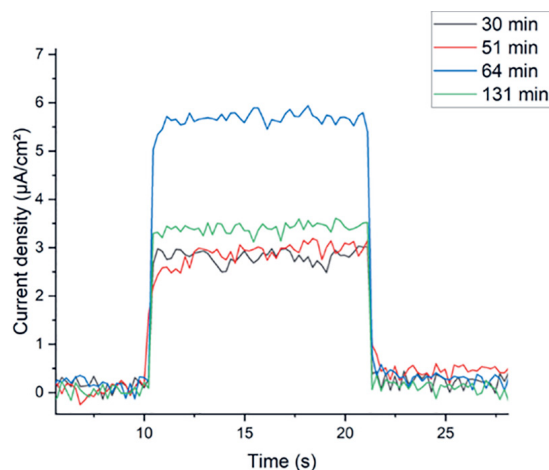
Apskatīsim kā E_{gap} rezultāti ir salīdzināmi ar fotoelektroķīmiskām īpašībām. Iepriekš redzējām, ka atkarībā no pirmā soļa ilguma ar 1V zemo spriegumu iegūstam atšķirīgas kristāliskās struktūras, kur fāžu īpatsvaru redzējām 51. attēlā, un rezultātus ar dažādu zemo spriegumu vērtībām apkopotus 13., 14., 15. tabulās. OCP un PCR vērtības atkarībā no zemā sprieguma soļa redzamas 84. attēlā. Izmantojot 1V zemā sprieguma soli atšķirīgu laiku, OCP (melns kvadrāts) un PCR (zils trīsstūris) augstākā vērtību kombinācija tiek iegūta pie 10 minūšu soļa ilguma. Tātad lielāko PCR un OCP vērtību kopu. Neskatoties uz to, ka samazinot šī soļa laiku uz 4 min iegūstam lielāku OCP vērtību, tomēr tad tiek iegūta daudz zemāka PCR vērtība. Līdz ar to tālāk primāri izmanto 10 min zemā sprieguma soli.



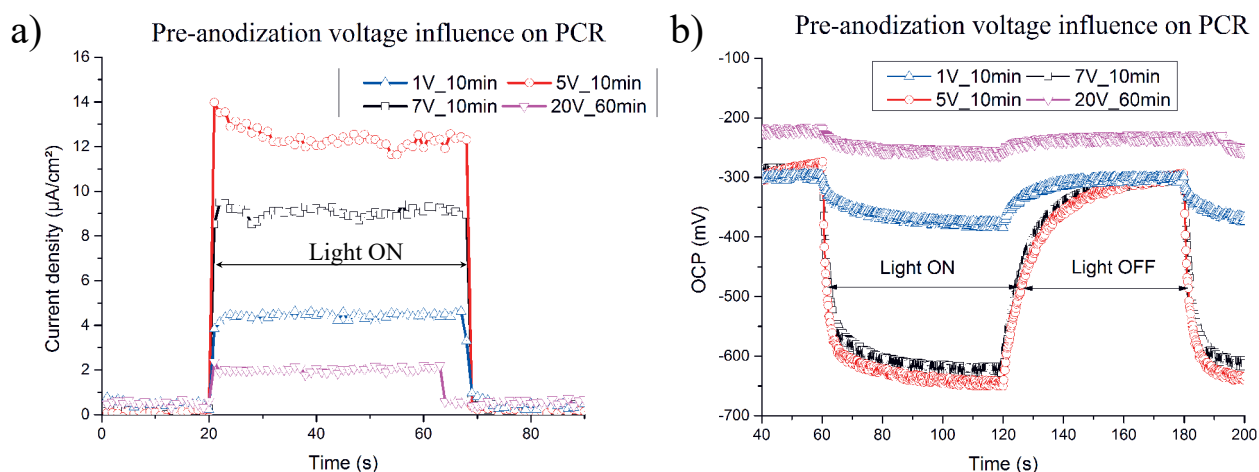
83. attēls. OCP un PCR vērtību apkopojums atkarībā no zemā sprieguma soļa vērtības



84. attēls. OCP un PCR vērtības atkarībā no zemā sprieguma soļa laika. Augstākās PCR un OCP vērtības ir pie 10 min soļa izmantošanas



85. attēls. PCR impulsa reakcijas līknes atkarībā no TiO_2 parauga apgaismojuma modulācijas anodēšanas laika no 30 min līdz 130 min. Augstākā vērtība iegūta ar anodēšanas laiku 1 stunda



86. attēls. Zema sprieguma soļa ietekme uz paraugu PCR un OCP vērtību impulsa reakcijas līknes atkarībā no apgaismojuma modulācijas laikā

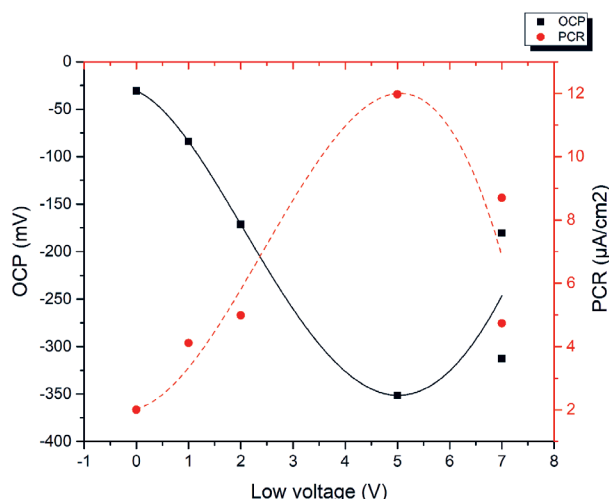
Salīdzināsim anodēšanas laika ietekmi uz PCR vērtībām, rezultātus redzam 85. attēlā. Izmantojot gaismas modulāciju iespējams novērtēt ģenerēto lādiņnesēju daudzumu, t. i., fotostrāvu ar un bez apgaismojuma, līdz ar to ieslēdzot apgaismojumu strāvas blīvums strauji pieaug sasniedzot plato, kam seko kritums izslēdzot gaismu, kā tas ir redzams 85. attēlā. Zilā līnija, 64 min anodēts paraugs, uzrāda lielāko vērtību kāpumu ieslēdzot apgaismojumu, lielāko PCR vērtību. TiO_2 pārklājumu iegūti vienādos apstākļos izņemot anodēšanas laiku, no 30 līdz 130 min, iegūstam 1 stundas anodēts paraugs uzrāda lielāko PCR vērtību. Tas varētu korelēt ar TiO_2 NT iegūstamā garuma robežvērtību neorganiskā elektrolītā un sintēzes parametru kombinācijā.

Novērtējot modificēto anodēšanu ar izvēlēto zemā sprieguma soļa laiku, kur salīdzinām paraugus anodētus ar un bez zemā sprieguma soļa, rezultāti publicēti Knoks et al. darbā [198]. Paraugi 1V, 5V, 7V zemo soli 10 min, ar sekojošu anodēšanas spriegumu 20V, ko salīdzinām ar klasisku anodēšanu pie 20V. Kā redzam 86. attēlā a), iegūstam lielāko PCR vērtību pie 5V salīdzinājumā ar klasisku anodēšanu. PCR aug palielinot zemu spriegumu no 0 līdz 5V un sāk samazināties

ar lielākiem zemā soļa spriegumiem. Analogu rezultātu redzam arī OCP vērtībām 86. attēlā b). Tas daļēji var būt saistīts ar morfoloģijas atšķirībām, kā tas ir apskatot morfoloģiju 44. attēlā, kur redzams “kāpurveidīgs” un atklātu cauruļu oksīda pārklājums. Kur “kāpurveidīgs” pārklājums ir ar zemākām OCP un PCR vērtībām salīdzinot ar atvērtu TiO₂ nanocauruļu pārklājumam. Bet ir vērts atzīmēt, ka kopējā kinētika šiem paraugiem ir stipri līdzīga jo OCP relatīvo piesātinājumu iegūts izvēlēta laika periodā.

Apkopojot iegūtos rezultātus ar zemā sprieguma soļa ieviešanu ietekmi uz OCP un CPR vērtībām iegūst pārlikuma punktu pie 5V, kā varam to redzēt 87. attēlā melnais grafiks uzrāda OCP vērtības un sarkans PCR. Palielinot zemā sprieguma soli tālāk redzams parametru samazinājums. Šis rezultāts sakrīt ar iepriekš redzēto, 82. un 83. attēlos, tai pat laikā, tas sakrīt arī ar strukturālo īpašību izmaiņām līdz ar to dažādu zemā sprieguma soļu ieviešanu un anatāza fāzes palielināšanos.

Šis sērijas paraugi karsēti gaisa atmosfērā, bet iepriekš redzējām, ka karsēšanas atmosfērai ir nozīme iegūtām E_{gap} vērtībām, piemēram, 81. attēlā. Salīdzināsim arī atmosfēras un karsēšanas laika ietekmi uz OCP, PCR vērtībām. Piemēram, paraugiem ar parametriem apkopotiem 17. tabulā, kur iegūto paraugu parametri atšķiras gan pamatojoties uz priekšapstrādi²³, gan karsēšanas atmosfēru. Redzam izmaiņas OCP, PCR vērtībās un īpaši izteiktas izmaiņas plakanzonas potenciāla un lādiņnesēju blīvuma vērtībās. Paraugu sintēzes laikā kodinot virsmu pirms anodēšanas PCR vērtības ir zemākas, paraugs 13.1._1p no 17. tabulā, kombinācijā ar izteikti lielāku E_{Fb} , šī pārklājuma fotokatalītiskās īpašības būs zemas. No otras puses slāpekli karsēts paraugs (13.1._3p) uzrāda salīdzinoši lielākas PCR un OCP vērtības. Savukārt salīdzinot karsēšanas laiku redzam, ka paraugs ar zemāku karsēšanas laiku uzrāda augstākas OCP un PCR vērtības, kā arī lielāku lādiņnesēju blīvumu (13.1._4p). Tātad nevienmērīga virsma pēc BOE izmantošanas izjauc iegūstamā NT vienmērīgumu un samazina kopējo aktivitāti.



87. attēls. PCR (sarkana) un OCP (melna) vērtību atkarība U_{zems} sprieguma vērtībām

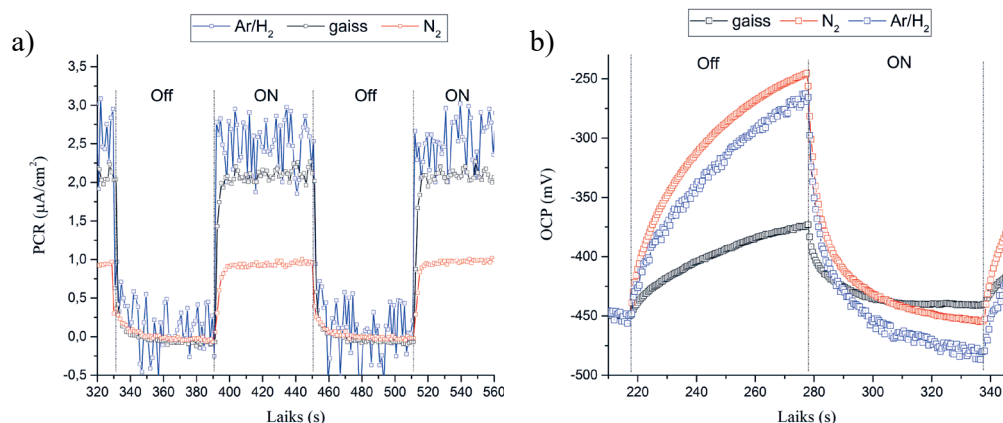
²³ ķīmisko kodināšanu Kroll šķīdumā

17. tabula. TiO₂ paraugu sērijas ar dažādām karsēšanas atmosfērām, salīdzinājums starp BOE ietekmi uz rezultātiem, N₂ un gaisa atšķirību

Paraugs	OCP, mV	PCR, $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E _{Fb} , mV vs SCE	N _D , cm^{-3}
13.1._1p	-8,64 ± 4,7	0,28 ± 0,08	-1246,6 ± 0,2	1,96 · 10 ²³
13.1._2p	-7,5	0,08	-638,3	6,92 · 10 ¹⁷
13.1._3p	-300,0	8,20	-572,6	2,78 · 10 ¹⁹
13.1._4p	-80,0	5,62	-646,3	4,63 · 10 ²²

18. tabula. TiO₂ paraugu sērijas pēcprādes atmosfēras ietekme uz salīdzinājums starp karsēšanas Ar/H₂, N₂ un gaisā atmosfēras ietekmi uz OCP, PCR un citiem parametriem, karsēti 300°C

Temp. °C	Laiks, min	Atmosfēra	N _D , cm^{-3}	PCR, $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	OCP, mV
300	180	Ar/H ₂	3,72 · 10 ²¹	2,5 ± 0,2	-192
300	180	N ₂	4,87 · 10 ²¹	1,0	-210
300	180	Gaiss	4,56 · 10 ¹⁸	2,0	-85



88. attēls. TiO₂ NT pārklājumu OCP un PCR vērtību impulsa reakcijas līknes atkarībā no apgaismojuma modulācijas laikā. Paraugi karsēti Ar/H₂ un N₂ atmosfērās 300°C grādos, a) PCR izmaiņas; b) OCP izmaiņas

Salīdzinot karsēšanas temperatūras un atmosfēras ietekmi uz fotokatalītiskajām īpašībām, precīzāk OCP un PCR vērtībām redzams, ka atmosfēra ietekmē iegūstamās vērtības. Šī darba ietvaros 300°C ir zemākā temperatūra pie kuras iegūtas kristāliski pārklājumi. Zemākas temperatūras uzrādīja joprojām rentgenamorfu pārklājumu, kā aprakstīts iepriekš, līdz ar zemākas temperatūras netiek apskatītas detaļās. Līdz ar to kā viena no zemākajām iespējamām temperatūrām kristāliska anodiska NT pārklājuma iegūšanai ir 300°C, šī paraugu sērija ir karsēta dažādās atmosfērās šajā temperatūrā, kā tas ir redzams 88. attēlā un skaitliskie rezultāti apkopoti 18. tabulā.

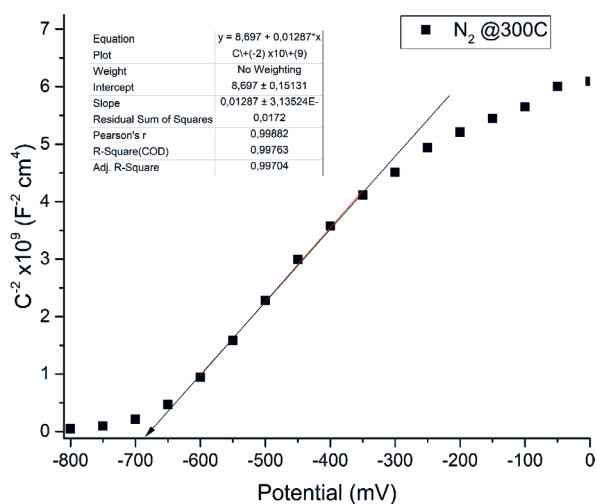
Lai pārlicinātos, ka tas tiešām ir TiO₂ pārklājuma ietekmē karsēti tika tie paši paraugi atkārtoti, katru reizi citā temperatūrā, kur kristāliskās struktūras izmaiņas jau redzējām iepriekš. Kā arī vienādu sintēzes parametru nodrošināšanai tika izmantoti atsevišķi pārklājumi no viena sintēzes parauga, t. i., izveidots liela laukuma paraugs un sagriezts sektoros, kas tālāk tika karsēti dažādās atmosfērās un temperatūrās, lai salīdzinātu ietekmi. 88. attēlā redzam, ka mainot izmantoto

atmosfēru iegūstam atšķirīgus rezultātus gan PCR a), gan OCP b) vērtībām. Slāpekļi un Ar/H₂ atmosfērās karsēti paraugi ir ar lielākām N_D vērtībām salīdzinājumā ar gaisā karsētu paraugu, kas norāda uz papildus defektu vai dopēšanos, kas noved pie lielāka lādiņnesēju koncentrācijas.

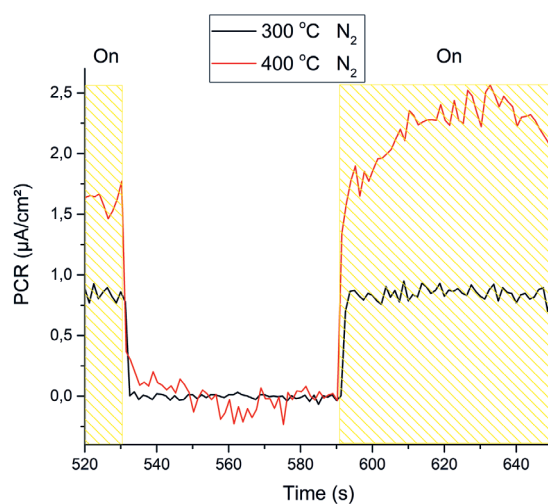
Mainot karsēšanas atmosfēru iegūstam atšķirīgas PCR vērtības, ar atšķirīgu dinamiku un vērtību stabilitāti. Papildus, N_D arī mainās atkarībā no karsēšanas atmosfēras, ar vislielāko vērtību karsējot slāpekļi, ir zināms, ka karsēšana slāpekļa atmosfērā var ieviest papildus defektus un palielināt krītošā starojuma absorbciju redzamajā diapazonā. Kā ir aprakstīts nodaļā 2.4.2. Kristāliskās struktūras izpēte sākot no 51. lpp. Nanocauruļu pārklājumiem zemās temperatūrās tieši N₂ atmosfērā karsēti paraugi uzrāda mazāku plakanzonas potenciālu, kas ir vēlams efektīvāka fotokatalizatora izveidošanai. Piemērs ir redzams 89. attēlā. No šī grafika iegūst E_{Fb} un N_D izmantojot vienādojumus (37) un (39).

Redzam, ka dažādās atmosfērās un temperatūrās izkarsētu paraugu īpašības atšķiras, kas varētu būt skaidrojams ar atšķirīgas polimorfo fāžu attiecības, tam būtu jāietekmē arī OCP/PCR vērtības. Salīdzinājums starp 300 un 400°C N₂ atmosfērā karsētiem paraugiem redzam 90. attēlā, palielinot temperatūru palielinās arī PCR vērtība un lādiņu ģenerēšanas dinamika, 400°C karsēšanas gadījumā PCR plato tiek iegūts lielākā laika periodā, bet vērtība ir lielāka.

Apkopojot iegūto parametru vērtības 3 dažādās temperatūrās pēc karsēšanas N₂ atmosfērā, rezultāti apkopoti 19. tabulā, kur palielinot temperatūru palielinās PCR vērtības, kā arī lādiņnesēju koncentrācija, kas būtu sagaidāms pieņemto, ka slāpekļa klātbūtne augstākās temperatūrās varētu nodrošināt lielāku dopēšanu un defektu daudzumu, līdz ar to arī potenciālo brīvo lādiņnesēju skaita palielinājumu. Bet ir vērts atzīmēt, ka līdz ar temperatūras pieaugumu palielinās arī plakanzonas potenciāls, kas eventuālajam pielietojumam kā fotokatalizators varētu traucēt.



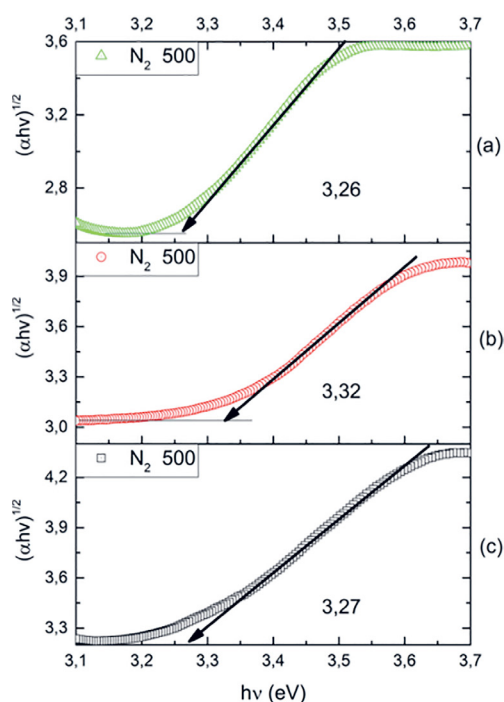
89. attēls. TiO₂ parauga MS metodē iegūta C⁻² atlikta pret izvēlēto ārējo potenciālu. Paraugs izkarsēts 300°C N₂ atmosfērā



90. attēls. PCR impulsa reakcijas līknes atkarībā no apgaismojuma modulācijas laikā salīdzinājums TiO₂ paraugiem izkarsētiem dažādās temperatūrās. PCR vērtību izmaiņa gaismas modulācijas laikā. Paraugi attiecīgi karsēti 300°C (melns) un 400°C (sarkans) temperatūrā N₂ atmosfērā.

19. tabula. Parametru apkopojums TiO₂ paraugiem, kas ir karsēti attiecīgi 300, 400 un 500°C temperatūrā slāpekļa atmosfērā

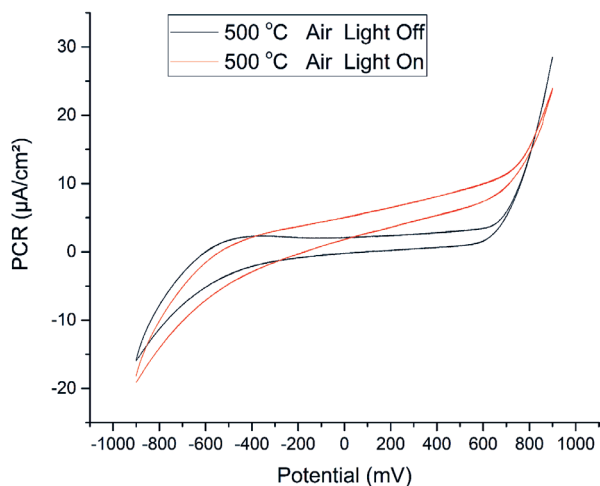
S, cm ²	PCR, μA · cm ⁻²	Temp, °C	E _{Fb} , mV vs SCE	N _D , cm ⁻³
0,5	3,2 ± 0,2	300	-675,6 ± 0,2	4,87 · 10 ²¹
0,5	4,8	400	-2562,8	7,12 · 10 ²¹
0,5	6,1	500	-886,3	3,41 · 10 ²²



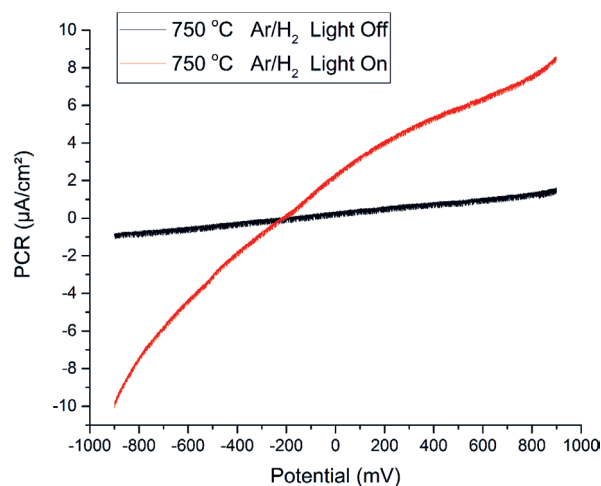
91. attēls. TiO₂ paraugu ar Tauc metodi absorbcijas spektra aproksimācijas grafiki. Paraugi a) un c) iegūti ar modificētu anodēšanu, savukārt b) ar klasisko anodēšanu, tad visi izkarsēti vienādos apstākļos. Paraugu E_{gap} vērtību a) 3,26 eV; b) 3,32 eV un c) 3,27 eV

Tas var liecināt, ka lielākas PCR vērtību iegūšanai nepieciešams izmantot slāpekli un vismaz 500°C. Atceroties strukturālās izmaiņas, var veidoties anatāza un rutila maisījums, kā to redzējām 68. un 70. attēlos. Joprojām paliek aktuāls jautājums par E_{gap} izmaiņām pie šīs pēcapstrādes apstākļiem. Salīdzinot paraugu E_{gap} pie vienas un tās pašas temperatūras un atmosfēras redzams, ka optiskā absorbcijas malas novietojums ir vienā reģionā, bet tomēr ir atkarīgs arī no sintēzes parametriem kā tas ir redzams 91. attēlā. Kur paraugi iegūti ar klasisko anodēšanas metodi un izstrādāto modificēto anodēšanas metodi, precīzāk, b) ar klasisko metodi bez zemā sprieguma soļa uzrāda lielāku E_{gap} salīdzinājumā ar a) vai c), kur tika izmantots šis solis.

Tātad karsēšanas ietekmi uz iegūtām vērtībām ir vērts skatīties kompleksi, jo PCR un OCP ir kompleksu procesu/parametru izpausme, kas šajā gadījumā ir atkarīgi gan no kristāliskās struktūras, gan no ģeometrijas, lai gan zināmā mērā kristāliskā struktūra ir eventuāli atkarīga no ģeometrijas, sintēzes parametri un pārklājuma pēcapstrādes. Apskatot PCR paraugam apstrādātam 500°C ar un bez apgaismojuma visā potenciālu diapazonā, kā tas ir redzams 92. attēlā, pozitīvā potenciāla reģionā vērtības palielinās, kā tas ir sagaidāms.



92. attēls. TiO₂ pārklājuma fotostrāvas vērtību noteikšana ar CV izvēlētā potenciālu diapazonā. Melns grafiks bez apgaismojuma, sarkans grafiks ar apgaismojumu



93. attēls. TiO₂ pārklājuma PCR liknes izvēlētā potenciāla diapazonā. Bez apgaismojuma (melns) un ar apgaismojumu (sarkans). Paraugs karsēts 750 °C varigona atmosfērā

Salīdzināsim to ar vēl augstākā temperatūrā karsētu paraugu PCR, 93. attēlā redzams straujš PCR vērtību kāpums pozitīvā potenciāla diapazonā, tai pat laikā ievērojams kritums negatīvā diapazonā. Kā arī šajā temperatūrā maksimālās iegūstamās PCR vērtības tomēr ir zemākas kā gaisā karsētiem paraugiem zemākās temperatūrās. Kas kārtējo reizi norāda uz pēcapstrādes ietekmi uz pārklājuma īpašībām un nepieciešamību izvēlēties optimālus apstākļus ar konkrēto mērķi, šajā gadījumā augstākās PCR vērtības iegūšanai būtu jāizvēlas “vidējas” temperatūras ap 500 °C. Lai gan PCR vērtība pie apgaismojuma salīdzinājums bez apgaismojuma ir katalītisko īpašību kvalitatīvs novērtēšanas rīks būtu jāatceras apskatīt arī pārējos parametrus.

Apkopojums

Fotoelektroķīmisko parametru OCP un PCR vērtības mainās atkarībā no karsēšanas temperatūras un atmosfēras. Piemēram, Ar/H₂ atmosfērā karsēts paraugs uzrāda lielāku fotostrāvu salīdzinot ar citām atmosfērām, tai pat laikā N₂ atmosfērā karsēts TiO₂ uzrāda vislielāko fotopotenciālu. No literatūras zināms, ka N₂ atmosfērā karsējot TiO₂ var notikt tā dopēšana ar slāpekli, kas var palielināt fotoaktivitāti un lādiņnesēju koncentrāciju. Redzam, ka N_D tiešām palielinās arī palielinot karsēšanas temperatūru, kur pie 500 °C tika iegūtas lielākās vērtības. Papildus struktūras analīze uzrāda atšķirīgu fāžu sadalījumu paraugos iegūtiem dažādos elektrolītos, kā tas ir parādīti Knoks et al. darbā [136]. Rezultāti sakrīt ar E_{gap} vērtību salīdzinājumu, kas arī ir atkarīgi no sintēzes parametriem. Modificētā anodēšanas metode var dot zemāku E_{gap} vērtību salīdzinājumā ar klasisku anodēšanu.

Izmantojot modificēto anodēšana metodi iespējams iegūt augstākas OCP un PCR vērtības salīdzinot ar klasisku anodēšanu, kur augstākās vērtības iegūtas izmantojot 5V un 10 min zemā sprieguma soli. Ņemot vērā, ka U_{zems} veicina anodēšanas fāzes īpatsvara palielināšanos, šo īpašību uzlabojumu varam attiecināt uz NT pārklājuma un struktūras izmaiņām.

3.2.4. Piejaukumu ievadišana

Neskatoties uz iegūtiem rezultātiem tomēr iegūstamās OCP un PCR vērtības ir ar nepietiekamu aktivitāti fotokatlītiskai piesārņotājvielu sadalīšanai. Tāpēc nepieciešama NT pārklājuma efektivitātes palielināšana. Tālāk apskatīsim šīs iespējas. TiO_2 primāri ir aktīvs UV diapazonā, līdz šim visi mērījumi ir veikti VIS diapazonā, kas daļēji skaidro relatīvi zemas PCR un OCP vērtības. Tātad uzstādītā mērķa sasniegšanai būtu vēlams palielināt šī materiāla fotokatlītisko aktivitāti redzamajā diapazonā. To var panākt ar zonas platumu samazināšanu, kas izpaužas kā papildus līmeņu izvietošanu aizliegtā zonā, kā tas ir piemēram ar slāpekļa dopēšanu, vai papildus materiālu pievienošanu, līdz ar to pastarpinātu fotonu absorbciju un lādiņnesēju ierosināšanu šajā diapazonā.

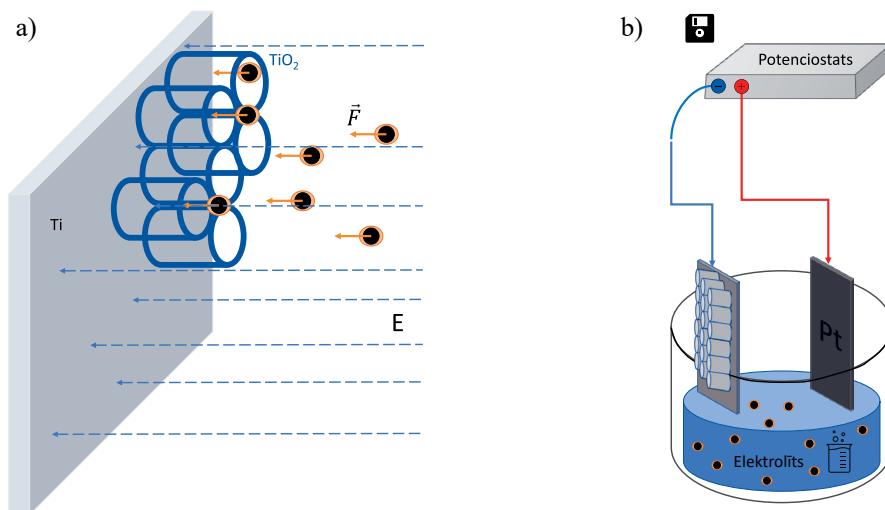
Darba ietvaros tika veikta divu veidu materiālu pievienošana, kas jau ir minēta iepriekš. Elektroforētiski pēc TiO_2 sintezēs un sintēzes laikā, šī piedāvātā shēma un apraksts ir zemāk. Daļiņu EPD uznešana ir klasiska metode pārklājumu iegūšanai, detalizētu aprakstu iespējams atrast [199]. Savukārt *in situ* daļiņu pievadīšana/iebūvēšana anodiskā titāna dioksīdā nav apskatīta metode. Pēc būtības tā ir kombinācija no elektroķīmiskās anodēšanas un elektroforēzes. Kombinācija iespējama, jo abiem procesiem nepieciešams elektriskais lauks un tie savstarpēji netraucē, anodēšanas gadījumā ir daļējs procesa nodrošinātājs, savukārt elektroforēzei tas ir galvenais ietekmējošais faktors.

Ir vērts atzīmēt, ka literatūrā ir atrodamas daudz piemēru kur tiek mēģināts veidot kompozītmateriālu kombinācijas, viena no klasiskām metodēm EPD, tātad daļiņu uzklāšana pēc sintēzes, vai NP gadījumā tā var būt vienlaicīgu uzklāšanu. Līdz ar to izvēlētais *in situ* piemaisījumu ievadīšanas metodes modelis ir validējams ar dažāda veida daļiņām. Kas tālāk tiek izskatīts detalizētāk.

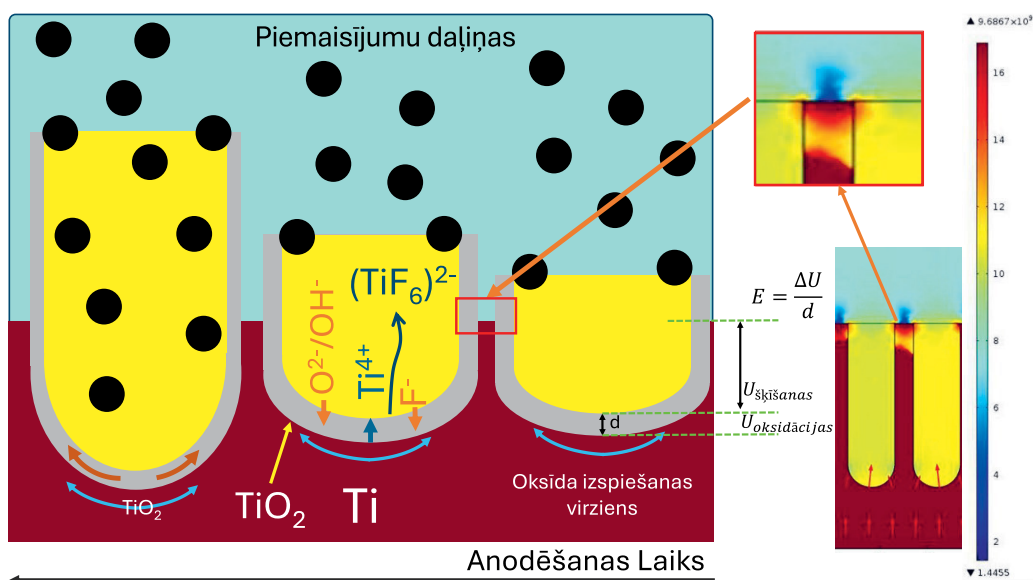
Apskatot elektriskā lauka sadalījumu izmantojot lauka sekmētu augšanu ir redzams 95. attēlā (kur elektriskā lauka sadalījums adaptēts no [200]) redzam, ka Ti ir ar augstu elektrisko lauku dēļ H^+ joniem, kas tiek tiešā veidā injicēti elektrolītā. Šajā piedāvātā procesā konkurē titāna oksidēšana un ūdens sadalīšana aprakstāma ar vienādojumu



Un no otras puses TiO_2 šķīšana caur fluora jonu pievienošanu un titāna fluorīd veidošanos, kā aprakstīt vienādojumā (4). No anodēšanas skatu punkta daļiņu pievienošana elektrolītam nevajadzētu mainīt procesu, jo daļiņas, pašas par sevi, elektriskā lauka sadalījumu nemaina, atceroties, ka oksīda augšana ir elektriskā lauka sekmētas augšanas un ķīmiskās šķīšanas, jonu difūzijas līdzsvara process. Līdz ar to minētos vienādojumus vielu disociāciju jonos un daļiņu klātbūtnei nevajadzētu ietekmēt. Bet tai pat laikā elektriskais lauks un daļiņu virsmas lādiņa sadalījums, redzams 15. attēlā, veicinās šo daļiņu pārvietošanos un virzību uz substrātu. Tas nozīmē, ka zinot daļiņu zeta potenciālu iespējams novērtēt vai būs iespējama to iebūvēšanās pārklājumā. Līdz ar to piedāvātais modelis ir attēlots kopskatā 94. attēlā un elektriskā lauka sadalījuma adaptēts modelis redzams 95. attēlā.



94. attēls. Shematisks attēlojums EPD un izstrādātai in situ metodēm. a) EPD shematisks modelis uz TiO₂ NT virsmas; b) kopējās shēmas attēlojums. Metode apvieno klasisko EPD un anodēšanu



95. attēls. Shematisks modelis izstrādātai in situ daļiņu piejaukumu daļiņu ievadīšanai anodēšanas laikā. Modelis apvieno anodēšanas aprakstu no 3. attēla un adaptēto elektriskā lauka sadalījumu no [200]

No otras puses, daļiņām nonākot uz virsmas lokālais elektriskā lauka sadalījums nedaudz mainās, bet ņemot vērā jonu migrāciju caur oksīda slāni un to, ka TiO₂ aug no oksīds/metāls robežvirsmas, nanocauruļu augšanai tam nevajadzētu traucēt, sevišķi ja uz virsmas ir pieejami cauruļu aizmetņi. Līdz ar to vajadzētu būt iespējamam izsēdināt vēlāmās daļiņas uz iegūtajām caurulēm augšanas procesā, tātad *in situ*.

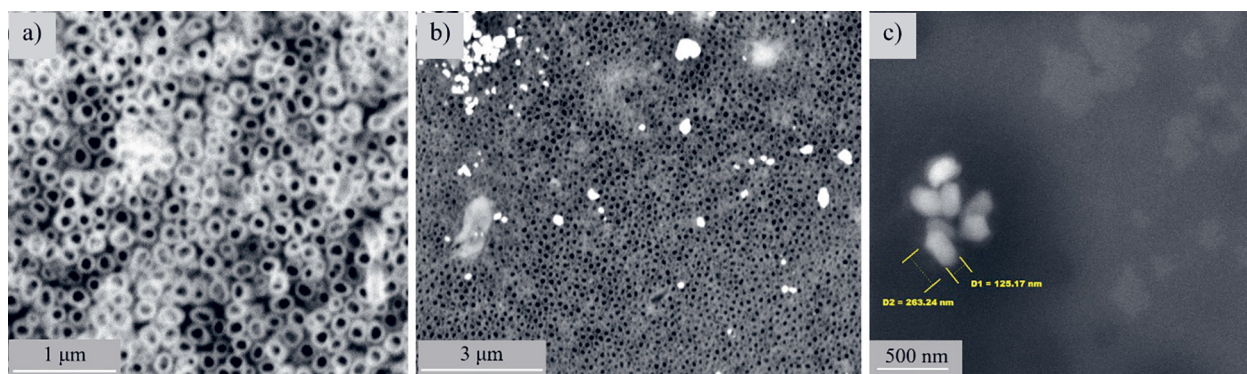
Papildus literatūrā ir atrodams elektriskā lauka sadalījuma modelēšanas dati un pētījums, kurš ir ņemts apvienotajam piemaisījumu un cauruļu elektriskā lauka sadalījuma redzamai 95. attēlā, kur pārspilēti attēlotas oglekļa daļiņas un cauruļu augšana laikā, bet kopējais mehānisms ir attēlots. Ir jāatzīmē, ka šajā gadījumā elektriskā lauka sadalījums metālā netiek ietekmēts, modelis apskatīja caurules, kas ir līdzīgākas alumīnija anodētām pārklājumam, t. i., tās aug pamatnē iekšā. Bet jāņem

vērā ka ir zināms, TiO_2 gadījumā ir kombinētais process, gan tiek palielināts poru dziļums metālā, gan oksīds aug uz virsmas uz āru, līdz ar to augšējo slāņu (elektrolīts /oksīds robežvirsmā) elektriskā lauka sadalījums nemainās tāpat piemaisījumu daļiņas var sēsties uz cauruļu virsmas. Ir vērts pieminēt, ka oksīda augšana uz āru ir acīmredzama SEM attēlos un pieņemtajā augšanas modelī. Šajā modelī tiek pieņemts, ka daļiņas var iebūvēties arī cauruļu iekšienē, bet uz darba izstrādes brīdi to empīriski nav iespējams pārbaudīt. Pieņemot, šo modeli par patiesu nepieciešam izvēlēties piemaisījuma daļiņas un veikt *in situ* ievadīšanu kopā ar anodēšanu. Līdz ar to ir sagaidāms, ka ne tikai šādi iespējams pievienot piejaukumvielas, bet arī pārklājuma aktivitāte būs atkarīga no šo vielu daudzuma, nemainot NT pārklājuma kristālisko struktūru.

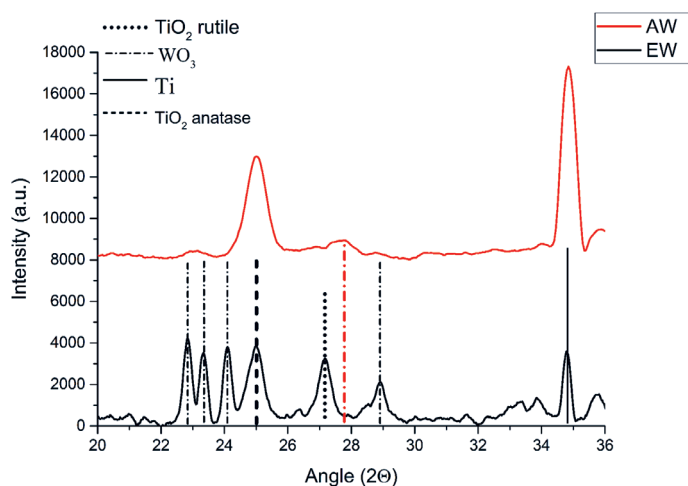
WO_3 daļiņu pievienošana

Kā minēts ievadā un metodiskā daļā kā viens no TiO_2 pārklājuma katalītisko aktivitāti palielināšanas paņēmieni ir piemaisījumu pievienošana, piemēram, WO_3 daļiņu pievienošana. Lai validētu izvēlētajā *in situ* metodes pielietojamību to nepieciešams salīdzināt ar klasisku EPD. Tātad iespējams salīdzināt 3 dažāda tipa paraugus, lai novērtētu gan WO_3 daļiņu ietekmi uz katalītiskām īpašībām, gan arī lai aprobētu daļiņu *in situ* ievadīšanas metodi. Šajā sērijā tika izmantoti EW – EPD uzklāts WO_3 uz anodiska TiO_2 pārklājuma, AW – *in situ* pievienotas WO_3 daļiņas anodēšanas laikā un AT – anodēts TiO_2 pārklājums bez piejaukumiem. Eksperimentālā iekārta un paraugu iegūšanas parametri atzīmēti 32. lpp. un Knoks et al. darbā [113].

Novērtējot WO_3 daļiņu klātbūtni paraugos ar SEM, 96. attēlā a) un b) redzam iegūtos pārklājumos ir cauruļu struktūra, savukārt WO_3 daļiņu vidējie izmēri ir 125–250 nm kā redzam no 96. attēla c). Uz TiO_2 virsmas ir redzamas arī mikrodaļiņas, kas rodas no WO_3 nanokristālu aglomerācijas, kas izteikti redzams gaišajos punktos 96. attēla b), tādējādi norādot uz elektrolīta un daļiņu vienmērīgas disperģēšanas nozīmi kopā ar atbilstošiem EPD parametriem. Ir vērts atzīmēt, ka pastāv WO_3 nogulsnešanās daudzuma sliekšnis [201], kur pārkāpjot šo sliekšni iegūstam zemāku fotoaktivitāti, t. i., zemākas OCP un PCR vērtības, līdz ar to optimizējot paraugu sintēzes parametrus iespējama salīdzināšana ar AW [202; 203].



96. attēls. TiO_2 paraugu virsmas morfoloģijas SEM mikroattēli. a) TiO_2 cauruļveida struktūras anodētā paraugam AT; b) TiO_2 NT pārklājums, ar uzklātām WO_3 daļiņām paraugam EW; c) WO_3 daļiņu mikroattēls. Attēli a) un b) ņemti no Knoks et al. darba [113]

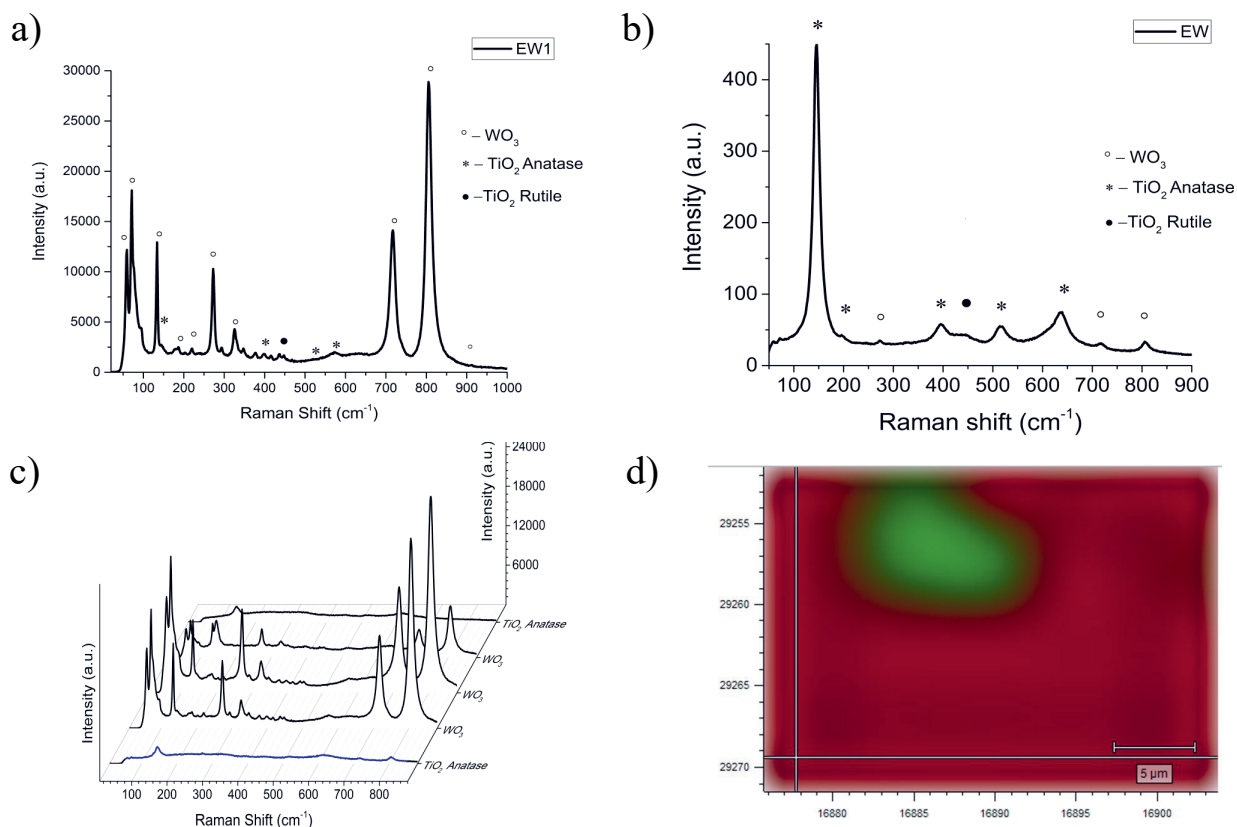


97. attēls. XRD difraktogrammas EW (melns) un AW (sarkans) paraugiem, attēls ņemts no Knoks et al. darba [113]

Parauga kristāliskā struktūra, vienlaicīgi ar WO_3 un TiO_2 klātbūtni, tika noteikta ar XRD. 97. attēlā redzam parauga EW sastāvu ar WO_3 klātbūtni un izteiktām monoklīnās fāzes trio starp $2\theta = 22^\circ$ un 25° , bet AW paraugam nav monoklīnās WO_3 struktūras, kas liecina par fāzes pāreju parauga sagatavošanas, precīzāk, pēcapstrādes laikā. Izmaiņas ir redzamas tipiskajā Bregu pīķu intensitāšu zudumā no 22° , 23° un 24° . WO_3 kristalītu izmēri tika novērtēti pēc Šērera vienādojuma (Patersons et al. [204] vienādojums (47)), izmantojot pīķa parametrus $2\theta = 23^\circ$, novērtēti 40 ± 5 nm, savukārt TiO_2 kristalītu izmērs novērtēts uz 17 ± 3 nm, rezultāts iegūts no A(101) pie $2\theta = 25^\circ$ parametriem. Augstas intensitātes Ti maksimums difraktogrammās joprojām nāk no Ti pamatnes, jo starojuma iespiešanās ir daudz dziļāka salīdzinājumā ar kopējo paraugu biezumu. AT paraugi uzrādīja TiO_2 standarta anatāza fāzi, t. i., A(101) maksimumu pie $2\theta = 25^\circ$.

Raman spektroskopijas rezultāti, redzami 98. attēlā, uzrāda raksturīgu WO_3 modu pie 272 cm^{-1} a), kas ir līdzīga 270 cm^{-1} [84] un 262 cm^{-1} [205]. Daļiņu izmērs tieši ietekmē Ramana modas pozīciju, nanoizmēra daļiņas uzrāda pozīciju nobīdi [205]. Tas apstiprina, ka WO_3 ir mazākas daļiņas, ar lielu graudu virsmu un attīstītas graudu robežas, līdz ar to lielāka struktūras defektu koncentrācija. Plašākai virsmas strukturālajam sastāvam tika veikta Raman kartēšana. Kā redzams 98. attēlā fāžu sadalījums sniedz ieskatu ne tikai kopējā paraugu fāžu sastāvā, bet arī parauga struktūras viendabīgumā. Paraugu Raman spektrs pēc un pirms EPD var attiecīgi redzēt a) un b) apakšattēlos, kur TiO_2 sastāvs primāri anatāza fāzē ar nelielu rutila piejaukumu. Pēc EPD uz TiO_2 virsmas redzamas WO_3 daļiņas, kā parādīts apakšattēlos c) un d), daļiņu sadalījuma blīvums ir identificēts piešķirot katrai fāzei savu krāsu. Kur sarkanā un zaļā krāsa apzīmē attiecīgi TiO_2 un WO_3 . Tas parāda WO_3 daļiņu uz TiO_2 virsmas.

WO_3 Raman vibrāciju modu apkopojums un salīdzinājums ar literatūras datiem ir redzams 20. tabulā, ir vērojamas nelielas nobīdes arī WO_3 modu ω vērtībās, salīdzinājumā ar esošo literatūru. Viena no EW un AW atšķirībām ir ievadīto WO_3 pakļaušana termiskai apstrādei, jo anodētais titāna oksīds pēc sintēzes ir amorfs, tam ir nepieciešama kristalizācija. Tātad EW uz kristāliskā TiO_2 . Paraugi no EW sērijas tika salīdzināti ar sekundāro termisko apstrādi.



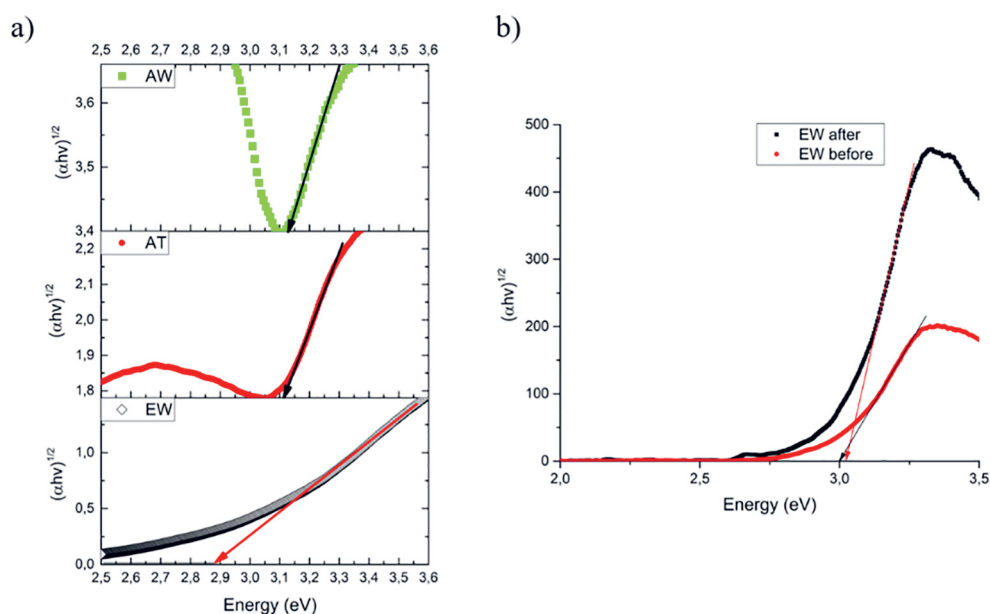
98. attēls. Raman spektri TiO_2 paraugiem ar WO_3 piemaisījumu. a) WO_3 Ramana spektri EW paraugam; b) TiO_2 Ramana spektri EW citā pozīcijā – redzamas skaidras TiO_2 anatāza un rutila modas; c) EW parauga Raman kartēšana, redzamas WO_3 modas ar augstu intensitāti un zemu anatāza TiO_2 intensitāti; d) EW paraugs abu materiālu 2D sastāvā/strukturālajā sadalījumā – TiO_2 (sarkans), WO_3 (zaļš). Attēls ņemts no Knoks et al. darba [113]

20. tabula. WO_3 Raman modu saraksts, skaidrojums un avots

ω , cm^{-1}	Vibrāciju modas*	Avots
949	ν_s (W = O ter.)	Diaz-Reyes et al. [206]
806	ν_a (W-O-W)	Diaz-Reyes et al. [206]
801	“_”	Diaz-Reyes et al. [207]
805	“_”	Ross et al. [208]
806	“_”	Hunge et al. [84]
806	“_”	Paraugs EW Knoks et al. [113]
695	ν (W_2O_6 & W_3O_8)	Diaz-Reyes et al. [206]
710	“_”	Diaz-Reyes et al. [207]
715	“_”	Ross et al. [208]
712	“_”	Hunge et al. [84] and Diaz-Reyes et al. [206]
716	“_”	Paraugs EW Knoks et al. [113]
518	(O-Lattice)	Diaz-Reyes et al. [206]
327	“_”	Paraugs EW Knoks et al. [113]
316	$\nu(\text{WO}_3)$	Diaz-Reyes et al. [206]
322	“_”	Diaz-Reyes et al. [207]
324	“_”	Diaz-Reyes et al. [207]

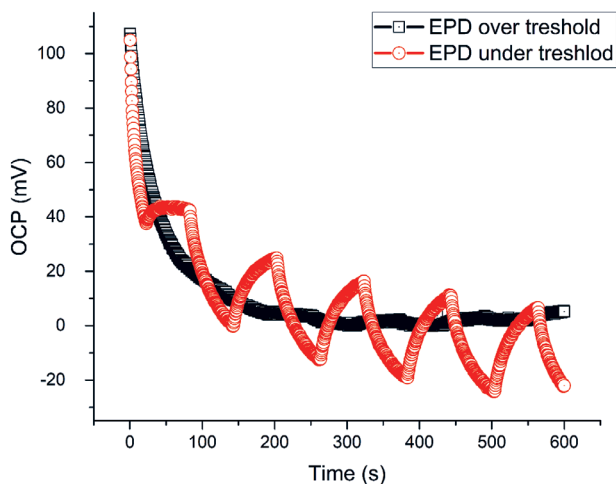
ω, cm^{-1}	Vibrāciju modas*	Avots
256	ν (O-W-O) δ (O-W-O)	Diaz-Reyes et al. [206]
262	“_”	Choi et al. [146]
270	“_”	Diaz-Reyes et al. [207]
270	“_”	Diaz-Reyes et al. [206]
272	“_”	Paraugs EW Knoks et al. [113]
194	W-W	Diaz-Reyes et al. [206]
184	“_”	Paraugs EW Knoks et al. [113]
180	“_”	Diaz-Reyes et al. [207]
134	“_”	Paraugs EW Knoks et al. [113]
130	“_”	Diaz-Reyes et al. [207]
65	“_”	Diaz-Reyes et al. [207]

* kur ν_s – simetriskā stiepšanās, ν_a – antisimetriskā stiepšanās, ter. = terminal.

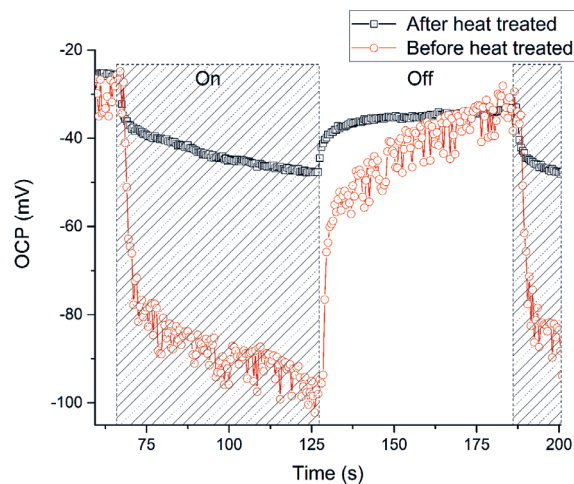


99. attēls. TiO_2 paraugu absorbcijas spektra aproksimācijas Tauc grafiki. E_{gap} vērtību salīdzinājums: a) AW 3,14 eV; AT 3,12 eV; EW 2,87 eV; b) pirms un pēc atkārtotas karsēšanas. No Knoks et al. darba [113]

Apskatot WO_3 piejaukumu ietekmi uz optisko absorbcijas malu, atceroties, ka WO_3 monoklīnai fāzei piemīt tiešā atļautā pāreja, savukārt ortorombiskai netiešā atļautā pāreja, savukārt TiO_2 ir netiešā atļautā pāreja [209]. Rezultātus redzam 99. attēlā a), kur AT optiskā absorbcijas mala ir pie 3,1 eV, savukārt AW pie 3,1 eV, bet ar uzklātu WO_3 , tātad paraugs EW uzrāda 2,86 eV. Papildus 99. attēlā b) redzam karsēšanas ietekmi uz WO_3 E_{gap} , kur novērojam nelielu nobīdi īsāko viļņu diapazonā pēc karsēšanas, attēlā no sarkanā uz melno grafiku. Diaz-Reyes et al. ziņoja arī par WO_3 aizliegtās zonas palielināšanos pēc termiskās apstrādes, kur kā skaidrojumu piedāvāja augstāku kristāliskumu un skābekļa vakances [207]. Kopumā novērojam ievadītais WO_3 sekmē absorbcijas malas pārbīdi uz zemākām vērtībām, kas norādītu uz palielinātu fotonu absorbciju garākos viļņu garumos.



100. attēls. OCP liknes TiO_2 paraugā atkarība no WO_3 uzklāšanas daudzuma. No Knoks et al. darba [113]

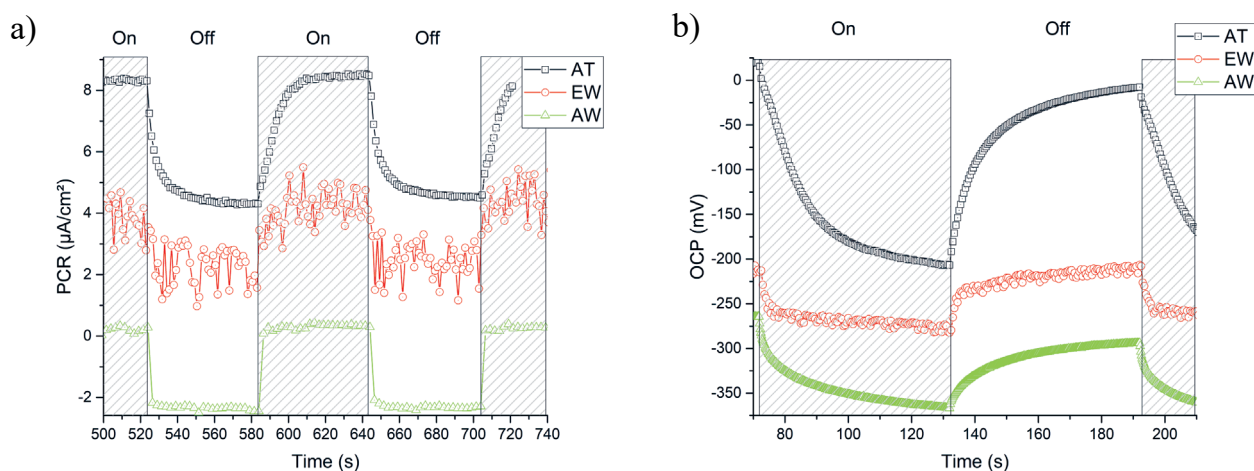


101. attēls. OCP impulsa reakcijas liknes atkarībā no apgaismojuma modulācijas laikā. No Knoks et al. darba [113]

E_{gap} izmaiņas var norādīt uz to, ka lietojot EPD metodi un WO_3 nepieciešams to uzklāt pēc TiO_2 kristalizēšanas, bet šis secinājums ir vēl jāsalīdzina ar OCP un PCR datiem, jo nelielas malas pārbīdes var nest nelielu ieguldījumu to vērtībās. No otras puses, ja mērķis ir samazināt E_{gap} un līdz ar to palielināt absorbciju uzstādītais mērķis var netikt sasniegts. Ir vērts arī atcerēties, ka uzklājot WO_3 daļiņas ir noteikta daudzuma robeža ko pārsniedzot iegūtam samazinātu OCP un PCR vērtības. Tas ir skaidri redzams 100. attēlā, Melns grafiks ir paraugam ar lielu WO_3 uzklāto daudzumu, kas noved pie zemām OCP vērtībām, līdz ar to samazinātu aktivitāti. Sarkans ar samazinātu WO_3 daudzumu tam pašam paraugam. Tātad EW sērijas paraugam salīdzinājumu starp pārklātu virs šīs robežas un zem šīs robežas. Tas pats paraugs uzrāda lielāku aktivitāti samazinot WO_3 daudzumu uz virsmas. Ja elektriskais lauks tiek uzlikts apmēram $5\text{--}6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$) ir stingri jāievēro uzklāšanas laiks. Ar lielāku uzklāšanas laiku kārtiņas biezums kļūst par minēto problēmu. Līdzīgus rezultātus ir atraduši arī autori Khoo et al. [201].

Salīdzinot karsēšanas ietekmi uz paraugu PCR un OCP iegūstam, ka pēc karsēšanas tiek iegūts attiecīgi 70% un 75% samazinājumu, kur OCP izmaiņas redzamas 101. attēlā. Samazinājums var būt saistīts ar WO_3 kristāliskās struktūras izmaiņām no monoklīnās uz triklīno, kas ir arī redzams XRD difraktogrammās.

Līdz ar to nav pārsteidzoši, ka AW paraugs uzrāda līdzīgu rezultātu, kas ir 55% un 36% samazinājumu OCP un PCR vērtībās, savukārt EW attiecīgi 65% un 48% samazinājumu pret AT. Bet ir vērts atzīmēt, ka AW paraugs uzrādīja augstāku lādiņnesēju koncentrāciju un ātrāku atdalīšanu salīdzinājumā ar AT, kuram OCP un PCR plato sasniegšana aizņem ilgāku laiku izvēlēta apgaismošanas periodā, kā tas ir redzams 102. attēlā vērtību izmaiņas ar gaismas modulāciju. Redzam ka EW ne tikai ir zemākas PCR vērtības, bet arī lielāks signāla troksnis, kas ir skaidrojams ar WO_3/TiO_2 kontaktu. Papildus ir vērts atzīmēt, ka AT dinamika ir lēnāka ģenerējot lādiņnesējus, t. i., ģenerētie e^-h^+ rekombinācijas ātrums ir liels, tāpēc apgaismojot tikai neliela daļa lādiņnesēju spēj atdalīt, turpinoties apgaismojumam ar vien lielāks e^-h^+ skaits tiek atdalīts un PCR palielinās, kas ir arī



102. attēls. PCR un OCP impulsa reakcijas līknes ar apgaismojuma modulāciju laikā. TiO₂ paraugiem atkarībā no pievienotā WO₃ veida. a) PCR un b) OCP salīdzinošie grafiki. No Knoks et al. darba [113]

22. tabula. Rezultātu apkopojums OCP un PCR anodēšanas gadījumā ir lielākas vērtības. WO₃ pievienošana samazina E_{gap} vērtību uzklājot to ar EPD. N_D pievienojot WO₃ palielinās par vairākām kārtām

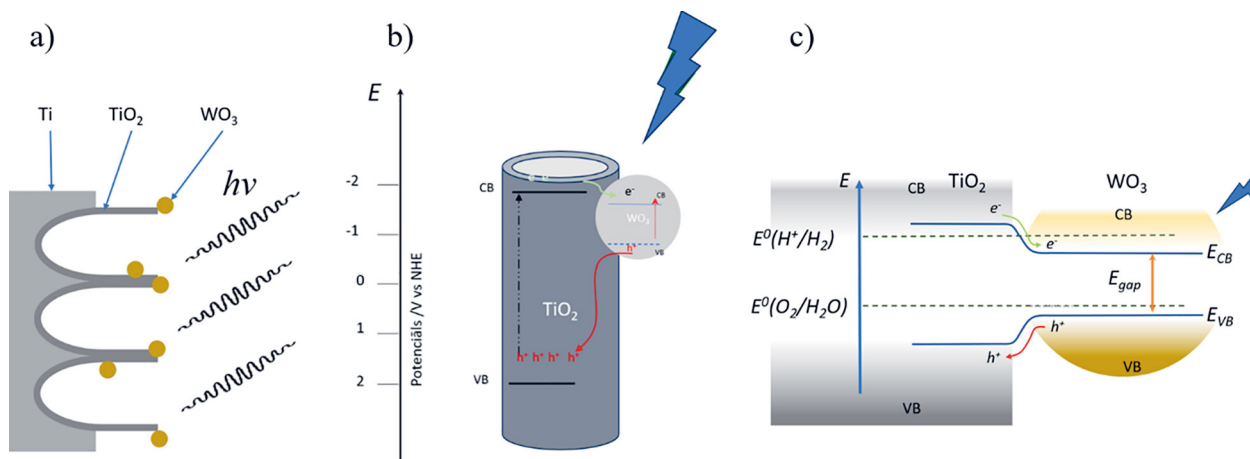
Paraugs	OCP, mV	PCR, μA·cm ⁻²	E _{gap} , eV	E _{Fb} , mV vs. SCE	N _D , cm ⁻³	k, mol·min ⁻¹
AT	-222,6 ± 4,7	4,01 ± 0,2	3,11 ± 0,04	-1919,4 ± 0,2	4,7·10 ¹⁷	-3,02·10 ⁻⁴
EW	-80,5	2,07	2,86	-668,8	1,6·10 ²¹	-2,06·10 ⁻⁴
AW	-99,3	2,63	3,13	-799,3	6,1·10 ²¹	-2,59·10 ⁻⁴

WO₃ daļiņu ievadišanas ietekmes skaidrojums

redzams OCP vērtībām. No otras puses AW uzrāda ļoti lielu ģenerēto lādiņnesēju daudzumu uzreiz pie apgaismošanas, kas norāda uz palielinātu absorbciju un līdz ar to ierosināto lādiņnesēju skaitu.

Sintēzes procesā ir apskatītas divas WO₃ pievienošanas metodes, *in situ* kā WO₃ daļiņu piejaukums elektrolītam, un pēc apstrādes EPD, ar rezultātu apkopojumu 22. tabulā. Izmantojot klasisku EPD ar paraugu izkarsēšanu tiek iegūts OCP un PCR samazinājums un E_{gap} palielinājums. Izmantojot EPD ar pārlietu lielu WO₃ daļiņu uzklāšanu tiek iegūtas samazinātas OCP un PCR vērtības. Neskatoties uz karsēšanas ietekmi *in situ* piemaisījumu ieviešana sniedz lielākas OCP un PCR vērtības salīdzinājumā ar klasisko EPD metodi. Novērtētais lādiņnesēju blīvums parāda, ka WO₃ pievienošana palielina lādiņnesēju daudzumu un AW gadījumā palielina arī atdalīšanos, kā tas bija redzams no PCR izmaiņu kinētikas skatāmas 102. attēlā.

Lai skaidrotu kā nākas, ka neskatoties uz absorbcijas malas pārbīdi tālāk redzamajā diapazonā mēs iegūstam zemākas OCP un PCR vērtības ir jāgriežas pie notiekošā procesa iespējamajiem modeļiem. Optimāls WO₃ daudzums ir kritisks parametrs fotokatalītiskai aktivitātei, kas ir iepriekš parādīts. Ģenerēto lādiņnesēju pāreja starp šiem diviem materiāliem, tātad robežvirsmu barjeru pārvarēšana būs tieši atkarīga no materiālu attiecības un izveidotā kontakta, līdz ar to šotki barjeras pārvarēšanas. Ja tiek uzklāts par daudz WO₃ liela daļa gaismas tiek absorbēta tieši uz WO₃ un nenotiek lādiņnesēju efektīva atdalīšana. Šobrīd pieņemtajā modeli ģenerētie e⁻-h⁺ pāri



103. attēls. Shematisks TiO_2 ar WO_3 piejaukumiem, abu materiālu lādiņu pārvietošanās modelis ar zonu shēmām. a) kopējais WO_3 daļiņu un NT pārklājuma modelis; b) daļiņas atrašanās pie TiO_2 nanocaurules; c) WO_3 daļiņas un TiO_2 zonu shēmas savietojums

iziet cauri robežvirsmi, t. i., caurumi no WO_3 valences zonas uz TiO_2 valences zonu un elektroni no TiO_2 vadītspējas zonas uz WO_3 vadītspējas zonu. Klasiskā modeļa apraksts ir redzams 8. attēlā, kur tiek aprakstītas NP mijiedarbība. Ir zināms, ka iebūvējot W kā defektu iekš TiO_2 struktūras efektīvi tiek samazināta E_{gap} vērtība kā aprakstīts 7. attēlā. NT pārklājuma gadījumā procesam jābūt līdzīgam, tikai papildus izveidojas labāka e^- vadīšana nanocauruļu dēļ. Līdz ar to pieņemtais modelis ar NP izvietojumu uz nanocauruļu pārklājuma gan EPD, gan ar izveidoto piejaukumu ievadīšana metodi ir redzams 103. attēlā.

Neskatoties uz metodes aprobāciju un labākiem rezultātiem kā ar klasisku EPD metodi, tomēr *in situ* WO_3 ievadīšana nav optimāla šo TiO_2 pārklājumu īpašību uzlabošanai. Tāpēc meklēsim alternatīvas.

3.2.4.1. Oglekļa daļiņu pievienošana (G, H, Q)

Ir iespējams ievadīt dažāda veida piejaukumu ieviešanu iekš TiO_2 , kā tas ir aprakstīts teorētiskajā daļā. Viens no daudzsoļiem materiāliem ir dažāda veida oglekļa materiāli un to variācijas. Šajā darbā tiek apskatīti vairāki dažādi sintezēti oglekļa materiāli, kā arī salīdzināti ar komerciāli pieejamiem materiāliem, precīzāk zili un zaļi luminiscējoši grafēna kvantu punkti. Sāksim ar optiskās absorbcijas malas izmaiņām.

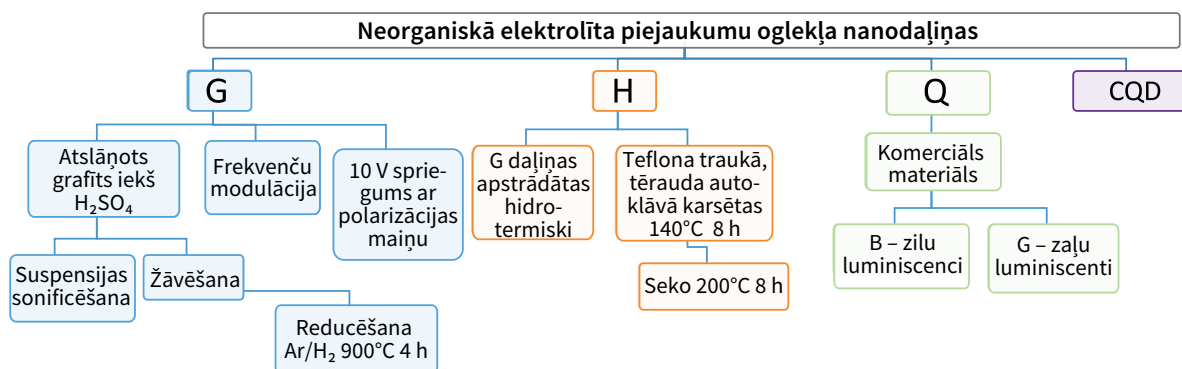
Kopējais neorganiskā elektrolītā ievadīto daļiņu apkopojums no eksperimentālā skatu punkta redzams 104. attēlā, kur redzam, ka ir divi sintezētu daļiņu veidi, G un H, kas ir salīdzināti ar komerciāliem materiāliem zaļi luminiscējošiem grafēna kvantu punktiem Q. Tālāk redzēsīsim visu daļiņu AFM rezultātus, 105., 106. un 107. attēlos. Šo daļiņu sintēze ir aprakstīta nodaļā 3.1.2, tika sintezēti materiāli ar mērķi izveidot oglekļa daļiņas kuras varētu uzskatīt par kvantu punktiem, tātad izpildītos kvantu ierobežošanas (quantum confinement) nosacījumi. Kā zināms nepieciešamais daļiņu izmērs ir līdz 10 nm. Vairākās sērijās tika pievienotas mikroviļņos sintezētas daļiņas (CQD), zilu un zaļu (Q) luminiscenci komerciālas grafēna kvantu punktu daļiņas. Šajā darbā netiek parādīti pilnīgi visi šie rezultāti.

Lai izpildītos plānotā piejaukumu ievadišana šīm daļiņām ir jābūt ar atbilstošu (šajā gadījumā negatīvu) Zeta potenciālu, lai veidotos nekompensēts lādiņa blīvums uz virsmas un notiktu EPD. Šo daļiņu Zeta potenciālu apkopojums ir redzams 23. tabulā. Q un H daļiņām ir sagaidāms lielāka klāšanās līdz ar lielāku mobilitāti.

Lai novērtētu iegūto daļiņu izmēru tika izmantots AFM, savukārt iegūtā pārklājuma izpētei tika izmantots SEM un strukturālās izpētes metodes Raman un XRD, līdzīgi kā iepriekš. Lai veiktu AFM mērījumus minētās daļiņas tika iegūtas zemas koncentrācijas šķīdumā, sonificētas un izsmidzinātas ar izsmidzināšanas pistoli uz monokristāliska silīcija lai nodrošinātu plakānu substrātu un varētu noteikt pašu daļiņu izmērus. Visu daļiņu sagatavošana AFM veikta analogi.

Hidrotermiskā sintezē iegūtās daļiņas tika novērtētas sākot no 2,1 nm, skatīt 105. attēlā, izmēru un platumu līdz 53,1 nm, redzams attēlā c), lai gan šāds platumu var norādīt arī uz aglomerāciju.

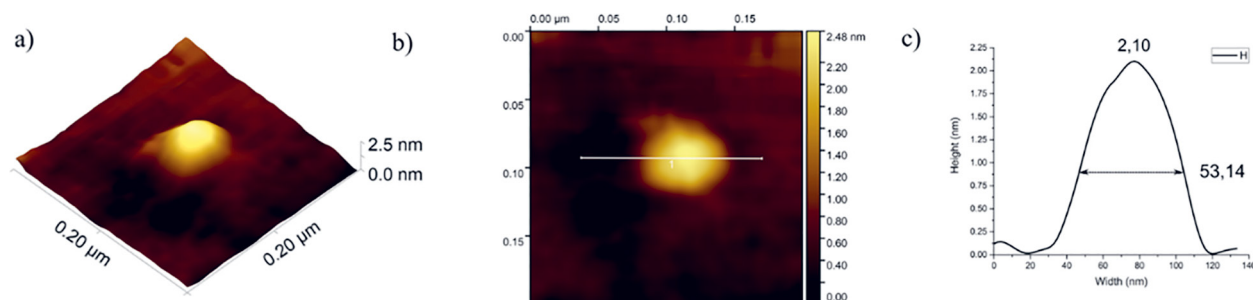
106. attēlā redzamas G daļiņu AFM uzrāda līdzīgus rezultātus ar daļiņu izmēru ap 2,9 nm un platumu 50,8 nm, kopējā rezultātu analīze ir analoga H gadījumam.



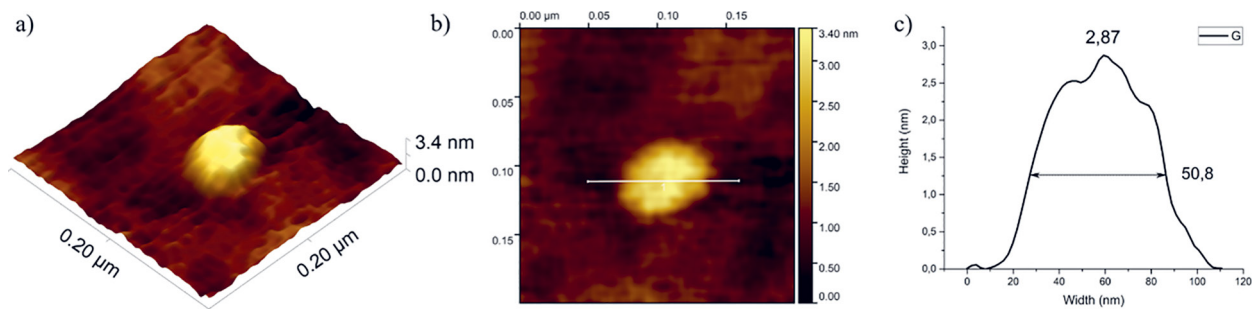
104. attēls. Oglekļa daļiņu piemaisījumu eksperimentālais apraksts/apkopojs neorganiskā elektrolītā sintezētiem pārklājumiem

23. tabula. Daļiņu zeta potenciāls, kas tika iejaukti neorganiskā elektrolītā iegūtos TiO₂, tabula ņemta no Knoks et al. darba [111]

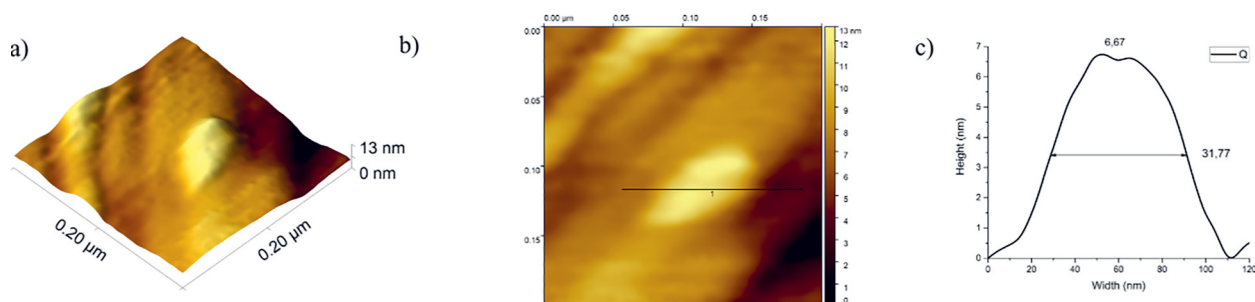
CNP	Zeta potenciāls, mV	Negatīva EPD mobilitāte, $\mu\text{m}\cdot\text{cm}\cdot\text{Vs}^{-1}$
Q	$-35,7 \pm 5,4$	$1,79 \pm 0,01$
G	$-5,0 \pm 0,6$	$0,25 \pm 0,01$
H	$-46,8 \pm 2,3$	$2,35 \pm 0,01$



105. attēls. AFM attēli H daļiņai a) kopējais daļiņas 3D izskats; b) 2D attēls ar izvēlētu profilu; c) daļiņas profils. No Knoks et al. darba [111]



106. attēls. AFM izmeklējums G daļiņai a) kopējais izskats 3D; b) 2D attēls ar izvēlēto profilu; c) daļiņas profils. No Knoks et al. darba [111]



107. attēls. AFM izmeklējums Q daļiņai a) kopējais izskats 3D; b) 2D attēls ar izvēlēto profilu; c) daļiņas profils. No darba Knoks et al. [111]

AFM attēli no Q NP redzami 107. attēlā, redzam augstumu 6,6 nm un platumu 31 nm. Tas liecina par sagaidāmo daļiņu izmēru un tomēr notiekošo aglomerāciju parauga žūšanas procesā.

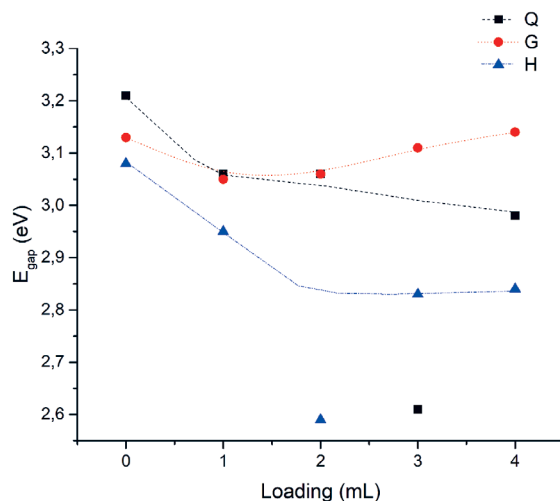
Apskatīto oglekļa daļiņu izmēri ir savstarpēji salīdzināmi. Tālāk apskatīsim kā šo daļiņu pievienošana izmaina TiO_2 NT parametrus un īpašības.

E_{gap} atkarība no CNP pievienošanas

Zilās luminiscences komerciāla grafēna kvantu punktu (BGQD) pievienošana uzrāda nedaudz atšķirīgus rezultātu. Iegūtās E_{gap} vērtības atkarībā no pievienotā BGQD daudzuma mainās ar kopējo tendenci samazināties palielinot piejaukumu daudzumu, bet ir vērts atzīmēt, ka Q sērijai novērtētās vērtības tomēr ir zemākas. Liela piejaukumu daudzuma gadījumā novērojama E_{gap} samazināšanās salīdzinājumā ar tīru paraugu. Ir izteikti vērojamas izmaiņas jau ieviešot piejaukumus pievienojot oglekļa materiālu absorbcijas mala samazinās relatīvi pievadītajam daudzumam. Savukārt iegūtais rezultāts norāda uz papildus izmaiņām paraugos, kas ir saistītas ne tikai piejaukuma materiāla daļiņu daļību absorbcijas palielināšanās, bet iespējams kristāliskās struktūras izmaiņās, kas ir atkarīgas no daļiņu izmēra.

Tauc grafikos redzama malas novietojuma novērtējums, GQD daļiņu pievienošana drīzāk pārbīda absorbcijas malu īsāko viļņu diapazonā, pie nelieliem piejaukumu daudzumiem, bet palielinot vēl vairāk piejaukumu daudzumu pārbīde notiek garāku viļņu diapazonā. Redzam, ka daļiņu ietekme uz E_{gap} mainās atkarībā no veida un arī sintēzes parametriem.

Fokusēsimies uz trīs piejaukumu veidiem, G, H, Q, kā redzams 104. attēlā. Neorganiskam elektrolītam pievienojot šos materiālus redzam, ka absorbcijas mala arī izmainās, t. i., notiek pārbīde atkarībā no piejaukumu veida un daudzuma, kā tas ir redzams 108. attēlā. Novērojam, ka E_{gap}



108. attēls. E_{gap} izmaiņas atkarībā no Q, G, H piejaukumu daudzuma. No Knoks et al. darba [111]

pārvietojas no klasiskā novietojuma pie 3,2 eV anatāzam vai 3,0 eV rutilam apmēram līdz 2,9 eV (lai gan zemākā iegūtā vērtība ir zemāka nevar izslēgt, ka tā ir gadījuma kļūda). Q pievienošana dod līdzīgu rezultātu samazinot E_{gap} , t. i., pārbīdot to dziļāk redzamajā diapazonā.

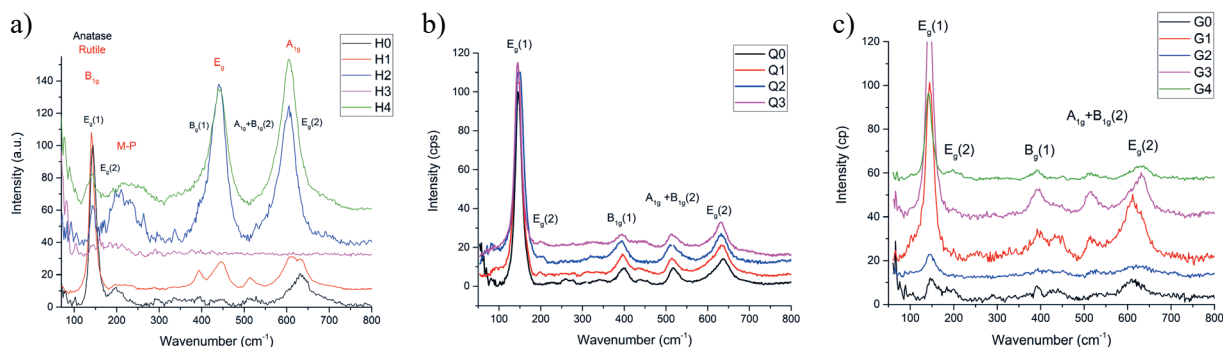
No otras puses pievienojot G materiālu, atslāņotu grafēnu, rezultāti samazinās ar nelielu pievienošanu, bet turpinot palielināt piejaukumu daudzumu arī E_{gap} vērtības sāk palielināties. Krietni izteiktākas izmaiņas ir vērojamas pievienojot H materiālu, t. i., hidrotermiski apstrādātas daļiņas, ievērojami samazina malas novietojumu kā redzam 108. attēlā. Tātad pievienojot oglekļa nano-daļiņas ar izstrādāto *in situ* piejaukumu ievadīšanas metodi iespējams izmainīt E_{gap} atkarībā no piejaukumu daļiņu veida un daudzuma.

Pārklājumu struktūras izmaiņas

Veicot struktūras analīzi paraugu sērijām ar oglekļa piemaisījumu (Q, G, H) ieviešanu redzam, ka atkarībā no pievienotā piejaukumu veida un daudzuma mainās strukturālās īpašības, t. i., fāžu attiecība un arī citi saistītie parametri. Atcerēsimies, ka paraugu sērijas tika karsētas vienādos apstākļos, līdz ar to visiem paraugiem būtu jābūt vienā polimorfā fāzē gadījumā, ja pievienotie piejaukumu materiāli neietekmē fāžu pārejas.

Novērtējot šo paraugu sēriju fāžu izmaiņu izmantojot Raman spektroskopijas mērījumus, kur TiO_2 modu skaidrojums un apkopojums apskatīts 3. nodaļā 2.4.2. Kristāliskās struktūras izpēte. Raman spektri redzami 109. attēlā, Q un G sērijas primāri uzrāda anatāza struktūru, savukārt a) šķietami ir A/R maisījums. Modu novietojuma apkopojums ir redzams 24. tabulā. H sērijas struktūras izmaiņas liek salīdzināt arī brukīta Raman spektrus un redzam, ka ir zināma sakritība. No otras puses dažas modas ir nobīdītas. Ir zināms, ka piemaisījumu²⁴ var radīt modu novietojuma un formas/platuma izmaiņas, kā tas ir aprakstīts Ceballos-Chuc et al. kur anatāza nanokristāli ar 15% brukīta piemaisījumu uzrāda asimetrisko modu, kas veidojas no anatāza E_g un brukīta A_{1g} modām, tai pat laikā brukīta B_{1g} un B_{3g} modas ievieš paplašinājumu [210].

²⁴ Šajā gadījumā polimorfo fāžu piemaisījums/maisījums.

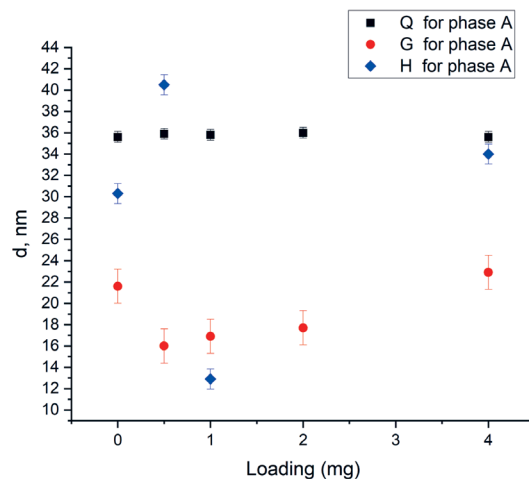


109. attēls. Raman spektri neorganiskā elektrolītā iegūtu TiO₂ NT atkarībā no piejaukumu veida un daudzuma mainās polimorfā fāze. a) H sērijai mainās no anatāza pie zema piejaukumu daudzuma uz šķietami rutilu pie lielāka piejaukumu daudzuma; b) Q sērijas Raman spektri paliek A fāzē; c) G sērijā Raman spektri primāri paliek A. No Knoks et al. darba [111]

24. tabula. H, Q, G paraugu Raman vibrāciju modu salīdzinājums ar literatūras datiem. Tabula ņemta no Knoks et al. darba [111]

Paraugs	Anatāzs					Rutils			Avots
	E _g (1)	E _g (2)	B _{1g}	A _{1g} & B _{1g}	E _g (3)	B _{1g}	E _g	A _{1g}	
Lit.	147	198	398	518	640	143	447	612	[141]
Lit.	144	197	399	513, 519	639				[133; 213]
Lit.	144	197	397	516	641	143	447	612	[143]
Lit.	147	198	398	515	640	144	448	612	[135]
Lit.	143	196	394	512	630				[214]
H0	144,4	199,3	395,7	515,1	631,3	-	-	-	[111]
H1	140,5	218,2	393,8	515,1	631,3	140,5	445,5	615	[111]
H2	144,4	210,7	-	-	-	144,4	441,8	606	[111]
H3	144,4	-	-	-	-	144,4	-	-	[111]
H4	144,4	220,1	-	-	-	144,4	441,8	606	[111]
G0	148,2	199,3	392	527,9	609,6				[111]
G1	144,4	199,3	392	515,1	611,4				[111]
G2	146,3	199,3	393,8	527,9	620,4				[111]
G3	144,4	197,4	393,8	515,1	631,3				[111]
G4	142,5	197,4	392	517	631,3				[111]
Q0	145,2	199,2	398,9	514,7	636,3				[111]
Q1	145,2	199,2	395,1	514,7	632,6				[111]
Q2	147,1	199,2	395,1	516,5	632,6				[111]
Q3	145,2	199,2	395,1	512,8	630,8				[111]
Q4	154,2	199,2	395,1	512,8	630,7				[111]

Novērtējot Raman spektru vibrāciju modu novietojumu un salīdzinot to ar zināmām vērtībām varam novērtēt arī potenciālo defektu un kristāliskās struktūras spriegumu esamību. E_g un B_{1g} sarkanās nobīdes klasiski norāda uz skābekļa vakanču defektu esamību, šī nobīde nāk no elementāršūnas palielināšanās jonu savstarpējo attālumu izmaiņu dēļ, neietekmējot kopējo struktūru.



110. attēls. Kristalītu izmēru atkarība no pievienotā Q, H, G daļiņu daudzuma. Tika novērtēts no XRD difraktogrammām izmantojot Šērera formula (47) un A(101) pīķi

H, G, Q paraugiem redzam, ka ir vērojamas nobīdes, bet tās ir atšķirīgas. Q paraugiem nobīde ir vidēji $-1,2 \text{ cm}^{-1}$, G tas ir no 0,4 līdz -4 un H tie ir $-0,4 \text{ cm}^{-1}$. H sērijai visizteiktāk redzama nobīde E_{g2} , kas paraugam ar vislielāko piejaukumu daudzumu šķietami maina modu no E_{g2} uz daudz-fotonu pāreju, klasiski pie 235 cm^{-1} , paraugiem pie 220 cm^{-1} .

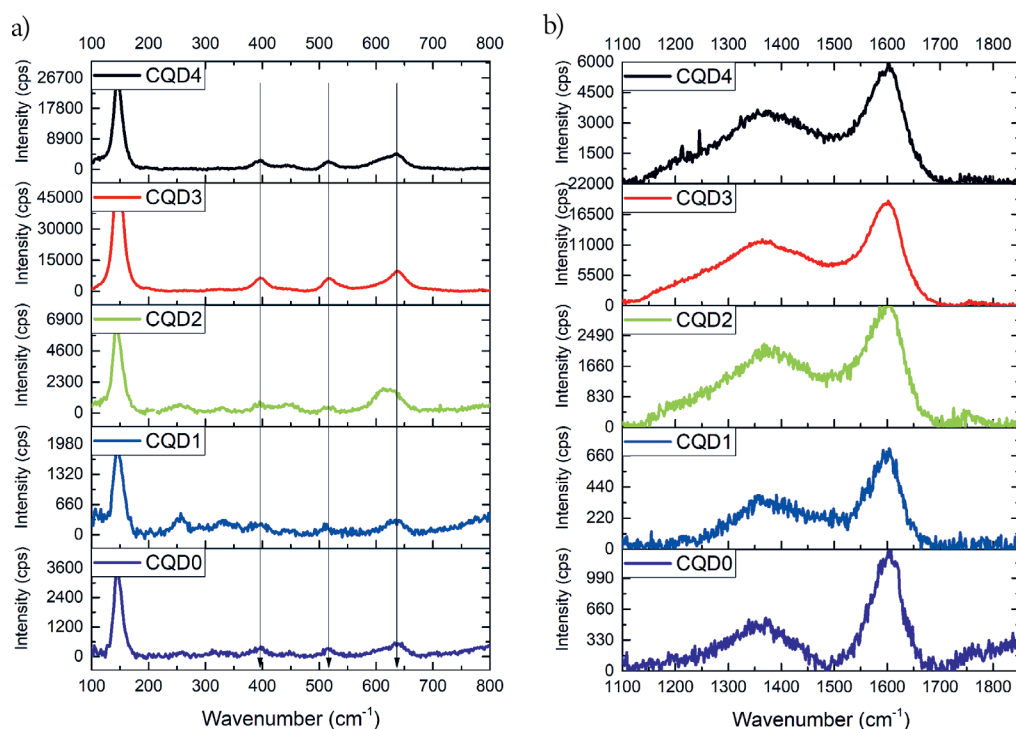
Ir vērts atzīmēt, ka sevišķi H parauga spektros vērojami papildus pleci un modu formas, kas nav raksturīgas anatāza vai rutila fāzēm, kas var liecināt par cita veida piemaisījumiem. Kā piemēram brukīta klātbūtni, kur klasiskās modas ir pierakstāmas kā A_{1g} ($127, 154, 194, 247, 412, 640 \text{ cm}^{-1}$), B_{1g} ($133, 159, 215, 320, 415, 502 \text{ cm}^{-1}$), B_{2g} ($366, 395, 463, 584 \text{ cm}^{-1}$) un B_{3g} (452 cm^{-1}) [211; 212].

A (101) aprēķināto kristalītu izmēru salīdzinājums starp Q, G, H paraugiem. Redzams, ka G piejaukumi stipri ietekmē kristalītu izmaiņas, bez izteiktas tendences, kas varētu liecināt par mērījumu vai paraugu neprecizitātēm. Savukārt Q piejaukumi funkcionāli neietekmē kristalītu izmērus jo kļūdu robežās to vērtības nemainās.

Komerčiāls materiāls Q izmaina ne tikai kristalītu izmēru, bet arī salīdzinot oglekļa sastāvu materiālā atkarībā no piejaukumu daudzuma, kā tas ir redzams 25. tabulā, palielināta D/G intensitāšu attiecība pat ņemot vērā adsorbēto oglekli kā piemaisījumu, kas paliek pēc sintēzes. Turpretim paraugiem ar CQD piejaukumiem Raman spektri redzami 111. attēlā, kā arī TiO_2 modu novietojums ir apkopots 26. tabulā, kur oglekļa G un D modu novietojums un intensitāšu attiecība arī redzama 25. tabulā. Redzam, ka paraugu struktūras un modu novietojums mainās ar CQD piejaukumu daudzumu, bet izmaiņas ir pretējas iepriekš novērotām, t. i., zemākas koncentrācijas piejaukumu paraugiem ir vērojamas lielāks rutilam pieskaitāmo modu pazīmes, neskatoties uz to, ka kopumā spektri ir izteikti anatāza formas. Ņemot vērā, ka anatāza E_{g1} moda pārklājas ar rutila B_{1g} modu papildus redzam, ka ir vērojamas $E_{g(1)}$ un B_{1g} nobīdes no 1 līdz 2 cm^{-1} , kas norāda uz elementāršūnu izplešanos, kas var notikt skābekļa defektu dēļ, kā tas ir skaidrots Cui et al. darbā [187]. Kopumā redzams, ka mikroviļņu krāsnī sintezēto daļiņu pievienošana sekmē anatāza fāzes veidošanos, kaut arī neliels CQD daudzums un bez CQD ir vērojamas arī rutila modas. Attiecībā uz oglekļa modas un D/G attiecību izmaiņas nav izteiktas, turpretim, Q sērijai palielinoties piejaukumu daudzumam arī D/G attiecība aug.

25. tabula. Raman D un G modu attiecību apkopojums paraugiem ar komerciālu grafēna kvantu punktu pievienošanu, attiecība palielinās pievienojot materiālu piejaukumu daudzumu. Un modu novietojums atkarībā no pievienotā CQD

Q ietekme uz C modu attiecību salīdzinājums		CQD ietekme uz C modas novietojumu un attiecību		
Paraugs	D/G	Paraugs	$\omega_G \text{ cm}^{-1}$	D/G
Q0	0,8	CQD4	1602,3	0,608
Q1	1,5	CQD3	1602,3	0,632
Q2	1,4	CQD2	1602,3	0,631
Q3	1,6	CQD1	1603,9	0,485

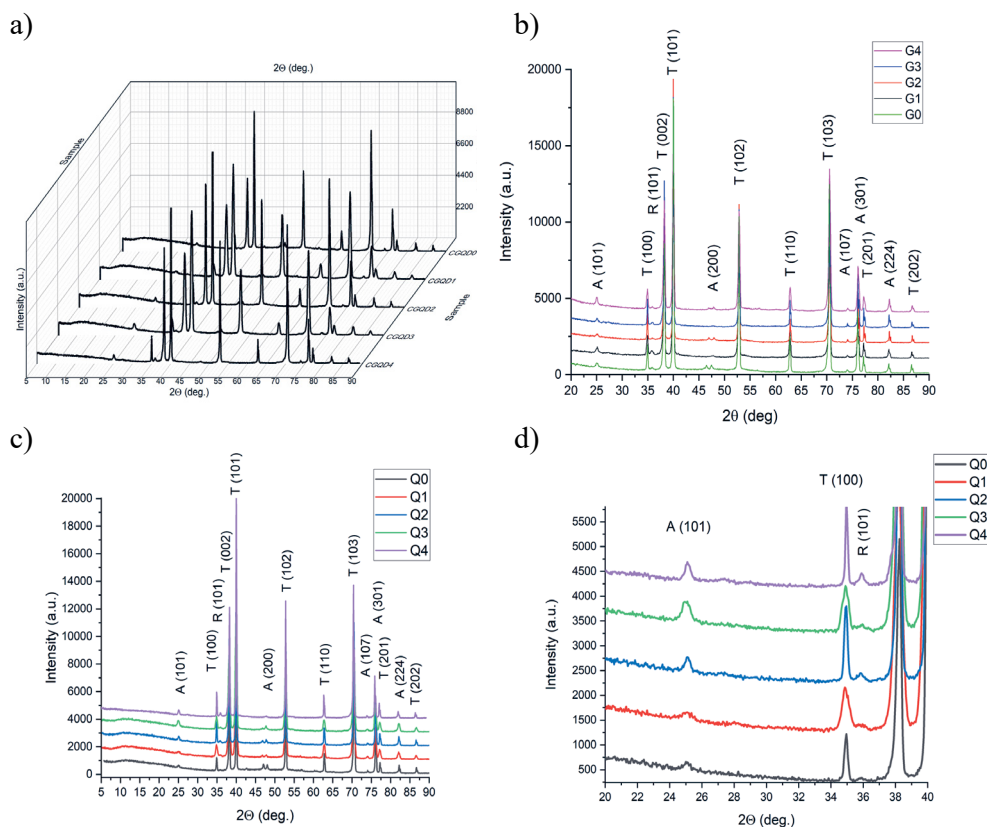


111. attēls. Ramana spektri TiO_2 NT pārklājuma ar CQD piejaukuma daudzuma. a) TiO_2 modu pozīcijas; b) oglekļa D un G modu pozīcijas

26. tabula. Raman vibrāciju modu novietojums TiO_2 paraugiem ar CQD piejaukumiem

Paraugs	Anatāzs					Rutils				
	$E_{g(1)}$	$E_{g(2)}$	B_{1g}	$A_{1g} \& B_{1g}$	$E_{g(3)}$	B_{1g}''	M-P process	E_g	A_{1g}	
CQD0	145		398,9	514,7	638,1	145	258,6	449,5		
CQD1	145		396,2	512,8	638,1	145	256,7	445,7		
CQD2	143		395,1	514,7	630,8	143	254,8	447	612	
CQD3	147		398,9	516,5	639,9	147	–	–		
CQD4	145		396,9	516,5	636,3	145	–	–		
Grimes et al. [35]	144	197	400	515	640	143	235	447	612	

Tātad CQD piejaukumiem palielinoties mainās D/G attiecības, intensitātes un G pozīcija. Pievienojot CQD paraugiem nobīdās G modas novietojums (ap 1600 cm^{-1} kā aprakstīts



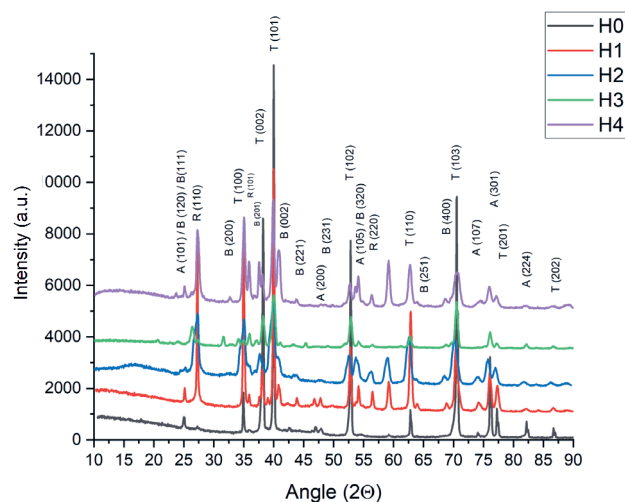
112. attēls. XRD difraktogrammas paraugiem ar Q un G piejaukumiem: a) telpiski izdalīti Q grafiki; b) G sērijas; c) Q sērijas grafiki pārklāti viens otram virsū fāžu sastāva novērtēšanai; d) Q sērijas 20 līdz 40 2θ diapazona tuvinājums R(101) un R(110) apskatīšanai. Attēls ņemts no Knoks et al. darba [111]

Ferrari et al. [215]), šajā gadījumā no 1603 līdz 1602 cm^{-1} , kas var liecina par nanokristālisku oglekļa daļiņu klātbūtni, kā arī nobīde par 2–3 cm^{-1} kopā ar D/G intensitāšu izmaiņu, t. i., attiecība palielinās līdz ar to varam novērtēt amorfā oglekļa daudzuma samazināšanos, tas kopā liecina par sp^3 daudzuma samazināšanos. Redzam ka salīdzinājumā ar Q paraugu sēriju D/G attiecības un izmaiņas ir salīdzinoši mazākas. Raman spektroskopija ir uzskatāma virsējā slāņa izpētes metodi dēļ ierobežotā ierosinošā starojuma iespēšanās dziļuma, XRD no otras puses dod ieskatu arī par tilpuma struktūru. 112. attēlā redzam Bregu pīķu novietojumu salīdzinājumu G un Q paraugu sērijām.

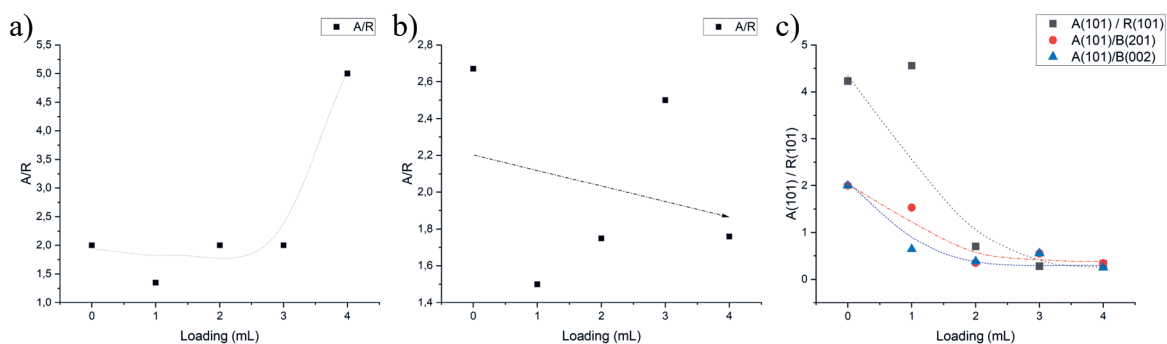
Redzams, ka kristāliskās struktūras visiem ar Q paraugu struktūra arī tilpumā ir anatāza fāzē ar redzamiem pamatnes Ti Bregu pīķiem. Lai gan arī šiem paraugiem ir vērojams R(101), kas var būt notikusi A-R transformācija. Apskatot A/R attiecības redzam, ka salīdzinājumā ar tīru paraugu piejaukumu pievienošana izmaina A īpatsvaru, precīzāk, tas samazinās, lai gan izteiktu tendenci viennozīmīgi nevar izvilkt. Q sērijas gadījumā šķietami palielinās R daudzums. No otras puses paraugam ar G piejaukumu, tieši pretēji, piejaukumu daudzums palielina A intensitāti un īpatsvaru. Tātad G un Q paraugiem XRD grafiki ir klasiski un sakrīt ar sagaidāmiem rezultātiem redzamiem 112. attēlā, savukārt H sērijai parādās papildus pīķi, kuru izcelšanās nav novērojama G un Q paraugos, kā redzams 113. attēlā. Šie nestandarta pīķi nav A vai R, kā izrādās tas ir brukīta fāzē TiO_2 , kas ir ļoti neraksturīgi anodiski sintezētam nanocauruļu pārklājumam. Tas arī nav viennozīmīgi vērojams no Raman spektriem, kur ar piejaukumu palielinājumu redzama šķietami

rutila fāzes pārsvars, bet tas ir saistīts ar R un B modu zināmu pārklāšanos. Tai pat laikā arī vērojams, ka spektros ir papildus modas, kas neatbilst rutilam vai anatāzam, kamēr brūkīta XRD Bregu pīķu novietojumu, un kopējo skatu, var salīdzināt [216; 217], kā arī Raman spektrus var apskatīt darbos [218; 219]. Tas liecina, ka pievienojot H daļiņas tiek iegūta primāri Brūkīta fāze ar A un R piemaisījumiem nanocauruļu pārklājuma struktūra, kas no apskatītās literatūras nav novērojama anodiskiem pārklājumiem.

Atceroties iegūtās E_{gap} vērtības G, Q, H paraugu sērijām redzam, ka to izmaiņas sakrīt ar iegūto kristālisko fāžu sastāvu ko daļēji skaidroja Raman rezultāti, bet izteiktāk izskaidro XRD. Kā redzējam G piejaukumu daudzums nedaudz izmaina E_{gap} vērtību, savukārt no struktūras sastāva skatu punkta redzam, ka palielinot piejaukumu daudzumu arī palielinās anatāza fāzes īpatsvars kā tas ir redzams 114. attēlā a), tai pat laikā Q piejaukums nedaudz sekmē R fāzes īpatsvara palielināšanos kā tas ir redzams 114. attēlā b), kas atbilst nelielai E_{gap} izmaiņai. Visbeidzot H struktūra kristalizējas ar lielu brūkīta un rutila īpatsvaru, kur palielinot piejaukumu daudzumu samazinās anatāza daudzums un attiecīgi pieaug R un B, redzams 114. attēlā c), kas sakrīt ar redzamajām E_{gap} izmaiņām, palielinoties H piejaukumu daudzumam samazinās E_{gap} .



113. attēls. XRD difraktogrammas H sērijas paraugiem atkarībā no piejaukumu daudzuma. Redzamas brūkīta Bregu pīķu parādīšanās. Attēls ņemts no Knoks et al. darba [111]



114. attēls. A/R intensitāšu attiecību atkarība no piejaukumu daudzuma: a) G piejaukumu sērija, tiek sekmēta A fāzes īpatsvara pieaugums; b) Q piejaukumu sērija, šķietami sekmēts R fāzes īpatsvara pieaugums; c) H sērijas piejaukumu daudzums sekmē brūkīta un rutila fāžu attīstību

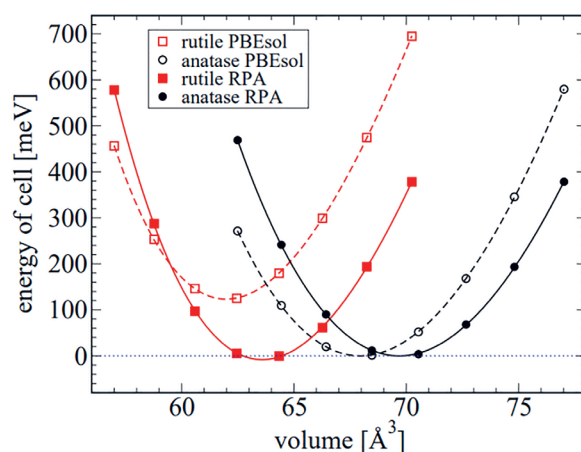
Kristāliskās struktūras izmaiņas atkarībā no CNP – analīze un skaidrojums

No struktūras analīzes redzam, ka visiem paraugiem mainās kristāliskā struktūra un iegūstamo kristalītu izmēri. Kristalītu izmēru izmaiņas palielinoties rutila daudzumam ir sagaidāms, tādēļ ka anatāza – rutila fāžu pāreja ietver starpatomu saišu izjukšanu un izveidošanos no jauna, kam seko pārorientācija un elementāršūnas samazināšanās. Rutila kristalīti apskatītajās temperatūrās primāri aug no/uz graudu robežām. Piemēram fāžu pārejas ir skatītas NP kontekstā, kur piedāvātais modelis ir balstīts uz nanodaļiņu robežvirsmas saskares punktiem kā pārejas nukleācijas vietas [216]. Kandel et al. sintezēja NP ar dažādu A/R/B sastāvu un attiecību gan tīrā, gan jauktā formā, kā prekursoru izmantojot urīnvielu. Viņi atzīmē, ka katra fāze ir termodinamiski stabila pie dažādiem kristalītu izmēriem A zem 11 nm, B no 11 līdz 35 nm un R virs 35 nm, kas norādītu, ka kristalītu izmērs varētu indikatīvi palīdzēt identificēt fāzi. Kā arī minēts, ka fāžu pāreja notiek no A uz R un no B uz R [216].

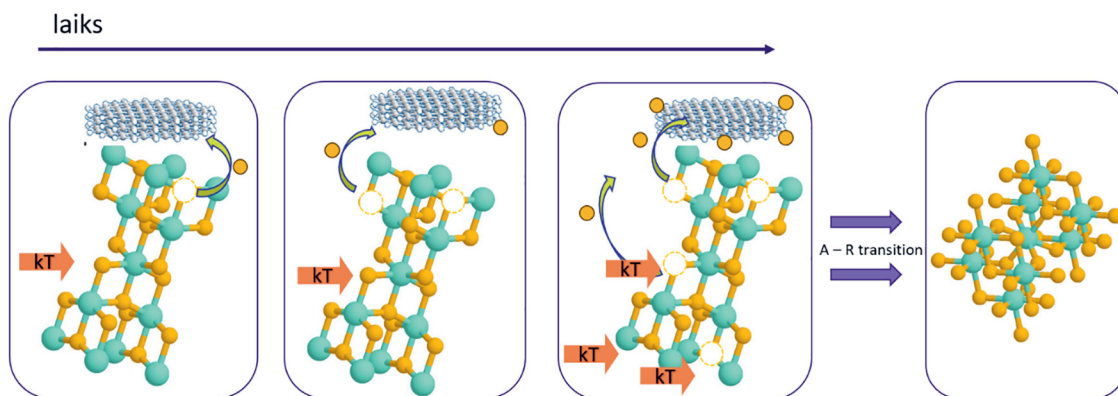
Ogleklis ir reducējošs piejaukums, sevišķi kombinācijā ar reducējošu atmosfēru, kas veido skābekļa vakances, pie liela šāda defekta tipa un atceroties, ka anatāzs – rutils transformācija iekļauj kristalītu pārorientāciju, var skaidrot palielinātu rutila daudzumu līdz ar piejaukuma daudzuma palielināšanos dēļ šīs reducējošās dabas. Oglekļa klātbūtne kā reducējošs aģents ir atrodams arī literatūrā [220], bet jāatzīmē, ka minētajos darbos C ir dopants un pieņemtais mehānisms paredz CO₂ veidošanos procesā. Savukārt daļiņu un plākšņu pievienošanas gadījumā nav novērotas strukturālās izmaiņas pat sintezējot kompozītu nanodaļiņas.

Starpatomu Ti⁴⁺ un F⁺ skābekļa vakanču defektu esamība ietekmē kristāliskā režģa izplešanos, turpretim elektrostātiskā mijiedarbība starpatomu Ti⁴⁺ un O²⁻, un skābekļa vakanču defekti izraisa režģa koncentrāciju izmaiņu nedopētā TiO₂ nanostrukturās. Sarkanā pārbīde E_g un A_{1g} modām ir saistītas ar fononu aizturēšanu un atkal skābekļa vakanču defektus, kas attiecīgi izraisa elementāršūnas palielināšanos O^{*} dēļ [187; 221], kur A un R elementāršūnas izmēru un enerģiju apskatīt 115. attēlā.

Piejaukumu ievadīšana ietekmē kristāliskās struktūras un režģa izmaiņām un līdz ar to XRD Bregu pīķu novietojumu, tai skaitā Raman modu pārbīdi, kā tas tika novērots 110. attēlā, 24. tabulā un 25. tabulā.



115. attēls. EOS līknes aprēķinātas izmantojot PBEsol un RPA@PBEsol metodes, apskatāms izmantojot kopējo anatāza līdzsvara tilpuma enerģiju vienādu ar 0, grafiks ņemts no Cui et al. [187]



116. attēls. Piedāvātais fāžu pārejas mehānisma shematiskais attēlojums, pāreja no A uz R/B ar CNP klātbūtni karsējot reducējošā atmosfērā. Attēls ņemts no Knoks et al. darba [111]

Kā redzam dažādi no paraugiem piedzīvo pilnīgu fāžu transformāciju no anatāza uz citu polimorfo fāzi, šajā gadījumā atkarība ir tieši no piejaukumu daļiņu veida. Specifiski, paraugu sērijai H ir skaidri redzama rutila un brukīta fāžu īpatsvara attīstība. Savukārt G un Q daļiņām tas nav novērojams ne Raman, ne XRD rezultātos. Tas ir skaidrojams ar to, ka hidrotermiski iegūtām oglekļa daļiņām ir lielāks defektu daudzums uz daļiņu virsmas līdz ar to tā ir ar lielāku reducēšanas spēju dēļ nesapārotiem sp^2 saitēm. Kombinācijā ar reducējošo atmosfēru, kas veic līdzīgu funkciju, t. i., veido papildus skābekļa defektus un līdz ar to pārrauj saites, tas sekmē kopējo defektu daudzumu, kas, savukārt sekmē fāžu pāreju no anatāza uz rutilu/brukītu. Piedāvātā mehānisma shematiskais attēlojums redzams 116. attēlā. Ir zināms, ka A-R/B fāžu pāreja ir atkarīga no pievadītās enerģijas, piemēram, kā tas ir parādīts ar dažādu lāzera starojuma intensitāti/dozu [193].

Savukārt Q daļiņām, grafēna kvantu punkti, kur no Raman nobīdes datiem redzam D modu, kas norāda uz armchair tipa malām [107] un norāda uz pasivētu virsmu, t. i., Q ir mazāk reducējošo centru un līdz ar to mazāks ieguldījums kompozīta TiO_2 pārklājuma skābekļa vakanču defektu veidošanā, kas noved pie lielāka anatāza īpatsvara visā skatītā piejaukumu diapazonā.

Līdzīgs skaidrojums ir arī G paraugos, malu forma un stāvoklis nav ar tik lielu defektu daudzumu līdz ar to G pievienošana nesekmē skābekļa vakanču veidošanos un arī fāžu pāreju. CQD pievienošanas gadījumā nav novērojama izteikta fāžu pāreja, pārklājumi saglabājas primāri anatāza fāzē ar vērā neņemamu fāžu attiecību izmaiņu.

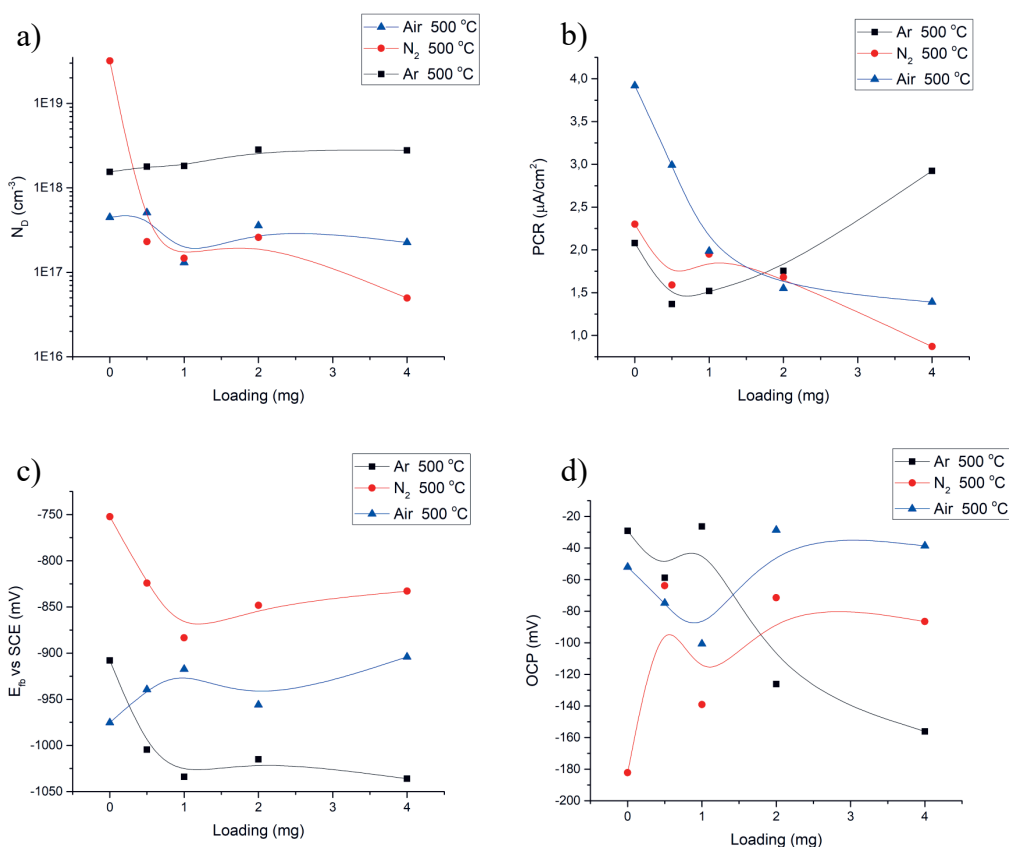
Ir vērts atzīmēt vēl divas lietas. Pirmais, brukīta fāzē anodiskie TiO_2 NT pārklājumi nav vērojami literatūrā. Otrais, paraugiem ar H piejaukumiem vērojama ievērojama R(110) klātbūtne XRD grafikos, kas nāk no termiskā rutila oksīda, kas veidojas starp NT un metāls robežvirsmu. Neskatoties uz to, ka literatūrā tiek atzīmēts, ka šis R(110) veidojas tikai skābekļa klātbūtnē tāpat Ti oksidēšanās rezultātā. Ņemot vērā, ka karsēšana notiek reducējošā bezgaisa vidē nepieciešami tālāka šī procesa izpēte un analīze.

Ietekme uz fotoelektroķīmiskām īpašībām

Redzam ka pievienojot dažāda tipa oglekļa nanodaļiņas anodisks TiO_2 pārklājums kristalizējas atšķirīgās polimorfās fāzēs, kas ietekmē arī fotoelektroķīmiskās īpašības, tādas kā OCP, PCR, N_D

un E_{Fb} un līdz ar to aktivitāti. Tālāk ir izklāstīts salīdzinājums starp dažādu piemaisījumu ietekmi uz minētiem raksturlielumiem. Bet sākumā novērtēsim karsēšanas ietekmi. Literatūrā ir novērots, ka karsēšanas atmosfēra ietekmē nanodaļiņu un kvantu punktu īpašības un funkcionalitāti. Tāpēc salīdzināsim dažādu atmosfēru ietekmi uz fotoelektroķīmiskām īpašībām.

Salīdzināšanas grafiki redzami 117. attēlā ar apzīmējumiem ● – slāpekli, ▲ – Gais, ■ – varigons, kur redzam, ka slāpekli un gaisā palielinot piejaukumu daudzumu PCR vērtības samazinās, savukārt, varigonā karsētiem paraugiem PCR vērtības palielinās. No otras puses plakanzonas potenciāla vērtības pārbīdās negatīvā virzienā varigonā karsētiem paraugiem un slāpekli karsētiem paraugiem, savukārt gaisā karsētiem paraugiem pārbīde notiek uz pozitīvo pusi, tātad plakanzonas potenciāls samazinās. OCP palielinās varigonā, bet samazinās gan gaisā, gan slāpekli karsētiem paraugiem. Ar/H₂ karsētiem paraugiem OCP palielinās negatīvā potenciāla virzienā, kas norāda uz lielāku ģenerēto elektronu daudzumu, kas sakrīt ar PCR vērtībām. Tātad slāpekli tiek iegūts vislielākā lādiņnesēju koncentrācija tīram TiO₂ un arī vislielākais samazinājums palielinot piejaukumu daudzumu, savukārt, gaisā samazinājums ir neliels, pretēji Ar/H₂ karsētiem paraugiem, kur novērojam nelielu palielināšanos, kas labi sakrīt ar OCP un PCR datiem. Tas varētu norādīt uz to, ka palielinot piejaukumu daudzumu nanostrukturētā TiO₂, kas ir sintezēts izmantojot izstrādāto metodiku ar *in situ* piejaukumu ievadīšanai, paraugus būtu jākarsē argona atmosfērā jo to OCP, PCR un N_D vērtības palielinās salīdzinājumā ar tīru paraugu.



117. attēls. TiO₂ paraugu fotoelektroķīmisko parametru atkarība no CNP piejaukumu daudzuma dažādās karsēšanas atmosfērās; Paraugi karsēti gāzes plūsmā 500°C. a) Lādiņnesēju koncentrācija; b) Fotostrāva; c) Plakanzonas potenciāls; d) Fotopotenciāls (N₂ (●); Gais (▲); Ar/H₂ (■))

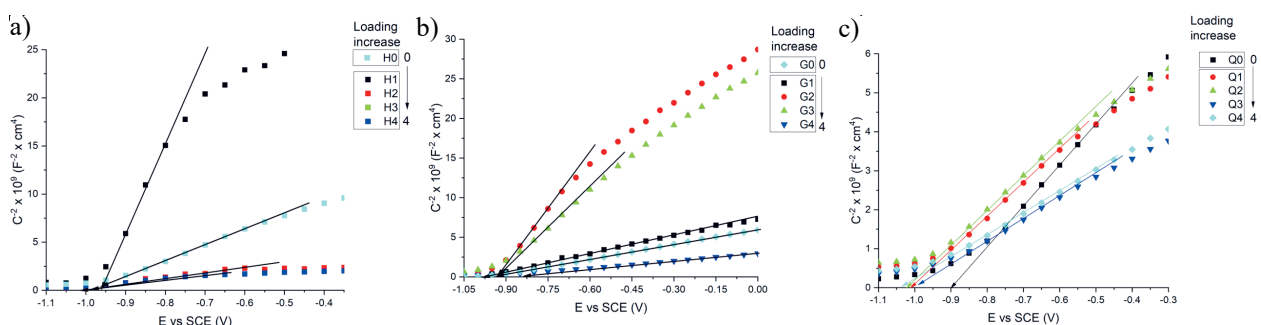
Mikroviļņos sintezētu daļiņu pievienošana NT palielina E_{Fb} un nedaudz ietekmē N_D , ar lielāko ieguvumu zemas koncentrācijas piejaukumu pievienošanai. Tai pat laikā OCP un PCR izmaiņas, kur palielinot CQD daudzumu PCR un OCP vērtības samazinās.

Pievienojot zili luminiscējošas grafēna kvantu punktus PCR samazinās neliela piejaukumu daudzuma gadījumā, bet palielinot vēl vairāk piejaukumu daudzumu PCR vērtība kāpj, norādot uz palielinātu lādiņnesēju atdalīšanos, kas noved pie lielāka izmantojamā strāvas blīvuma. OCP kontekstā potenciāls uzreiz sāk palielināties negatīvā virzienā, kopumā lielāks pievadīto BGQD daudzums noved pie lielāka OCP, kas arī norāda uz lielāku lādiņnesēju atdalīšanu. Tātad šo nanodaļiņu pievienošana liecina par plānotās funkcijas izpildi apskatītā piejaukumu diapazona lielākos apjomos.

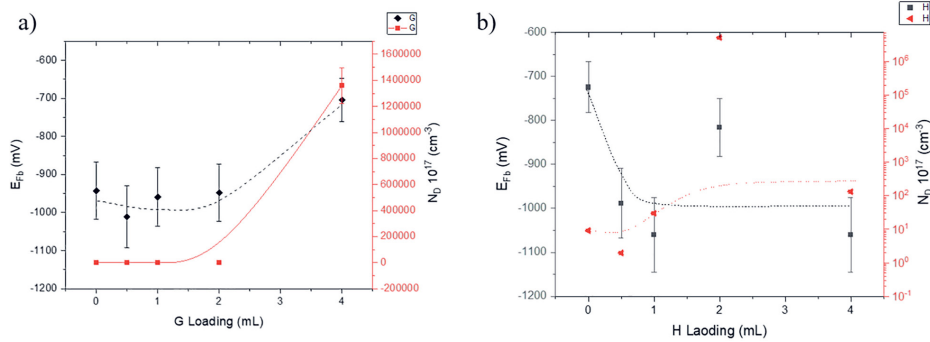
Ir zināms, ka E_{Fb} un N_D eventuāli ietekmē OCP un īpaši PCR, līdz ar to ir vērtīgi apskatīt arī šos parametrus. Plakanzonas potenciāls palielinās, kļūst negatīvāks. Tas nav vēlamais rezultāts jo tas samazina materiāla katalītiskās īpašības palielinot nepieciešamo virspotenciālu un līdz ar to ģenerēto fotoelektronu enerģijas robežu pie kuras šie e^- var nokļūt vidē un veikt vēlamu funkciju. Savukārt lādiņnesēju koncentrācija palielinās ar pievienotu QD daudzuma palielinājumu, kas norāda uz efektīvāku lādiņnesēju atdalīšanos. Tas arī saskan ar PCR palielināšanos, kā lādiņu ko varam pielietot reakcijās. Atceroties kāda ir iegūtā E_{gap} izmaiņas līdz ar šī piejaukuma ievadīšanu redzam, ka tas palielinājās līdz ar piejaukumu ievadīšanu. Tātad neskatoties uz šķietami pārbīdītu absorbcijas malu lādiņnesēju koncentrācija un fotokatalītiskie parametri OCP un PCR palielinājās. Ir vērts atzīmēt, ka šajā gadījumā komerciālu grafēna kvantu punktu ar zilu luminiscenci pievienošana.

Salīdzinot OCP un PCR vērtību izmaiņas ar plakanzonas potenciālu un lādiņnesēju koncentrāciju redzam, ka palielinot Q daudzumu plakanzonas potenciāls kļūst pozitīvāks, tātad samazinās, bet no otras puses arī lādiņnesēju koncentrācijas kopumā samazinās. Tātad ir vērojama sakritības ar OCP/PCR rezultātiem. Atcerēsimies, ka mazāks (pozitīvāks) E_{Fb} ir vēlamais gala rezultāts.

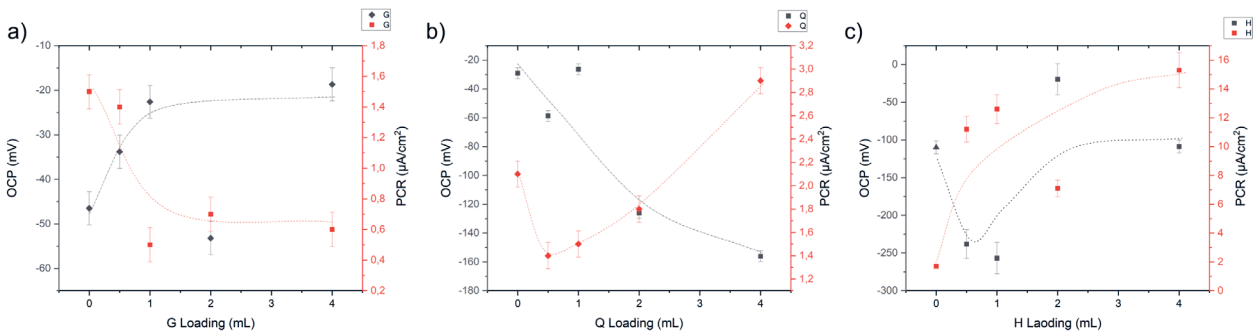
Lai salīdzinātu daļiņu ietekmi uz E_{Fb} un N_D tika noteiktas šīs vērtības no Motes-Šotkija metodē iegūtiem parametriem, kur mērījumu rezultāts ir redzams 118. attēlā. Ir acīmredzams, ka iegūto grafiku stāvums, tātad slīpuma koeficients krietni atšķiras pievienojot oglekļa NP, bet plakanzonas potenciāls ir ar nelielu izkliedi. Tālāk apskatīsim individuālās vērtības un šo izkliedi.



118. attēls. MS metodē iegūtās C^{-2} vērtības atliktas pret izvēlēto ārējo potenciālu E_{Fb} noteikšanai atkarībā no pievienotā CNP materiāla daudzuma, attiecīgi a) H; b) G; c) Q



119. attēls. E_{Fb} un N_D vērtības atkarībā no pievienotā CNP daudzuma. a) G sērijai; b) H sērijai

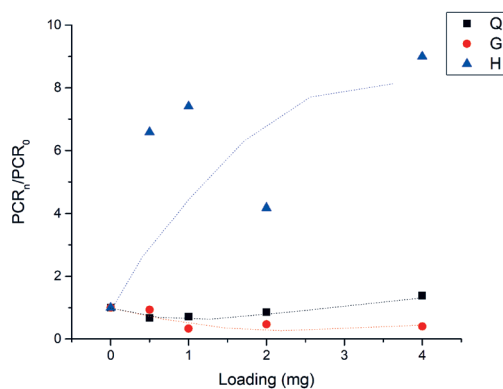


120. attēls. OCP un PCR izmaiņas atkarībā no pievienotā CNP materiāla daudzuma, attiecīgi a) G; b) Q; c) H sērijām

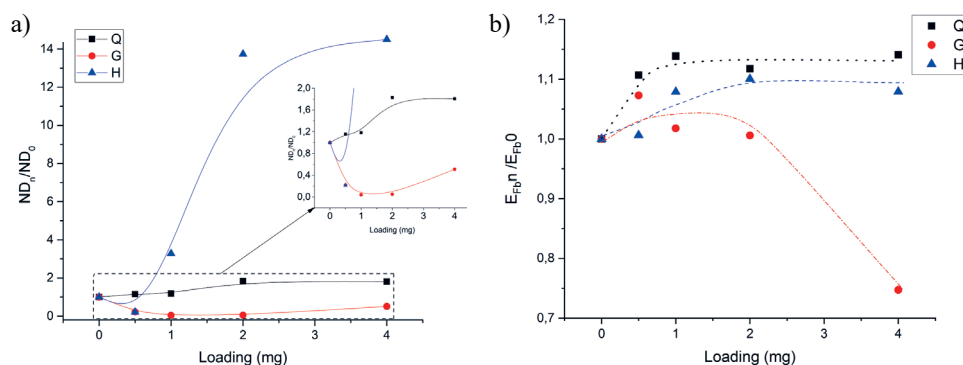
Q daļiņu pievienošanas gadījumā palielinot piejaukumu daudzumu kompozītpārklājums uzrāda samazinātu E_{Fb} vērtības, pozitīvā potenciāla virzienā, un neviennozīmīgi samazinātas N_D . Lai gan viennozīmīgu tendenci nevar izvilkt, tomēr novērojama parametru samazināšanās.

Salīdzinot H un G ietekmi uz N_D un E_{Fb} 117. attēlā redzam, ka atšķirībā no Q paraugiem gan G, 117. attēlā a), gan H, 117. attēlā b), iegūstam N_D palielinājumu, lai gan G sērijas gadījumā palielinājums ir liela piejaukumu gadījumā. H sērijai kopumā ir vērojams palielinājums. No otras puses gan Q, gan G piejaukumu gadījumā plakanzonas potenciāls samazinās, savukārt H piejaukuma gadījumā E_{Fb} palielinās, kas varētu norādīt uz samazinātu fotoaktivitāti.

Piemaisījumu pievienošana izmaina iegūto paraugu struktūru un aktivitāti 120. attēlā. Piemēram, G piejaukumi, 120. attēla a), samazina OCP un PCR vērtības paraugiem, kas norāda uz lādiņnesēju zudumiem uz rekombinācijas centriem ko ievieš šie piejaukumi. G sērijas gadījumā ne tikai samazinās vērtības attiecībā pret tīru pārklājumu bez piejaukumiem, vēl jo vairāk, palielinās arī trokšņu apjoms papildus norādot uz mazāku lādiņnesēju atdalīšanu. Papildus tiek paildzināts OCP kāpums tāpat tiek iegūta lēnāka lādiņu ģenerācijas kinētika, izvēlētajā laikā neiegūstot līdzsvara stāvokli/piesātinājumu. Tas norāda uz lielāku rekombināciju, kas nav vēlams. Tieši pretēji ir H un Q gadījumos, attiecīgi 120. attēla b) un c), materiālu pievadīšana nodrošina PCR vērtību palielināšanos, kur H paraugi uzrāda vislielāko ieguvumu. Gan palielinot OCP un PCR absolūtās vērtības izvēlētajā laika intervālā, gan palielinot kinētiku, kur OCP sasniedz piesātinājumu un maksimālo vērtību izvēlētajā laikā. Ir vērts atzīmēt, ka Q gadījumā vērojams samazinājums ar sekojošu vērtību (PCR) palielinājumu pie lielākām piejaukumu vērtībām.



121. attēls. PCR_n/PCR₀ atkarība no G (●); H (▲); Q (■) daudzuma. No Knoks et al. darba [111]



122. attēls. N_D un E_{FB}ⁿ atkarība no G (●); H (▲); Q (■) pievienošanas daudzuma. a) Plakanzonas potenciāla (E_{FB}ⁿ) izmaiņas; b) lādiņnesēju koncentrācijas izmaiņas. No Knoks et al. darba [111]

Kā lietderīgs rīks piejaukumu ietekmes novērtēšanai uz, piemēram, PCR vērtībām varam salīdzināt relatīvo izmaiņu pret tīro paraugu, t. i., x_i/x_0 , 121. attēlā redzam šādu normēšanu, kur tīram paraugam ir piekārtota vērtība 1. PCR mainās atkarībā no pievadītā CNP daudzuma. G un Q sērijās piejaukumu materiāls nedaudz palielina individuālās vērtības ar palielinātu piejaukumu daudzumu, bet izmaiņas ir nelielas. Savukārt H sērijā izmaiņas ir ievērojamas, t. i., vairākas reizes tiek palielināts PCR visā apskatītā diapazonā.

Analogi salīdzinot E_{FB}ⁿ un N_D izmaiņu atkarībā no piejaukumvielu veida redzam, ka CNP daudzuma palielinājums nodrošina lādiņnesēju koncentrācijas palielinājumā Q un H sērijām, kā redzams 122. attēlā a) sērijām Q un H, attiecīgi melnie kvadrāti un zilie trīsstūri. Turpretim, G sērijai, sarkanie punkti, tas samazinās.

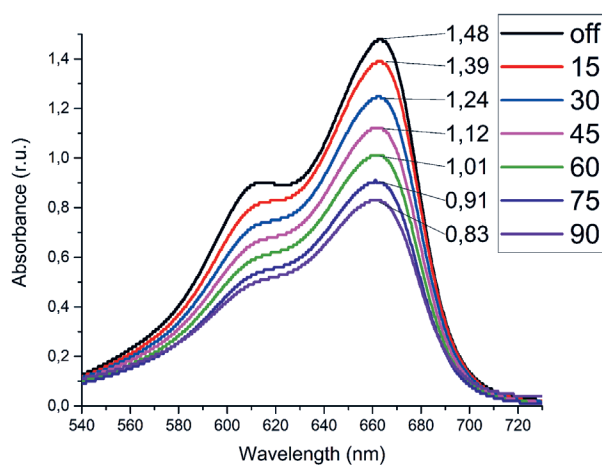
No 122. attēla b) Q redzam E_{FB}ⁿ samazināšanos, palielinot piejaukuma daudzumu, tā pat kā H sērijai. Un atkal G gadījumā potenciāls pārbīdās negatīvā virzienā, ko iepriekš redzējām tiešā veidā 118. attēlā. Kopumā, plakanzonas potenciāls virzās katodiskā virzienā, kas tomēr nav vēlams rezultāts. Tas norāda uz lielāku nepieciešamo virspotenciālu lietderīga darba veikšanai, kā piemēram organisko piesārņojumu sadalīšana. Līdz ar to ir sagaidāms, ka G pievienošana nepalielinās MB degradāciju.

Fotokatalītisko īpašību noteikšana tiešā veidā tika novērtēta ar vispārpieņemtu metodi: MB degradāciju. Mērijumu process aprakstīts nodaļā 2.4.1.3. Metilēnzilā sadalīšana, īsumā sintezētais

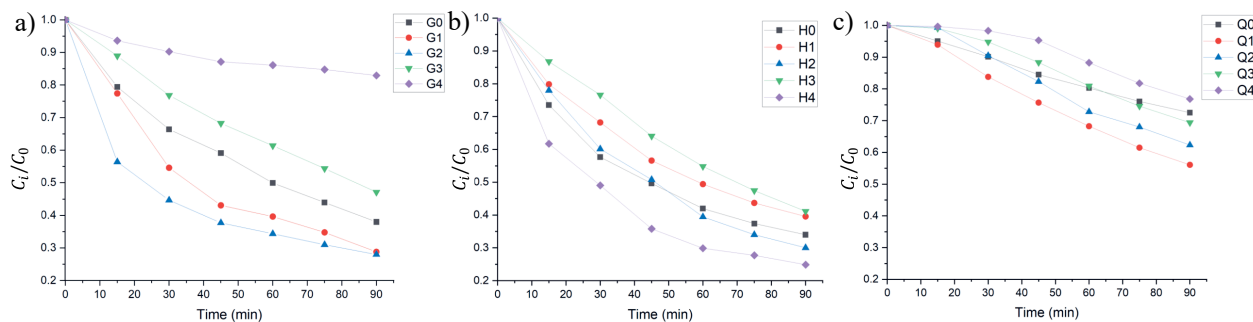
paraugs tika ievietots MB šķīdumā un šūna apstarota ar gaismu, ik pēc izvēlēta perioda tika mērīts MB šķīduma absorbcija, kur tiek meklēts absorbcijas joslas intensitātes izmaiņas. No absorbciju intensitātēm tiek noteikta koncentrācijas izmaiņa, no kā nosakām degradācijas koeficientu. Piemērs ar MB šķīduma absorbcijas spektra izmaiņām laikā redzams 123. attēlā. Ar ilgāk apstarošanas laiku absorbcijas maksimuma intensitāte samazinās laikā.

Apkopojot šādas, attēlā redzamās koncentrācijas izmaiņas tiek iegūti izmaiņu laikā grafiki, kas redzami 124. attēlā. Kur atkarībā no samazināšanās ātruma var novērtēt aptuveno kinētiku. Tad pielieto (44) vienādojumu un meklēt degradācijas koeficientu, kur koncentrācijas izmaiņu apkopojums ir redzams 125. attēlā.

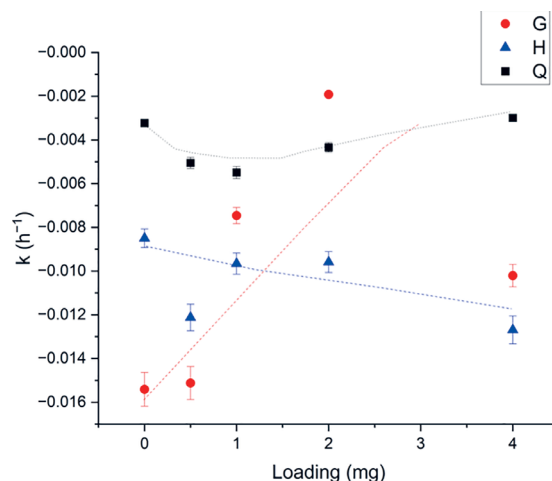
Kā minēts G, H un Q pievienošanas ietekme uz degradācijas koeficientu, kas ir redzams 125. attēlā. G pievienošana samazina TiO₂ fotokatalītisko aktivitāti, lai arī izteiktas tendences, šajā piemaisījumu reģionā, nav novērojama visas iegūtās vērtības ir mazākas salīdzinājumā ar tīru TiO₂. H pievienošana palielina fotokatalītisko aktivitāti, palielinoties piejaukumu daudzumam, turpretim komerciālā grafēna kvantu punktu pievienošana palielina aktivitāti ar nelielu pievienoto daudzumu, bet turpinot palielināt piejaukumu daudzumu aktivitāte samazinās. Šie rezultāti, apkopoti 27. tabulā, sakrīt ar iepriekš aprakstīto un korelē ar citām fotokatalītiskajām īpašībām.



123. attēls. MB šķīdumu absorbcijas spektra izmaiņas laikā 15 min, 30 min, 45 min, 60, 75 min, 90 min. C_i samazinās līdz ar fotokatalītisku MB sadalīšanu uz TiO₂ NT pārklājuma



124. attēls. C_i/C_0 MB koncentrācijas izmaiņas laikā paraugu sērijām a) G; b) H; c) Q



125. attēls. MB degradācijas koeficienta atkarība no pievienoto CNP daudzuma G (●); H (▲); Q (■). No Knoks et al. darba [111]

27. tabula. CNP pievienošanas ietekme uz iegūtiem parametriem OCP, PCR, E_{gap} , E_{Fb} , N_{D} . Tabula ņemta no Knoks et al. darba [111]

Mat.	Paraugs	OCP, mV	PCR, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	E_{gap} , eV	E_{Fb} , mV vs SCE	$N_{\text{D}} \cdot 10^{17}$, cm^{-3}
Q	Q0	$-29,1 \pm 4,7$	$2,1 \pm 0,2$	$3,21 \pm 0,04$	$-908,0 \pm 0,2$	15,4
	Q1	-58,7	1,4	3,06	-1004,6	17,8
	Q2	-26,3	1,5	3,06	-1034,0	18,2
	Q3	-126,1	1,8	2,61	-1015,0	28,2
	Q4	-156,1	2,9	2,98	-1036,0	27,8
G	G0	-46,5	1,5	3,13	-942,5	97,8
	G1	-33,8	1,4	3,05	-1011,1	21,5
	G2	-22,6	0,5	3,06	-959,2	3,95
	G3	-53,2	0,7	3,11	-947,9	4,99
	G4	-18,7	0,6	3,14	-704,2	68,5
H	H0	-109,9	1,7	3,08	-725,0	9,17
	H1	-238,2	11,2	2,95	-988,5	1,97
	H2	-256,8	12,6	2,59	-1059,8	30,1
	H3	-19,5	7,1	2,83	-816,2	126,0
	H4	-108,7	15,3	2,84	-1060,0	133,0

Salīdzinot ar citiem sērijas paraugiem redzam, ka G daļiņu pievienošana sniedz tikai negatīvu ietekmi, kā to redzējām arī 120. attēla a) samazinot OCP un PCR vērtības. G daļiņas darbojas kā papildus lādiņnesēju ķērājcentri. Bet ir vērts atzīmēt, ka ir redzama arī robežvērtība piejaukumu palielināšanai, kur vērtības sasniedz zināmu plato. Ir vērts atzīmēt, ka komerciālo zilo grafēna kvantu punktu ietekme uz OCP, PCR, E_{Fb} un N_{D} parametriem ir divējāda, OCP un PCR kopumā palielinājās, savukārt plakanzonas potenciāls kļuva negatīvāks, tai pat laikā palielinoties lādiņnesēju koncentrācijai. Salīdzinot absolūtās vērtības H sērijai ir iegūtas vislielākās izmaiņas, kas līdzīgi atspoguļos visos parametros, bet īpaši PCR. Līdz ar to redzam, ka izvēlētajam piejaukumvielu materiālam ir liela nozīme.

Tomēr atgriezīsimies pie Q, H, G materiāliem. Pievienošanas ietekme uz paraugu salīdzināmiem parametriem ir apkopoti 27. tabulā zemāk. Redzamas visas iepriekš apskatītās izmaiņu tendences.

Oglekļa piejaukumu ietekme uz TiO₂ īpašībām tika salīdzināta starp dažāda tipa materiāliem, redzams ka materiāla tips ievērojami ietekmē iegūtās NT pārklājuma īpašības. Ir vērts atzīmēt, ka sintezētās daļiņas G, H ietekme uz TiO₂ īpašībām ir salīdzināma vai labāka par komerciāli iegādātiem grafēna kvantu punktiem Q. Tika panākta veiksmīga oglekļa materiāla integrācija, kā noteikts ar XRD un Ramana spektroskopiju. Oglekļa materiāla pievienošana mainīja TiO₂ strukturālās, optiskās un fotoelektroķīmiskās īpašības. Kā redzams no rezultātiem, vislielāko fotostrāvu nodrošināja H daļiņas, kā arī vislielākais lādiņnesēju blīvuma pieaugums, zemākā absorbcijas mala un lielākā MB degradācija. No otras puses, konsekventa un ar skaidru tendenci aprakstāma īpašību izmaiņas tika novērotas tieši komerciāla Q materiāla pievienošanas gadījumā.

Salīdzinot iegūtos rezultātus ar literatūras datiem nav iespējams pilnīgi līdzvērtīgs salīdzinājums jo šāda kompozītpārklājuma sintēzes metode nav atrodama, tā ir unikāla attiecībā uz izmantotiem materiāliem un iegūtiem rezultātiem. Pievienoto materiālu kontekstā līdzīgi pētījumi ir saistīti ar GQD ievietošanu uz TiO₂ kristāliem vai nanodaļiņām.

Pan et al. piedāvā daļiņu modeli kurā GQD izvietoti uz TiO₂ nanodaļiņām ar raksturīgiem izmēriem GQD ap 3,4 nm un slāņu daudzumu ap 3 grafēna slāņiem. Piedāvātais fotokatalītiskās aktivitātes modelis balstās uz GQD fotonu absorbciju un inducēto elektronu pāreju uz TiO₂ vadītspējas zonu. Pan et al. atzīmēja, ka piesārņotājvielu sadalīšanā piedalās gan inducētie fotocaurumi (h⁺), gan skābekļa un hidroksīda radikāļi (-O²⁻ un ·OH), tātad modelis sakrīt arī ar citiem katalītiskā aktivitātes modeļiem. Pan et al. darba rezultātā kompozītpārklājuma fotostrāva ir 250 nA/cm², tīram TiO₂ zem 50 nA·cm⁻². Ir vērts atzīmēt, ka minētā darba autori min vienu no negatīviem šādu pārklājumu aspektiem robežvirsmas starp NP kā iespējamie ķerājcentri, līdz ar to samazinot pārklājuma efektivitāti [222]. Sekojot šim modelim būtu jāsamazinās E_{gap} vērtībai, kā mēs to redzam Q un H sērijām, tātad daļēji aktivitāti varam skaidrot ar šo modeli. Bet ir jāatceras, ka šajos paraugos ir NT pārklājums, kam vajadzētu vairāk sekmēt e⁻ atdalīšanu un lādiņu labāku vadītspēju cauruļu ass virzienā.

Rezumējot, izveidotā *in situ* piejaukumu ievadīšanas metode ir izmantojama oglekļa materiālu ievadīšanai saglabājot nanostrukturēta anodiska titāna oksīda nanocauruļu ģeometriju. Tai pašā laikā ievadītā oglekļa materiāla veids ietekmē pārklājumu raksturīpašību izmaiņu. Piemēram, komerciāls grafēna kvantu punktu pievienošana nodrošina mazāku PCR un degradācijas koeficienta izmaiņu salīdzinājumā ar sintezētu hidrotermiski apstrādātu daudz-slāņu grafēna daļiņu ievadīšana. Vēl jo vairāk šo (H) ievadīšana sekmē TiO₂ fāžu pāreju iegūstot anodiskam TiO₂ pārklājumam unikālu strukturālo sastāvu rutila/brukīta maisījumu, turpretim komerciālu grafēna kvantu punktu ievadīšana kā arī oglekļa kvantu punktu ievadīšana nemaina fāžu pārejas nosacījumus, t. i., pie tiem pašiem karsēšanas parametriem tiek iegūta anatāza fāze. Fāžu maiņa tiek skaidrota ar oglekļa un varigona reducēšanas kombināciju, kas ļauj pārorientēties elementāršūnām un kristalizēties brukīta/rutila formā. Kristāliskā struktūru nodrošina lielāku fotokatalītisko aktivitāti, kā to redzam ar lielāko fotostrāvas un degradācijas koeficienta palielinājumu.

3.2.5. Fotokatalītiska CO₂ sadalīšana

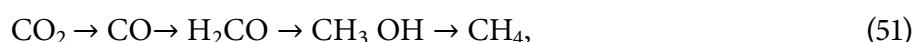
Kā minēts literatūras apskatā, TiO₂ ir iespējams izmantot arī gaisa piesārņotājvielu, piemēram, CO₂ sadalīšanai to pārveidojot par lietderīgām degvielām. Pievilcīgs koncepts būtu tieša fotokatalītiska CO₂ sadalīšana, t. i., attīrīt vidi no antropogēnā CO₂ piesārņotājvielu un iegūt ogļūdeņražus. Kas ir apskatīts Knoks et al. pārskatā [223], ar vienu no secinājumiem par CO₂ sadalīšanas iespējām. Ir plaši zināma vara izmantošana dažādu ogļūdeņražu iegūšanai no oglekļa dioksīda, kā tas ir apskatīts Lisovski et al. darbā [224] vai eksperimentāli skatīts elektrokatalizē Lesničenoks et al. darbā [181]. Bet vara izmantošana vides attīrīšanai var radīt nevēlamas sekas tā citotoksicitātes dēļ. No otras puses, kā minēts un apskatīts Zhang et al. darbā, plāna, tai skaitā arī TiO₂, kārtiņa spēj fotokatalītiski pārveidot CO₂ par metānu tālāk aprakstītā procesā [225]. Piemēram, pamatojoties uz pilnu potenciālo enerģijas virsmu CO₂ fotoreducēšanai par metānu, tiek konstatēts, ka reakciju ierobežojošais solis ir skudrskābes fotoreducēšana par formaldehīdu, kas satur elementāru posmu, kuram ir vislielākā kinētiskā barjera. Tomēr visas organiskās molekulas fotoreducēšanas enerģijas ir augstākas salīdzinājumā ar fotosadalīšanas reakciju enerģiju, kas liecina, ka viena oglekļa organiskām molekulām (C1) ir vieglāk oksidēt nekā reducēt. Tādējādi lādiņa atdalīšana ir izšķiroša, lai uzlabotu reakcijas efektivitāti un selektivitāti. Tas tikai pastiprina TiO₂ kā iespējamo materiālu CO₂ fotosadalīšanai [225].

Kur enerģētiski molekulu sadalīšanu tieši uz (101) TiO₂ virsmas ir apskatījuši procesu Ji et al. piedāvāja fotooksidācijas modeli ar divu elektronu pārejām kā zemākas enerģijas reakcijas. Fotoreducēšanas aprēķinātie potenciāli, kur nepieciešamās enerģijas barjeras CO₂ fotoreducēšanai, ko apraksta attiecīgi pāreja CO₂ → CO → C → CH₃ → CH₃OH/CH₄, bet jāņem vērā, ka tas ir pilnais process, kas patiesībā iekļauj daudz-elektronu pārejas. Papildus atzīmējot, ka viens no pārveidošanas limitējošiem faktoriem ir CO₂ reducēšana par CO, savukārt alternatīva ir HCOOH uz H₂CO kā limitējošais faktors [226].

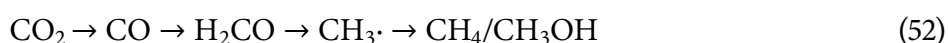
Konkrētajā darbā Ji et al. no pirmajiem principiem aprēķināja TiO₂ (101) virsmu ar fotoreducēšanu, kas paredz un divus reducēšanas (skābekļa atņemšanas) soļus. Viņi atzīmē, ka viena no problēmām ir, ka hidrogenēšanas reakcijā iespējami vairāki ceļi un reakciju starpprodukti. Lai novērtētu iegūtos potenciālus viņi izvēlējās ņemt vērā tikai viena elektrona un divu elektronu pārejas, piemēram kā redzams vienādojumos (49) un (50).

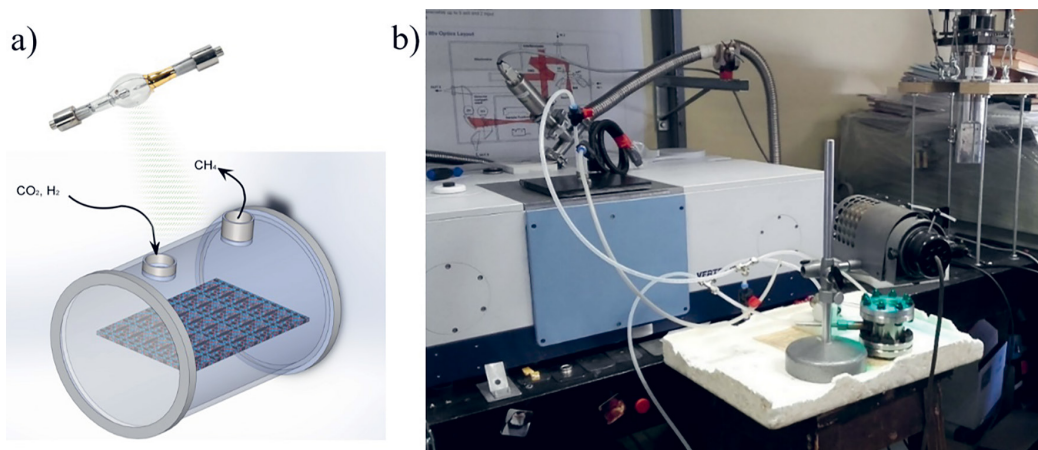


Viņu piedāvātais modelis uz ideālas virsmas izskatās sekojoši :



Savukārt, uz O_v iekļauj vēl vienu soli





126. attēls. CO₂ fotoreducēšanas shēma. a) CO₂ reducēšanas konceptuālā shēma, attēls ņemts no Knoks darba [228]; b) eksperimentālās iekārtas fotoattēls, fotošūna apstarota ar Hg un gāzu sastāvs tiek mērīts ar FTIR

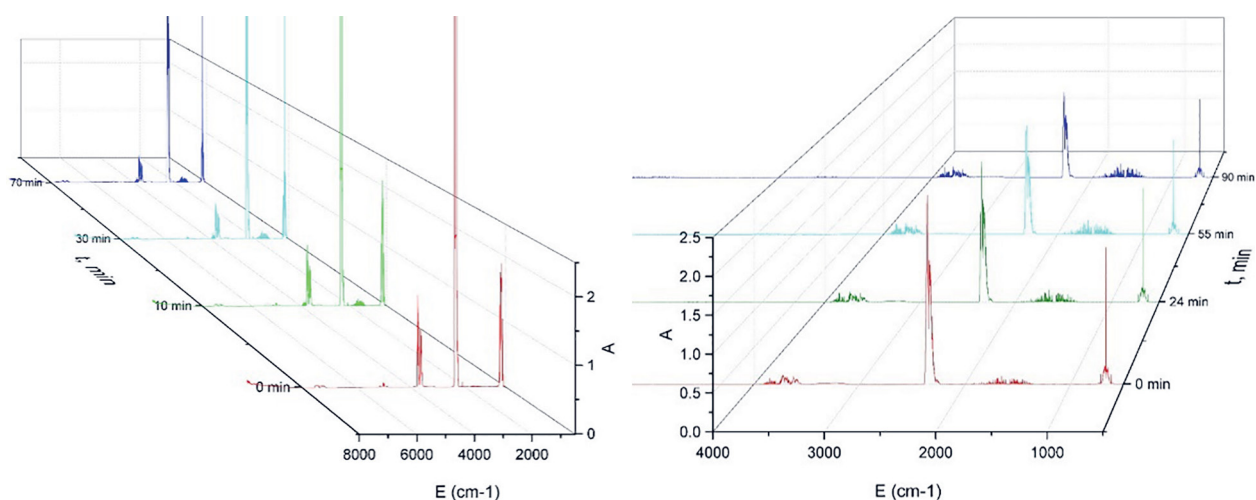
Kas ir līdzīgs karbīna reakcijas ceļam. Galvenais ko mēs redzama, ka CO₂ pārveidošanai par metānu nepieciešami vismaz 8 elektronu un 8 protonu pārejas, kuriem nepieciešama pietiekoša enerģija/potenciāls. Kas norāda uz nepieciešamību inducēt un atdalīt pēc iespējas lielāku lādiņnesēju skaitu, kas varētu piedalīties šajās reakcijās tai pat laikā norādot, ka skābekļa vakanču esamība varētu būt aktivitāti palielinošs parametrs. Līdzīgs modelis ir piedāvāts Yui et al. darbā [227] vai Lin et al. darbā [89], kur tika izmantotas grafēna oksīda un TiO₂ daļiņu maisījums CO₂ sadalīšanai.

Kādēļ neliela teorētiskā atkāpe? No literatūras ir skaidri redzamas, ka TiO₂ NT iespējams izmantot CO₂ fotoreducēšanai, līdz ar to eksperimentāli tika testēta aktīvāko paraugu sēriju šim pielietojumam. Konceptuālā shēma redzama 126. attēla a) un eksperimentālā iekārta redzama 126. attēlā b).

Apskatot noslēgtas sistēmas CO₂ daudzumu laikā, kur gāze tiek reciklēta ar sūkni un šūna apstarota ar Hg lampu, varam redzēt gāzes daudzuma un sastāva izmaiņas laikā. Ja notiek plānotā sadalīšanās, būtu novērojamas FTIR intensitātes izmaiņas, bez katalizatora signāla lielums nemainās, kas ir sagaidāmais rezultāts.

Pievienojot katalizatoru, šajā gadījumā tīru anodisku TiO₂ un TiO₂ ar līdzkatalizatoru, tika atkārtots mērījums. Tālāk attēlotas absorbcijas spektra izmaiņas laikā. 127. attēlā redzams, ka apstarošanas laikā parādās neregulāra struktūra ap 3800 un 1500 cm⁻¹, kas raksturīga H₂O absorbcijas spektram. Attiecīgie absorbcijas pīķi 70 minūšu laikā palielinās par kārtu, tātad notikusi reakcija kurā palielinās ūdens tvaika daudzums. Kas var nākt tikai savienojoties skābeklim un ūdeņradim. 127. attēlā a) redzama intensitātes izmaiņas laikā izmantojot TiO₂ ar līdzkatalizatoru un b) intensitāšu izmaiņas ar anodētu TiO₂, var rasties jautājums, kur paliek ogleklis?

Ogleklis nosēžas uz katalizatora, tas paliek melns. Šajā gadījumā salīdzināšanai tiek izmantots komerciāls materiāls P25 TiO₂ sajaukts ar AgNO₃ šķīdumu un žāvēts krāsnī. Sākumā gāzu maisījumā tiek detektēta ūdens klātbūtne. To varētu skaidrot ar ūdens klātbūtni paraugā, kas nav iztvaikojis žāvēšanas laikā, vai arī tika adsorbēts no gaisa pārvietošanas laikā starp krāsnī un reaktoru. Eksperiments tika veikts 90 minūšu garumā. Līdzīgi kā iepriekš, CO₂ daudzums gāzu maisījumā samazinās, bet H₂O daudzums – lēnām pieaug. Salīdzinot paraugu pirms un pēc apstarošanas



127. attēls. Gāzu analīzes FTIR spektru izmaiņa laikā, fotokatalītiskās CO₂ sadalīšanas eksperimentos uz TiO₂ paraugiem. a) P25 ar AgNO₃ klātbūtni; b) ar anodētu TiO₂ klātbūtni

28. tabula. CO₂ reducēšanas rezultātu apkopojums, CO₂ ar anodisku TiO₂ bez piejaukumiem

Gāze	t ₀ = 0 h, %	t ₁ = 6 h, %
Ar	0,0	0,1
CO ₂	94,9	97,7
CO	0,0	0,0
H ₂	0,1	0,1
NO	0,1	0,0
N ₂	1,9	0,4
O ₂	0,9	1,1
H ₂ O	2,0	0,7

redzams oglekļa nosēdumus uz parauga. Līdz ar to sadaloties oglekļa dioksīdam tas paliek uz parauga virsmas un neveido CO vai oglekļa ražus.

Līdzīgi tika veikts eksperiments statistiskā gāzes sastāva sadalīšanai, kur atšķirība ir mazākā šūnas tilpumā bez pumpēšanas un cirkulācijas. Diemžēl ir jāsecina, ka CO₂ fotokatalītiska sadalīšana nenotiek, jo 6 stundu laikā netika novērotas ievērojamas izmaiņas, kā piemēram redzamas 28. tabulā. Kur redzam, ka neskatoties uz šķietamām izmaiņām ievērojams CO₂ izmaiņas nav, bet var spekulēt par ūdens daudzuma samazināšanos. Ieskatoties tuvāk tomēr redzam, ka molekulārā H₂ daudzums nav pieaudzis līdz ar to viennozīmīgus secinājumus šeit veikt nav iespējams. Kas pastiprina pārliecību, ka neorganiskā elektrolītā iegūts anodisks TiO₂ šajos izmēros, bez piejaukumiem, nav lietojams CO₂ fotoreducēšanai.

Atsevišķi tika skatīts arī anodiskam TiO₂ ar CNP piejaukumiem, šķietami vērojams CO₂ sadalīšanas potenciāls. Rezultāti apkopoti 29. tabulā, 17h garumā tika apstarots paraugs ar sākotnējo statistisko gāzes sastāvu, kas laika gaitā mainās maz. Ņemot vērā sastāvu varam redzēt, ka CO₂ samazinās laika gaitā, ūdens svārstās un ūdeņradis pieaug. No kā varam secināt, ka šis anodiskais TiO₂ pat ar CNP piejaukumiem bez papildus līdzkatalizatora nav pielietojams efektīvai CO₂ fotoreducēšanai.

29. tabula. Anodiska TiO₂ izmantošana CO₂ fotoreducēšanai izmantojot CNP piemaisījumu saturošu paraugu, kas iegūti ar izstrādāto in situ ievadīšanas metodi

Gāze	t ₂ = 4 h , %	t ₃ = 11 h , %	t ₄ = 17 h , %
Ar	0,0	0,0	0,0
CO ₂	19,8	19,0	17,5
H ₂	80,0	80,8	82,3
NO	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,0	0,0	0,0
O ₂	0,0	0,0	0,0
H ₂ O	0,2	0,1	0,3

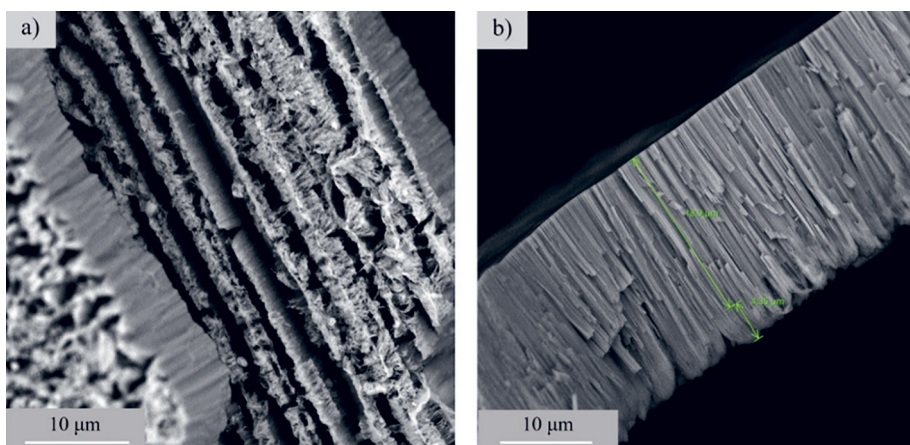
Veicot eksperimentu sēriju tika secināts, ka neorganiskā elektrolītā iegūtu NT pārklājumu aktivitāte ir nepietiekama CO₂ reducēšanai, tai skaitā ar CNP pievienošanu. Neskatoties uz lielu ģenerēto lādiņnesēju skaitu, ko redzam no N_D datiem, vairāk par astoņām e⁻ pārejas nenotiek vai arī nenotiek CO₂ adsorbciņa uz šiem NT pārklājumiem. Iegūtos datus nav novēroti augstāki vai zemāki ogļūdeņraži, kas būtu sagaidāmi kā reakcijas rezultāti. Vēsturiski vēlāk, pēc šī darba daļas veikšanas, viens ievērojamiem potenciāliem līdzkatalizatoriem literatūrā ir atrodams varš, kas ir piesaistījis uzmanību kombinācijā ar TiO₂ [229]. Tas varētu būt potenciāls nākotnes virziens TiO₂ izmantošanai CO₂ fotoreducēšanā.

3.3. Organiskā elektrolītā iegūts TiO₂ pārklājums

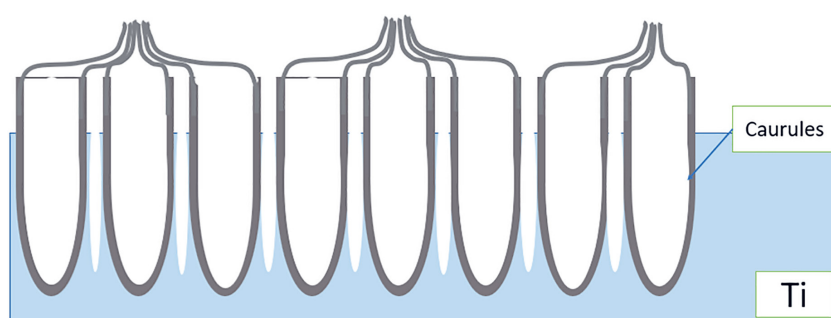
3.3.1. Nanostrukturēta pārklājuma veidošana

Organiskā elektrolītā iegūstamie pārklājumi tiek anodēti divreiz, tas ir, saistīts ar to, ka pirmajā anodēšanas reizē tiek iegūts saplakušu orientētu cauruļu formā, kā tas ir redzams 130. attēlā. Bet noņemot šo anodēto virsējo slāni iegūstam aizmetņus, kuru rezultātā sekundārajā anodēšanā iespējams iegūt vienmērīgu atvērtu cauruļu virsmu. Atcerēsīties kāds ir anodēšanas modelis, analogi iepriekš apskatītajam, klasisks modelis ir redzams 3. attēlā. Bet vai tas sakrīt ar iegūstamo pārklājumu un kāpēc atgriezīties pie šī modeļa apskata? Neorganiskā elektrolīta gadījumā novērojām blīva oksīda kārtiņas pārpalikumus uz NT pārklājuma virsmas. Anodējot organiskā elektrolītā pirmais ar ko saskaramies ir izteiktas morfoloģijas izmaiņas salīdzinājumā ar neorganisko elektrolītu. Kā redzams 128. attēlā iegūtie pārklājumi ir ar saaugušu virsmu, vēl jo vairāk, veidojas virsmas “vagas”, uz NT pārklājuma virsmas ir izveidojies nanozāles (“nanograss”) pārklājums, kas sastāv no saplakušām cauruļu sienām.

Tas nozīmē, ka ir jāpārskata iegūto pārklājumu anodēšanas un pārklājuma attīstības mehānisms. Piedāvātais mehānisma shematiskais attēlojums ir redzams 129. attēlā. Šāda cauruļu saaugšana ir nedaudz atzīmēta literatūrā kā nanozāle vai līdzīgi, bet uz to netiek likts liels uzsvars [230], lai gan ir arī atrodami darbi kuros tas tiek pieņemts par normu [231]. Bet formāla skaidrojums literatūrā netiek minēts. Šobrīd skaidrojums ir sekojošs, anodēšanas procesam turpinoties cauruļu sienas kļūst plānākas ķīmiskās šķīšanas dēļ tād ķīmiskā kodināšana ir pārākumā tālāk no Ti pamatnes un



128. attēls. SEM mikroattēli organiskā elektrolītā klasiskā anodēšanā iegūts TiO_2 pārklājums. a) redzamas saplakušu virsmas rindas; b) pārklājuma šķērsriezuma skats



129. attēls. Shematisks attēlojums organiskā elektrolītā anodētu TiO_2 NT augšējā slāņa pārklāšanās ar saplakušām sienām



130. attēls. Labības lauka fotogrāfija. Saplakušas vārpas pēc lietus stiebru sabrukuma dēļ. Organiskā elektrolīta vienkāršā anodēšanā iegūts pārklājums ar saplakušu virsmu uzvedas analogi šai dabas parādība – vārpu stiebru sakrišana

lielākiem anodēšanas laikiem. Sieniņas paliek tik plānas, ka hidrodinamiskais spiediens tās saplacina, bet kopējais elektriskā lauka sadalījums uz pamatnes virsmas sekmē rindu struktūru veidošanos.

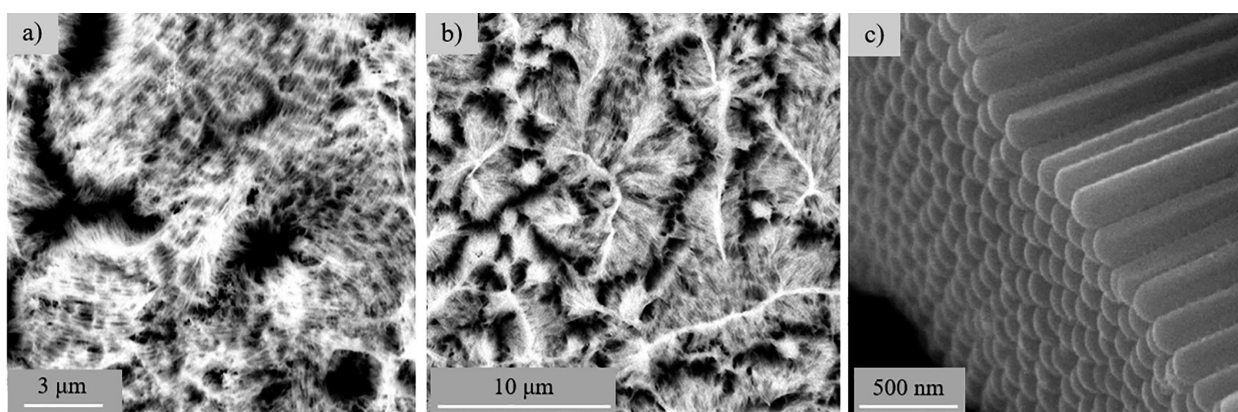
Līdzīgu parādību varam novērot arī makroskopiskā pasaulē, Latvijas laukos audzējot labību ir jāmeklē līdzsvars starp vārpu lielumu un lakstu izturību. Vārpām paliekot par lielu, t. i., par smagu lai stumbrs to spētu noturēt un plīst, sevišķi aktuāli tas ir pie lielām lietus gāzēm. Šāds piemērs redzams 130. attēlā, fotogrāfija no Zemgales laukiem.

Analoģiski sakritušām vārpām arī TiO_2 augot garumā oksīda šķīšana turpinās līdz ar to tiek iegūtas plānākas cauruļu sieniņas, kas saplok. Tas nozīmē, ka organiskā elektrolītā audzētas TiO_2 NT ar vienpakāpju anodēšanu (un arī ar vienkārtēju anodēšanu) nenodrošina maksimāli iespējamo aktīvo virsmas laukumu, tāpēc arī literatūrā pieejamos pētījumos tiek izmantotas divkārtējas un vairāk anodēšanas metodes [232].

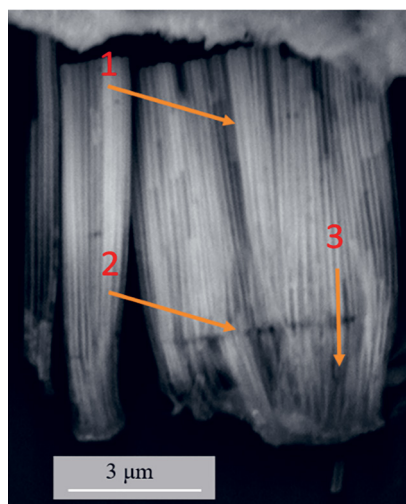
3.3.2. Morfoloģija un struktūra

131. attēla a) un b) redzama vienkārtējās anodēšanas rezultātu, t. i., iepriekš aprakstīto sabrukušo NT virsmas, kas nedod maksimāli iespējamo virsmas laukumu. Ir zināms, organiskā elektrolītā iespējams iegūt biežāku NT pārklājumu, t. i., garākas nanocaurules salīdzinājumā ar anodētu pārklājumu neorganiskā elektrolītā. Bet ņemot vērā šo biežāku NT pārklājumu tā adhēzija pie Ti virsmas var būt mazāka. Līdzīgi kā neorganiskā elektrolītā varam noņemt uzaudzēto TiO_2 NT pārklājumu un pārbaudīt vai veidojas morfoloģija uz Ti pamatnes ar iedīgļu struktūru, tas būs atkarīgs no pārklājuma cauruļu apakšu formas. Ir sagaidāms, ka tās ir sfēriskas. Ja šis pirmais anodēšanas pārklājums tiek noņemts tad redzam, ka cauruļu lejas daļa, oksīds/metāls robežvirsmas veidotā forma tiešām ir lodveida, kā tas ir redzams 131. attēlā c).

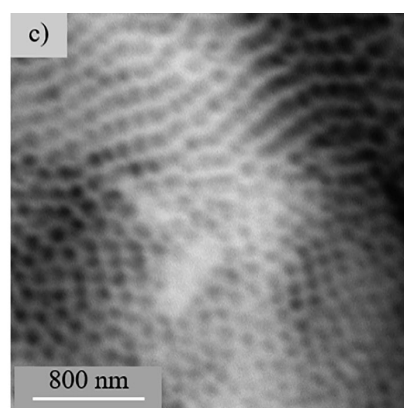
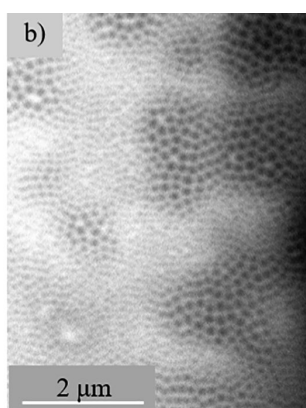
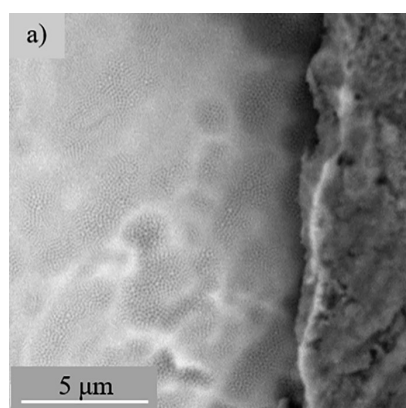
Tad rodas jautājums kur ir robežvirsmas orientētām NT un šiem saplakušiem nanostiebiem/sieniņām. To varam apskatīt profila skatā, ko redzam 132. attēlā izaugušo nanostrukturēto pārklājumu, varam izdalīt specifiskas vietas un salīdzināt to ar paredzamo augšanas procesu. 1. izaugušās caurules, šķietami vienmērīgas visā garumā, ar vienādu diametru un kopējo uzbūvi, šis ir efektīvākais pārklājums ar pašorientētām caurulēm. 2. cauruļu un virsējā saplakušā slāņa robežvirsmas, kur no daļēji šķīdušā dabiskā oksīda, tas pāriet uz nanostrukturētu cauruļu sistēmu. 3. virsējais oksīds, kas ir ķīmiski šķīdināts anodēšanas procesā. Tieši 3. pozīcija ir tas ko mēs redzam organiskā elektrolītā pirmās kārtas anodēšanas rezultātā, saplakušu cauruļu virsmas.



131. attēls. SEM mikroattēli organiskā elektrolītā iegūtu TiO_2 NT pārklājumi a) NT pārklājums klāts ar saplakušām caurulēm; b) cauruļu virsējā kārtā saplakuši, aizvērtas cauruļu virsmas; c) NT pārklājuma cauruļu apakšu lodveida forma



132. attēls. SEM mikroattēls TiO₂ NT pārklājuma profils: 1) izteikti redzamām pašorientētām NT; 2) robežvirsmā kur sākas cauruļu biezumu samazināšanās; 3) cauruļu saplakušās sienas



133. attēls. SEM mikroattēli. Ti pamatnes morfoloģija pēc pirmās anodēšanas. a) Ti virsma zem anodētā NT; b) lielākā palielinājumā Ti virsma ar iedobēm; c) uz virsmas ir redzami sfēriski iedīgli/sēklas no sfērisku cauruļu augšanas 79 000x palielinājums

Ņemot vērā 131. attēlā un 132. attēlā redzamo, varam secināt par modeļa atbilstību, tai skaitā uz Ti substrāta lodveida iedobes pārpalikumu esamību. Apskatot Ti pamatni pēc TiO₂ NT noņemšanas, redzams 133. attēlā, kur izteikti var redzēt sfērisku iedīglus Ti virsmā, sevišķi 133. c) attēlā. Tos var izmantot kā iedīglus nākošo cauruļu audzēšanai, analogi neorganiskā elektrolītā izmantotai pieejai.

Līdz ar to lai iegūtu vienmērīgu un atvērtu cauruļu pārklājuma virsmu iespējams anodēt Ti pamatni, noņemot izaugušo pārklājumu, tiek atstāta pamatne ar iedīgliem, kas nodrošinās vienmērīgu cauruļu pārklājumu ja tā tiks anodēta atkārtoti. Augšanas modeli varam papildus pārbaudīt izmantojot lielāku anodēšanas spriegumu un lielāku F⁻ koncentrāciju, palielinot F daudzumu būtu sagaidāms ka ķīmiskā šķīšana ir intensīvāka līdz ar to virsējais oksīda slānis, un līdz ar to arī cauruļu sienas un pašas caurules, kļūst plānāks un sabrūk. Tieši šādu rezultātu mēs redzam organiskā elektrolītā iegūtiem pārklājumiem ar lielu fluora jonu daudzumu elektrolītā, kas norāda uz to, ka uzstādītā nepieciešamība atbilstošiem parametriem ir pareiza.

30. tabula. Organiskā elektrolītā anodētu NT sintēzes parametru apkopojums, testējot garuma ietekmi uz pārklājuma parametriem. Pirmais anodēšanas solis pie I Anod. un otrais anodēšanas solis apzīmēts ar II Anod

Paraugs	I Anod., V	Laiks, min
1	60	40
2	60	40
3	60	40

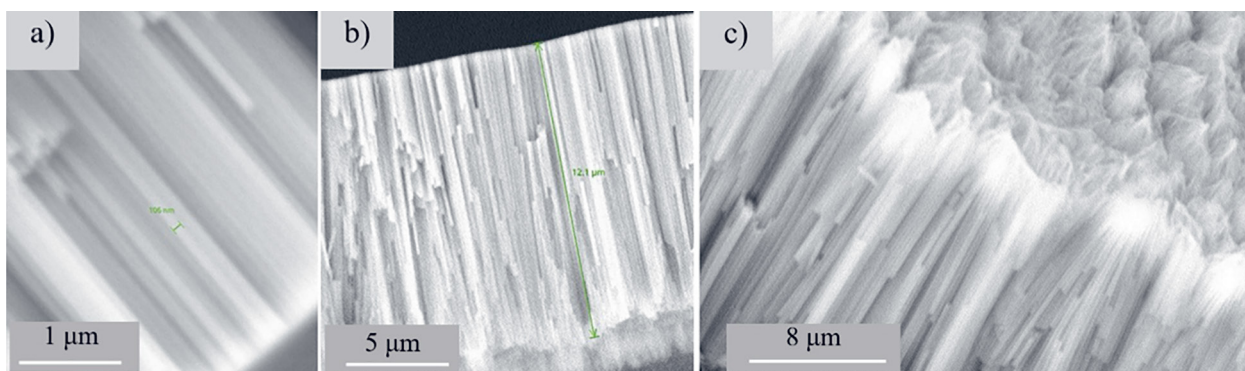
Paraugs	II Anod., V	Laiks, min
1	60	20
2	60	40
3	60	60

Veicot anodēšanu EG elektrolītā pie lielākiem spriegumiem (virs 80V) tiek iegūts saaugušu cauruļu sistēmas bez atvērtām virsmām, papildus elektrolīta vadītspēja krietni mainās paaugstinoties temperatūrai un vērojama strāvas blīvuma ievērojama palielināšanās un elektrolīta temperatūras kāpšana. Tam seko aktīvāka TiO₂ šķīšana, kas noved pie ātrākas un lielākā reģionā (caurules garuma daļā) plānāku sienu veidošanās, kas attiecīgi saplok elektriskā lauka un hidrodinamiskā spiediena ietekmē. Literatūrā ir atrodams, ka NT garums ietekmē fotoelektroķīmiskās īpašības, kas norāda uz to, ka būtu nepieciešams novērtēt garuma ietekmi uz OCP, PCR un citiem elektroķīmiskiem parametriem. No neorganiskās elektrolītā audzētām NT mēs redzējām, ka palielinot anodēšanas laiku (un līdz ar to pārklājuma biezumu jeb cauruļu garumu) fotoelektroķīmiskās īpašības mainās proporcionāli garuma, kā arī anatāza īpatsvars palielinās proporcionāli. Pieņemsim, ka palielinot anodēšanas laiku iegūstam lielāku OCP, PCR un citus fotokatalītiskās aktivitātes parametru palielinājumu proporcionālu garumam/anodēšanas laikam.

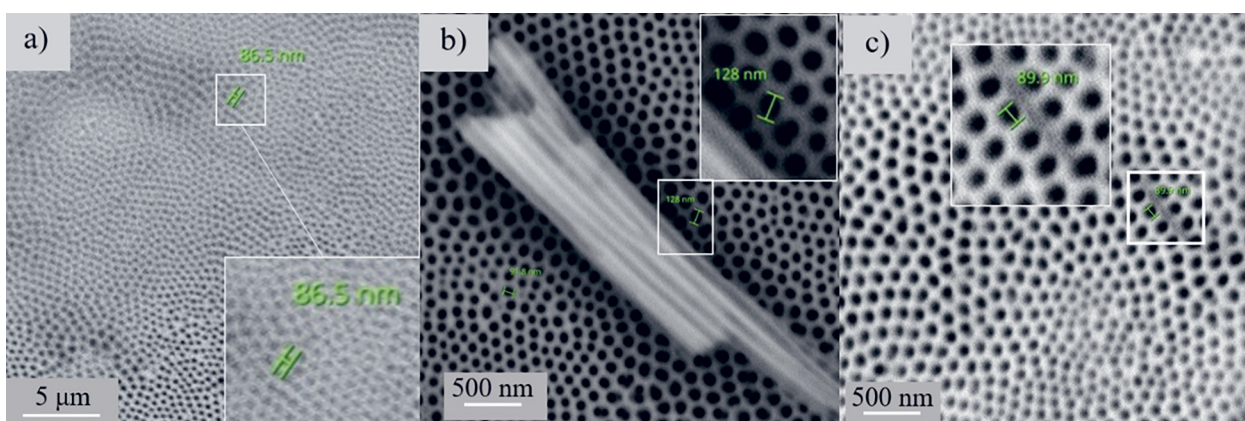
Šajā gadījumā pārbaudīsim izteikto hipotēzi sekojošā elektrolītā: EG šķīdums ar NH₄F un dejonizētu ūdeni, attiecīgi nodrošinot F jonu koncentrāciju 0,1% un 3% svara procentus ūdens piejaukumu. Šajā gadījumā 3% ūdens tiek lietots, lai iegūtu gludākas NT. 30. tabulā redzami pirmās kārtas anodēšanas parametri (I Anod.) un otrās anodēšanas parametri (II Anod.).

Apskatīsim kas ir sanācis pēc šī pirmā soļa. Pēc pirmās anodēšanas, apskatot iegūto pārklājumu profilā, ir redzams 134. attēla a) tiek iegūtas pašorganizēts NT ar raksturīgu cauruļu izmēru ap 100 nm, kur slāņa kopējais biezums ir virs desmit mikrometriem, kā redzams 134. attēla b). Tātad pirmais anodēšanas slānis ir NT un dotie elektrolīta parametri ir atbilstoši NT pārklājuma iegūšanai, problēma ir tikai augšējā saaugušā kārtā, kā redzams 134. attēla c), kur redzamas cauruļu saaugusi virsējā kārtā. Tas daļēji saistīts ar dabisko oksīda kārtiņas esamību un augšanas dinamiku. Tas nozīmē, ka šis slānis jāņem nost, veicot otrās kārtas anodēšanu un izmantojot iepriekš aprakstīto Ti iedīgļu formēšanu.

Lai noņemtu pirmās kārtas NT pārklājumu tiek pielietota vienkāršota noplēšanas (“peel off”) metode, kas aprakstīta Divkārtējā anodēšana neorganiskā elektrolītā un shematiski redzama 60. attēlā, izmantojot karsto līmi. Uzklājot karstās līmes kārtu un ļaujot tai sacietēt, šo kārtiņu iespējams noņemt nesabojājot Ti pamatni. Ir vērts atzīmēt, ka šāda noņemšanas metode, lai cik vienkārša tā nebūtu, nav atrasta apskatītā literatūrā un vienkāršo kvalitatīvu NT kārtiņu iegūšanu. Tai pat laikā sonifikācija un polarizācija nav devusi tik ātrus un kvalitatīvus kārtiņas noņemšanas rezultātus. Otrās kārtas anodēšanas parametri redzami 30. tabulā, paraugi tika anodēti tajā pašā elektrolītā otro reizi kvalitatīva NT pārklājuma iegūšanai ar atvērtu virsmu.



134. attēls. SEM mikroattēli organiskā elektrolītā anodēts pārklājums, a) cauruļu profils, individuālās caurules ar ārējo diametru, atzīmēta caurule ar 106 nm diametru; b) NT pārklājuma biezums mērāms mikrometros, šeit 12,1 μm; c) pārklājums ar saaugušiem jeb saplakušiem galiem



135. attēls. SEM mikroattēli otrās kārtas anodēšanas virsmai, anodēts a) 20 min paraugs; b) 40 min paraugs; c) 60 min paraugs

31. tabula. Organiskā elektrolītā iegūtu TiO₂ NT pārklājuma cauruļu garuma atkarība no anodēšanas ilguma

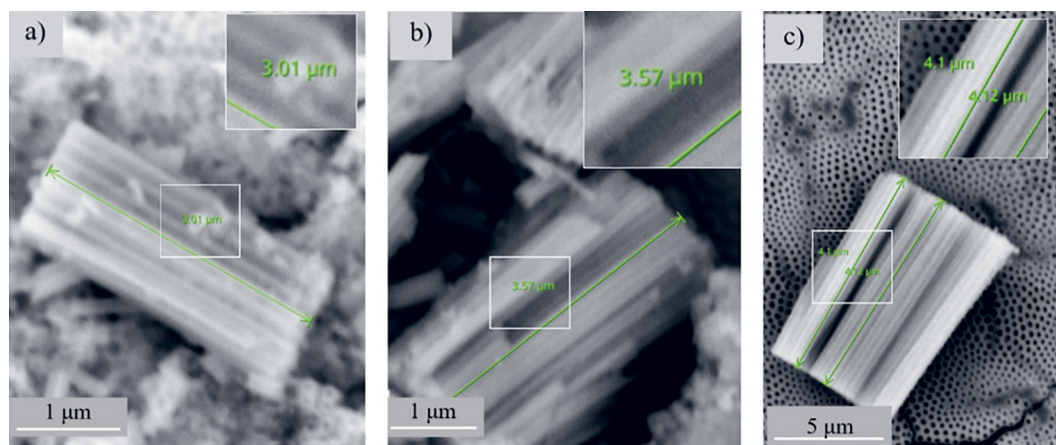
Paraugs	Garums, μm
20min	2,82 ± 0,25
40min	3,57
60min	4,11

Pēc otrās anodēšanas tiek iegūts atvērta cauruļu sistēmas pārklājums, redzams 135. attēlā visiem laikiem tiek iegūta vienāda tipa pārklājums, ar lielāku virsmas laukumu salīdzinājumā ar pirmās kārtas anodēšanu, un līdz ar to arī sagaidāmām labākām fotoelektroķīmiskām īpašībām. Apskatot šo virsmu SEM mikroattēlus, redzam, ka ir iegūti ļoti līdzīgi cauruļu pārklājumi, kas ir sagaidāms no vienāda anodēšanas potenciāla, elektrolīta un temperatūras, kur vidējais cauruļu diametrs ir ap 90 nm. Ir vērts atzīmēt, ka iegūtās NT nav pilnīgi vienāda diametra, ir zināma izkliede.

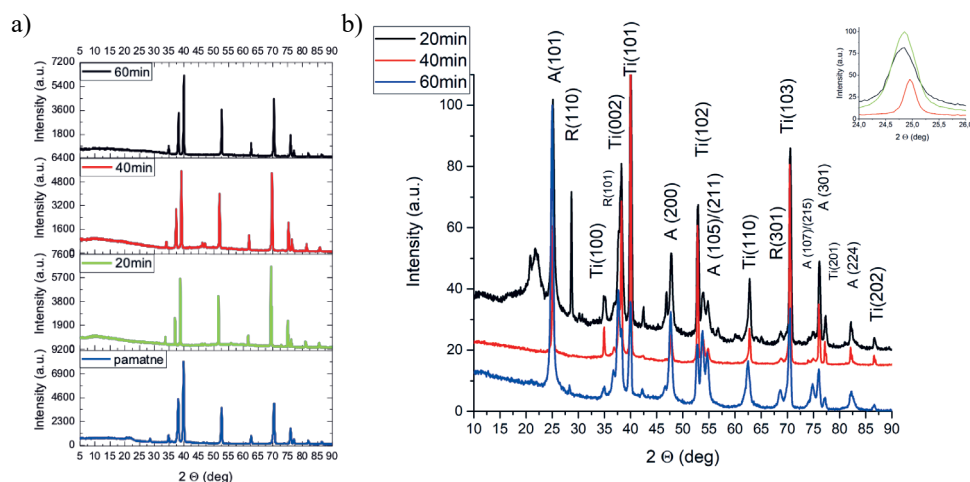
Salīdzinot iegūto pārklājumu biezumus (cauruļu garumu apkopojumu skatīt 31. tabulā) varam novērtēt arī anodēšanā iegūto paraugu biezuma robežas. Redzams, ka palielinot anodēšanas ilgumu arī iegūtā pārklājuma biezums palielinās, kas ir sagaidāms. Iegūto pārklājumu garumi ir redzami 136. attēlā 20 min anodēšanas b) 40 min anodēšana un c) 60 min anodēšana. Kopējā ģeometrija un morfoloģija

ir līdzīgas un atšķiras tikai biezums jeb NT garums. Jāatzīmē, ka lai arī noteikšana ir aptuvena tomēr ir vērojama konsekventa garuma palielināšanās, kas arī ir sagaidāms no pieņemtā anodēšanas modeļa.

Iegūtie pārklājumi pēc anodēšanas ir amorfi, kā tas ir redzams rentgenogrammās 137. attēlā a) pirms karsēšanas paraugi ir rentgenamorfī, savukārt kā redzams 137. attēlā b) pēc karsēšanas slāpekļa atmosfērā 500°C, šķietami palielinās anatāza daudzums paraugā atkarībā no anodēšanas laika. Relatīvo attiecību apkopojumu varam redzēt 32. tabulā.



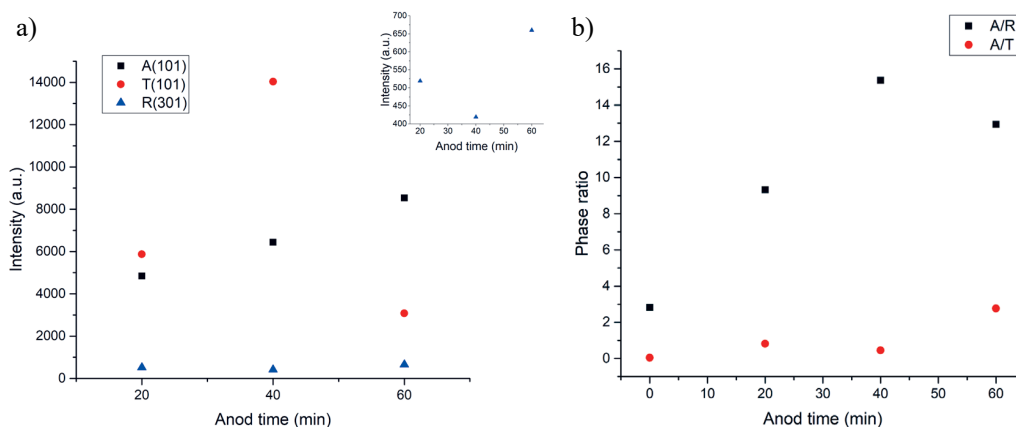
136. attēls. SEM mikroattēli anodētiem paraugiem organiskā elektrolītā. Pārklājuma biezuma noteikšanai a) 20 min; b) 40 min; c) 60 min paraugiem



137. attēls. XRD rentgenogrammas TiO₂ atkarībā no anodēšanas ilguma. a) pamatnes, 20min, 40min un 60min paraugu rentgenogrammas pirms karsēšana; b) paraugu XRD pēc karsēšanas 20min, 40min un 60min

32. tabula. Anodēšanas laika ietekme uz fāžu attiecību TiO₂ paraugos, kas anodēti organiskā elektrolītā

	A(101)	T(101)	R(301)	A/R	A/T	R/T
pamatne	376	8110	133	2,827	0,046	0,016
20min	4841	5877	519	9,328	0,824	0,088
40min	6439	14034	419	15,368	0,459	0,030
60min	8535	3084	660	12,932	2,768	0,214



138. attēls. a) XRD difraktogrammu Bregu pīķu intensitāšu izmaiņas atkarībā no anodēšanas laika; b) Bregu pīķu intensitāšu attiecību izmaiņas atkarībā no anodēšanas laika

No XRD datiem iespējams iegūt A un R fāžu attiecību, tai skaitā A/T un R/T fāžu attiecību, jo titāna daudzumam nevajadzētu mainīties karsēšanas rezultātā. Ja mainās fāžu attiecība varam spriest par notikušu fāžu pāreju. 138. attēlā a) redzam, attiecīgo Bregu pīķu intensitāšu vērtības. Savukārt 138. attēlā b) redzam anatāza un rutila daudzumu izmaiņas. Fāžu sastāvā palielinās A pie ilgāka anodēšanas laika, specifiski anatāza daudzums pieaug, kā to var redzēt ar intensīvu pīķi A(101). Atceramies, ka neorganiskā elektrolītā iegūtu paraugu fāžu attiecība mainījās pēc līdzīgas tendences. Šis rezultāts sakrīt ar neorganiskā elektrolītā iegūto paraugu rezultātiem, ne tikai nekarsēti paraugi ir rentgenamorfi, bet arī ilgāks anodēšanas laiks sekmē anatāza fāzes īpatsvara palielināšanos.

Salīdzinot paraugu iegūtos XRD rezultātus ar Raman spektriem, apstiprinās izteikta anatāza fāzes veidošanās līdz ar palielinātu anodēšanas laiku, kas norāda ka iegūtās parametru izmaiņas ir NT pārklājuma biezuma ietekmētas. Redzams, palielinot anodēšanas laiku palielinās NT pārklājuma biezums, tātad cauruļu garums. Kristāliskās struktūras analīze uzrāda anatāza daudzuma palielināšanos.

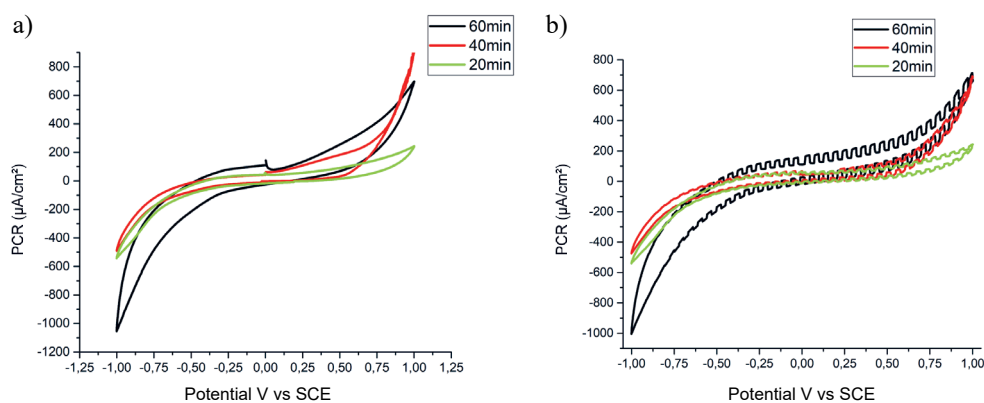
3.3.3. Optiskās un fotokatalītiskās īpašības

Anodējot paraugus vienā un tai pašā elektrolītā 60 V un 40 min pēc karsēšanas iegūstam stipri līdzīgus E_{gap} vērtības, neatkarīgi no anodēšanas ilguma, sanāk ($3,23 \pm 0,04$) eV. Iegūtās vērtības ir sagaidāmās robežās, t. i., svārstās ap 3,2 eV, kas atbilstu anatāza fāzes pārsvaram. Līdzīgus rezultātus iegūstam ja paraugi tiek sintezēti 60 V 60 minūtes un karsēti gaisa atmosfērā, vairāku paraugu sērijā tiek iegūti nedaudz lielāka E_{gap} vērtība ($3,33 \pm 0,04$) eV. Šis rezultāts ir nedaudz lielāks kā iepriekšējai sērijai, bet ņemot vērā gaisa izkarsēšanas atmosfēru rezultātu sakrīt ar neorganiskā elektrolītā iegūtu anodisku NT pārklājumu E_{gap} izmaiņām.

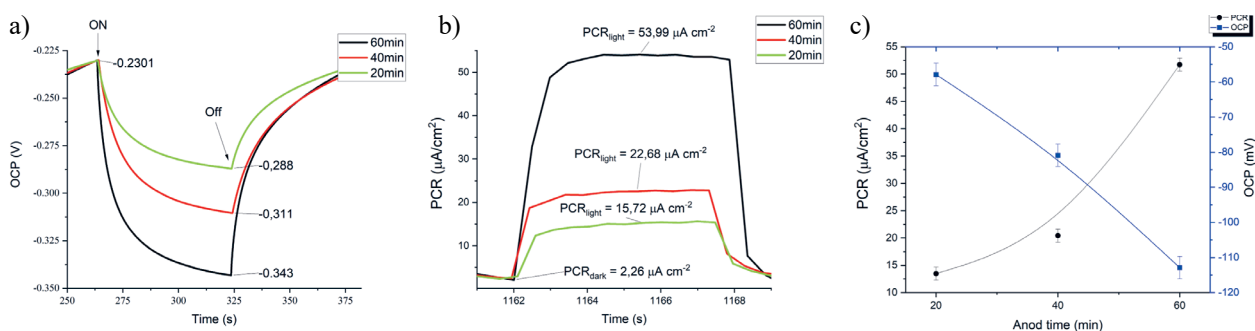
Salīdzinot PCR un OCP mērījumus varam salīdzināt iegūtās maksimālās vērtības ar un bez gaismas modulācijas. PCR šajā gadījumā, izmaiņas izvēlētā potenciālu diapazonā tumsas apstākļos redzams 139. attēlā a), savukārt šai pašā potenciāla diapazonā ar apgaismojuma modulāciju redzams 139. attēlā b). Novērojam gan PCR izmaiņas ejot pozitīvā potenciāla virzienā, gan tā

samazināšanos virzoties uz katodisko virspotenciālu. Tas ļauj noteikt ieslēgšanās potenciālu, kā arī PCR maksimumu vērtības²⁵, kas, kā aprakstīts iepriekš, norāda uz ģenerēto lādiņnesēju daudzumu. Specifiski ieslēgšanās potenciāls ir atzīmēts 141. attēlā, kur redzam lielākas tumsas strāvas iegūtas ilgāk anodētiem paraugiem.

Apskatot tieši modulācijas vērtības, t. i., viena cikla ietvaros, kur 60 s paraugs tiek apstarots ar Xe lampu ieslēgtu apgaismojumu un 60 s izslēgtu apgaismojumu. Redzams, palielinot anodēšanas laiku arī OCP vērtība palielinās, kā arī, redzam iegūtie paraugi ir n tipa pusvadītāji jo iegūstamais OCP potenciāls palielinās negatīvā potenciāla virzienā, kā tas ir redzams 140. attēlā a). Un 140. attēlā b) redzam PCR pie 60 s gaismas modulācijas un to absolūtās vērtības pieaugumu atkarībā no anodēšanas laika. Vērtību apkopojums redzams 33. tabulā. Ja mēs salīdzinām un atliekam iegūtos OCP un PCR rezultātus, kā redzams 140. attēlā c), paraugu OCP un PCR vērtības tiešām mainās, palielinot anodēšanas laiku palielinās absolūtās vērtības. Novērojam PCR izmaiņas ir straujākas, kas norādītu uz lielāku lādiņnesēju koncentrācijas pieaugumu palielinot anodēšanas laiku.

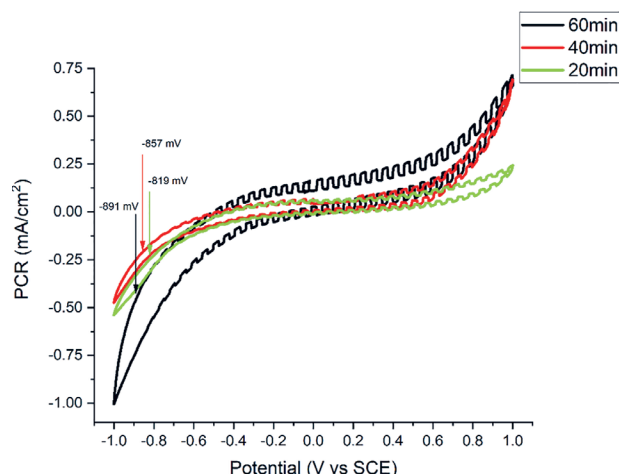


139. attēls. TiO₂ paraugu I-V raksturlienes atkarībā no anodēšana laika attiecīgi 20, 40 un 60 min paraugiem. a) Noteikts tumsā; b) PCR vērtību impulsu izmaiņas izmantojot gaismas modulāciju



140. attēls. OCP un PCR līknes atkarībā no anodēšanas laika TiO₂ paraugiem iegūtiem organiskā elektrolītā. a) OCP izmaiņas laikā gaismas modulācijas ietekmē; b) PCR vērtību izmaiņas laikā no gaismas modulācijas; c) PCR un OCP vērtību apkopojums atkarībā no anodēšanas laika

²⁵ Analogs mērījums var tikt veikts OCP mērīšanai pie izvēlēta konstanta virspotenciāla ar izvērsi laikā. Klasiski OCP noteikšana tiek veikta pie 0 V vs SCE virspotenciālu.



141. attēls. TiO₂ paraugu I-V raksturlīknes at gaismas modulāciju atkarība no anodēšanas ilguma, ieslēgšanās potenciāla noteikšanai. Palielinoties anodēšanas ilgumam E_{onset} pārbīdās katodiskā virzienā no -819 mV uz -891 mV vs SCE

33. tabula. Organiskā elektrolītā iegūtu TiO₂ pārklājumu īpašību atkarība no anodēšanas ilguma

Paraugs	PCR, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	OCP, mV	E _{onset} , mV vs SCE	E _{Fb} , mV vs SCE	N _D , cm^{-3}
20min	13,5 ± 1,2	-57,9 ± 3,2	-819,0 ± 0,2	-1147,0 ± 4,2	7,91 · 10 ¹⁶
40min	20,4	-80,9	-857,0	-1163,0	1,88 · 10 ¹⁶
60min	51,7	-112,9	-891,0	-545,0	4,48 · 10 ¹⁷

Nosakot E_{Fb} un N_D tika izmantots MS metode, kuru vērtības un izmaiņas redzamas 33. tabulā, redzam palielinoties anodēšanas laikam palielinās arī N_D un plakanzonas potenciāls kļūst pozitīvāks, tātad samazinās, kas norādītu uz lielāku katalītisko aktivitāti. Jo tuvāk 0 V ir materiāla plakanzonas potenciāls jo efektīvākam jābūt fotokatalītiskam procesam. Un palielinot anodēšanas laiku palielinās PCR 3,5 reizes, bet OCP gandrīz 2 reizes.

Papildus ir vērts novērtēt ieslēgšanās potenciālu, kas norādīs uz zemāko potenciāla vērtību pie kura iespējama aktīva lādiņu pārnese no materiāla uz vidi, tas ir, redzams 141. attēlā, ieslēgšanās potenciāls nobīdās uz negatīvāku potenciālu. Tas norāda uz to, ka ilgāk anodētam pārklājumam būtu jāspēj darboties plašākā potenciāla diapazonā. Salīdzinot šos rezultātus ar PCR un OCP vērtībām, redzama saistība starp lielāku PCR vērtību pie 0 V vs. SCE un mazāku ieslēgšanās potenciālu.

Šīs sērijas rezultātu apkopojums ir redzams 33. tabulā. Ilgāku laiku anodēts paraugs uzrāda lielākas vērtības visiem izvēlētiem parametriem. PCR un OCP vērtības palielinās līdz ar garumu, E_{Fb} samazinās palielinot laiku līdz 60 min. Tas pats vērojams ar lādiņnesēju koncentrāciju un ieslēgšanās potenciāla vērtībām. Līdz ar to iegūto vērtību optimāla kombinācija šķiet tiecas uz 60 min anodēšanas laiku. Ir vērts atzīmēt, ka tālāka laika palielināšana nedod tālāku īpašību uzlabojumu, primāri dēļ biežāku kārtiņu sabrukšanas no adhēzijas zudumiem ar Ti pamatni.

Apkopojums

Organiskā elektrolītā iespējams iegūt orientētu nanostrukturētu nanocauruļu pārklājumu analogu neorganiskā elektrolītā iegūtiem, bet ar lielāku pārklājuma biezumu. Ņemot vērā, ka

pārklājuma augšana iespējama biežākā slānī Ti pamatnes pirmsapstrādi var aizvietot ar divkārtšu anodēšanu, kur pirmajā kārtā anodēto NT pārklājumu noplēšana nost ar izstrādātu vienkāršu peel-off metodi, tādējādi atstājot cauruļu iedīgļus uz Ti pamatnes. Otrā anodēšanas kārtā iegūstamo pārklājumu īpašības un struktūra ir atkarīga no pārklājuma biezuma, t. i., no anodēšana laika, kur pastāv robeža lai saglabātu adhēziju ar Ti pamatni. Strukturālās un fotoelektroķīmiskās īpašības kopumā seko neorganiskā elektrolītā noskaidrotām tendencēm. Tomēr iegūtā aktivitāte būtu jāpalielina piesārņotājvielu fotokatalītiskai sadalīšanai.

3.3.4. Piejaukumu ievadišana

Kā viens no piejaukumu veidiem tika izmantotas oglekļa daļiņas, kas ir dopētas ar platīnu, apzīmētas kā CP un atslāņotas ar slāpekli dopētas grafēna daļiņas, apzīmētas ar NC. Šajā gadījumā organiskā elektrolītā iegūti paraugi tika iegūti izmantojot 34. tabulā redzamos parametrus. Anodēts tika divās kārtās ar pirmās kārtas (anodēšana veikta 60V 60 minūtes) noņemšanu un otrajā kārtā (atkārtoti 60V un 60 minūtes jaunā elektrolītā), kur elektrolītam tika pievienots CP ar 34. tabulā piektā kolonnā wt% redzamo daudzumu un NC desmitajā kolonnā redzamo wt% daudzumu. Paraugu indeksi sākas 1, norādot ka nav piejaukumu līdz 6 norādot lielāko piejaukumu daudzumu, piemēram, CP1 vai NC1 un CP6 vai NC6.

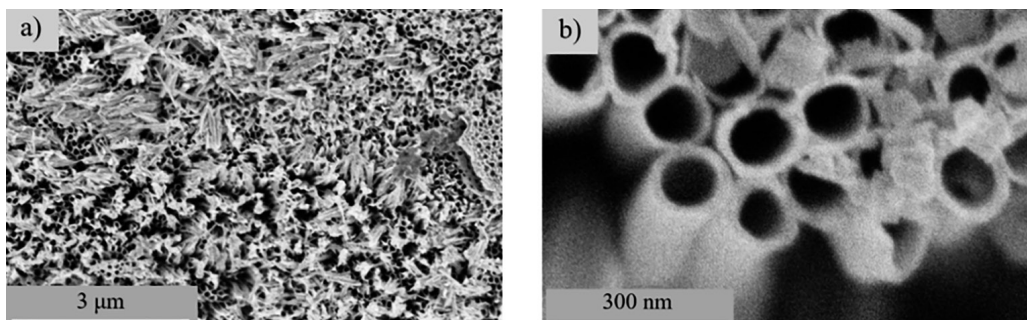
34. tabula. CP un NC paraugu sēriju sintēzes parametru apkopojums

wt%	NH ₄ F, g	EG, g	DIW, g	C/Pt, g	wt%	NH ₄ F, g	EG, g	DIW, g	NC, g
0,000	0,153	50,001	2,00	0,000	0,00	0,152	50,007	2,04	0
0,001	0,154	50,001	2,00	0,00049	0,001	0,154	50,001	2,001	0,0005
0,002	0,154	50,003	2,02	0,0019	0,002	0,153	50,008	2,08	0,001
0,010	0,155	50,003	2,06	0,0052	0,010	0,154	50,002	2,07	0,0051
0,020	0,154	50,001	2,00	0,010	0,020	0,151	50,002	2,02	0,0102
0,080	0,155	50,003	2,02	0,043	0,080	0,151	50,001	2,08	0,043

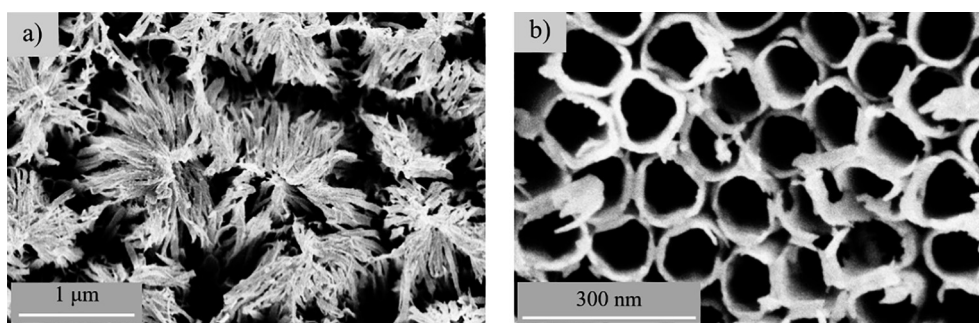
Morfoloģijas atkarība no CP un NC

Pētīt iegūto NT morfoloģiju SEM mikroattēlos redzam bez piejaukumu pievienošanas tiek iegūts nanocauruļu pārklājums ar cauruļu diametru vidēji 80 nm, ir arī vērojams neliels individuālu cauruļu saplakums, it kā tās būtu sakritušas uz kopējās NT virsmas, kā tas ir redzams 142. attēlā.

Palielinot NC piejaukumu daudzumu redzams, ka kopējā cauruļu ģeometrija saglabājas, cauruļu diametrs ap 80 nm, kā tas ir redzams 143. attēlā a), bet ir izteiktāka nolauzto cauruļu virsma 143. attēlā b) un cauruļu sienu biezums ir mazāks salīdzinājumā ar NC1 143. attēlā b). Apskatot pārklājumu mazākā palielinājumā redzam, ka cauruļu augšējās daļas ir augušas garumā un tad saplakušas /savilkušās līdzīgi kā tas notiek pirmās anodēšanas kārtas gadījumā. Šoreiz gan savilkšanās un saplākšana notiek noteiktos punktos nevis pa līnijām kā pirmajā kārtā, atcerēsimies iepriekš redzēto 128. un 131. attēlos.



142. attēls. SEM mikroattēli NC1 paraugam. a) redzama sabrukušo cauruļu sieniņu kategorija ar dažādu cauruļu virzieniem; b) lielāks palielinājums ļauj novērtēt iegūto NT diametru un apskatīt sieniņas



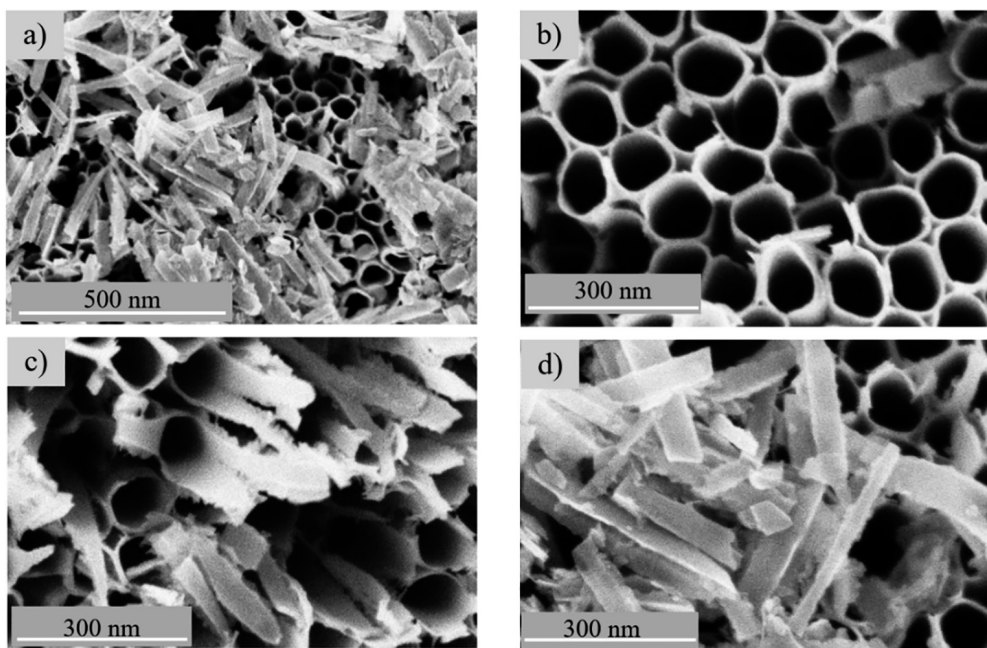
143. attēls. SEM mikroattēli NC5 paraugam. a) redzamas saplakušas un savilkušās NT malas; b) apakšā izaugušās caurules ir ar izteiktu cilindrisku formu un plānām sieniņām

Pie maksimālā piejaukumu daudzuma cauruļu forma joprojām ir saglabājusies, bet ir palielinājies saplakušo cauruļu plīšanas daudzums, t. i., ir redzamas kurās vietās caurules ir pārsniegušas augšanas robežu kurā ķīmiskā šķīšana ir pārākumā un sieniņu biezums samazinās, kas rezultējas ar hidrodinamiskā spiediena pārspēku un cauruļu saplīšanu.

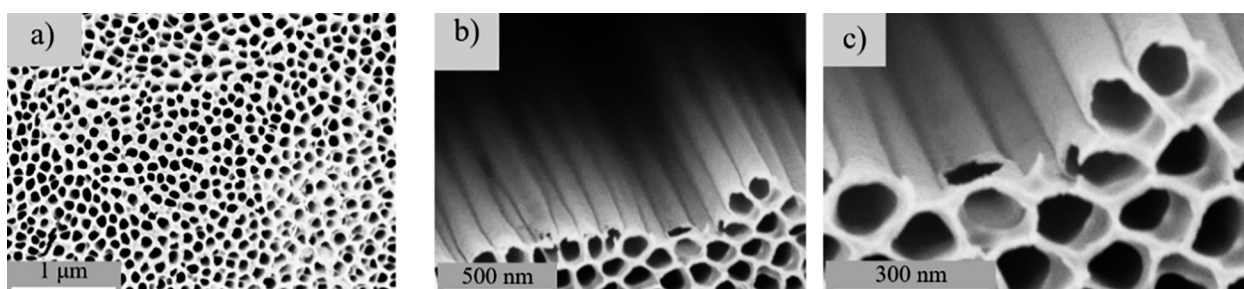
Ieskatoties tuvāk saplīsušās daļas 144. attēlā a) noklāj NT pārklājuma virsmu, lai arī cauruļu sistēma ir saglabājusies, 144. attēla b), to sieniņas ir plīsušas lauka sekmētas ķīmiskās šķīšanas rezultātā, kas rezultējas plānākās sienās un cauruļu formas saplīšanā uz āru, kā tas ir redzams 144. attēlā c). Kur atdalījušās daļas tālāk redzamas 144. attēla d). 144. attēls tiešā veidā norāda uz ārējās sienas šķīšanu. Kur sieniņu biezums samazinās no ārpusē uz iekšu, elektriskā lauka dēļ plīšana notiek uz āru.

Tas norāda uz to, ka anodēšanas laikā NC daļiņas nosēžas uz NT virsmas un sekmē oksīda sadalīšanos un elektriskā lauka izmaiņas uz virsmas. No otras puses paraugu sērija ar CP piejaukumiem uzrāda nedaudz atšķirīgus rezultātus. Paraugs CP1, ar 0 piejaukumiem, uzrāda gludu cauruļu struktūras, bet virsējā kārtā tomēr nav viennozīmīgi strukturēta, jo virsējais slānis tomēr nav pilnīgu cauruļu formā, tās ir saspiestas, kā tas ir redzams 145. attēlā.

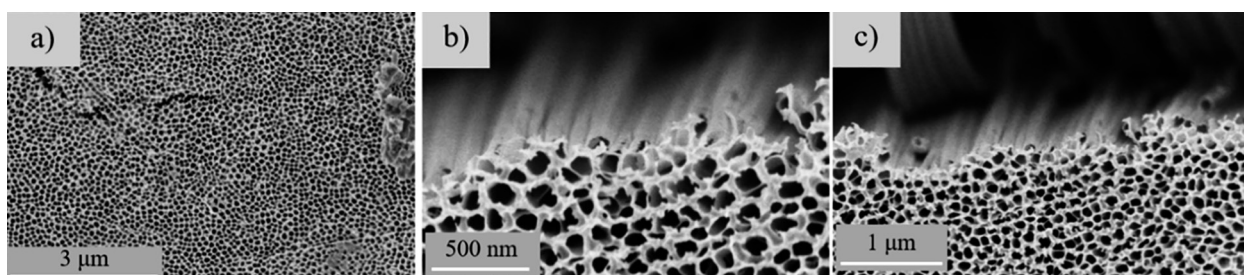
Vidēji liels piejaukumu daudzums uzrāda virsējā slāņa sadalīšanos, bet kopumā cauruļu struktūras ir saglabājušās. Tas var liecināt par augšanas dinamiku, vai arī par iepriekšējā slāņa nepilnīgu noņemšanu. SEM attēli redzami 146. attēlā, virsmas pārklājums ar lielu iegūstamo virsmu. 146. attēlā a) redzams virsējais slānis kam apakšā atrodas cauruļu sistēma, kurām daļēji ir kodināti sāni atklātajā daļā 146. attēlā b) redzam, ka zem daļēji regulārā virsējā slāņa apakšā ir redzamas caurules ar plānām sienām.



144. attēls. SEM mikroattēli paraugam NC6, a) virsmas kopskats; b) ir izveidojies NT pārklājums; c) cauruļu kodināta un saplīsusi virsma; d) plīsušas cauruļu sienas un to gabalu pārpalikumi uz NT pārklājuma virsmas

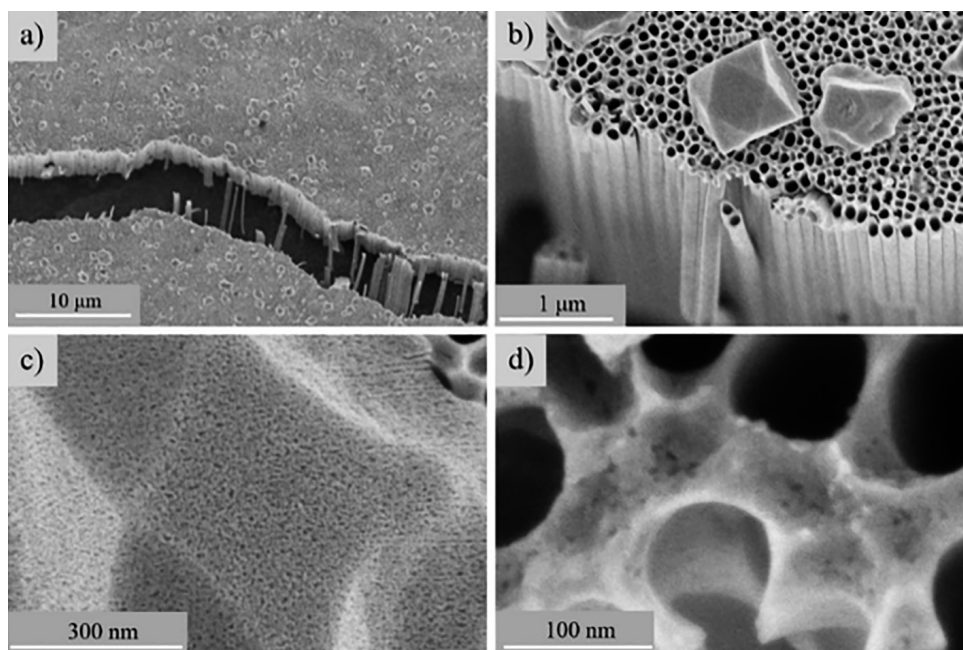


145. attēls. SEM mikroattēli paraugam CP1 bez piejaukumiem. a) NT pārklājums ar atvērtām cauruļu virsmām; b) cauruļu sieniņu sānskats; c) redzam cauruļu sieniņu degradācija



146. attēls. SEM mikroattēli paraugam CP5. a) NT pārklājuma kopskats; b) palielinājums ar redzamu virsējo slāni; c) NT izaugšanas ar gludām sienām

Sērijas CP6 paraugam, ar vislielāko izvēlēto piejaukumu koncentrāciju, SEM attēli redzami 147. attēlā. Izmantojot lielāko piejaukumu daudzumu iegūtais NT pārklājums ir vienmērīgs, bet tam virsū ir redzami kristāliski izaugumi/nogulsnešumi. Cauruļu struktūras ir blīvas ar relatīvi biezām sienām, kas joprojām neatšķiras no citiem CP sērijas sieniņu biezumiem. Virsējā kārtiņa,



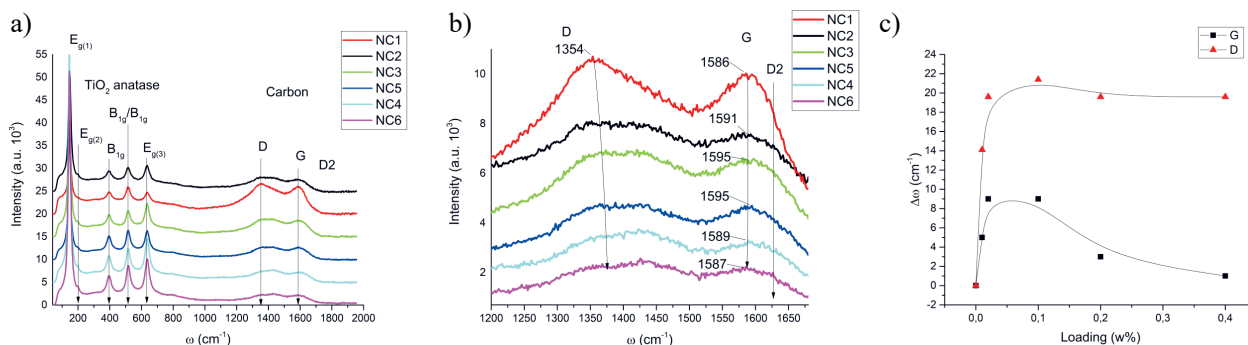
147. attēls. SEM mikroattēli CP6 paraugam a) NT pārklājums ir plīsis karsēšanas un žūšanas procesā; b) NT virsējās kārtas skats ar cauruļu sistēmu un kristāliskām daļiņām uz virsmas; c) šo daļiņu tuvinājums ar redzamu porainību; d) virsējā NT pārklājuma sienīņu porainība

kā citiem paraugiem, ir vērojama ne tik izteikti kā citiem paraugiem, cauruļu sistēma iziet līdz virsmai. Ir vērts atzīmēt, ka gan augšējais slānis, gan šie izaugumi ir poraini, kā tas ir redzam lielākā palielinājumā 147. attēlā c) un d). Veicot elementu analīzi noskaidrots, ka šie izaugumi arī ir TiO_2 .

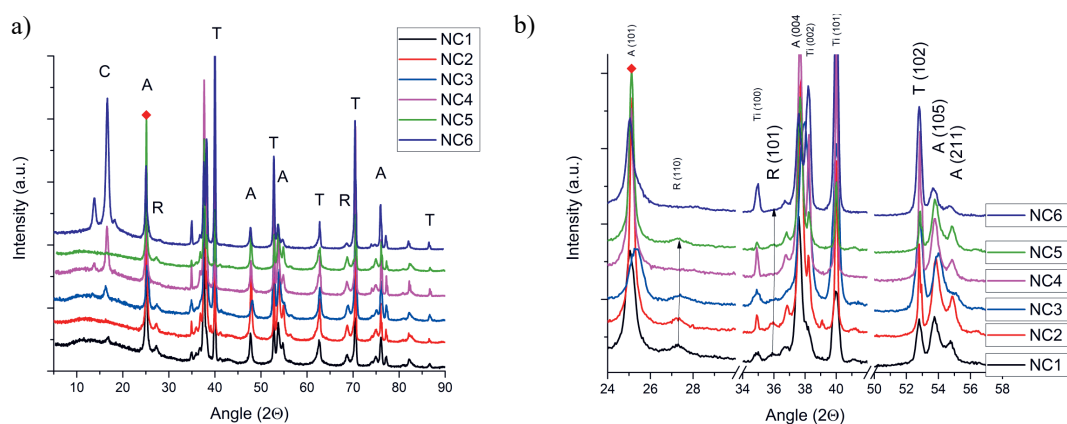
Gan CP, gan NC paraugiem vērojamas izteiktas cauruļu morfoloģijas ar dažāda tipa virsējo kārtu. NC sienīņu biezums ir samazinājies kamēr oksīds turpina augt garumā, kas noved pie saplakušām vai saplīsušās sienīņām uz pārklājuma virsmas. CP gadījumā šādu sienīņu sabrukšana nav novērota, bet ir redzamas TiO_2 daļiņas uz pārklājuma virsmas, ir vērts atzīmēt, ka tikai lielākā piejaukumu daudzumā tas ir novērots.

Kristāliskās struktūras atkarība no CNP

Parauga struktūras izpēte tika veikta ar Ramana spektroskopiju un XRD. Ramana spektri NC paraugu sērijai parāda atšķirīgu piejaukuma oglekļa ietekmi. Redzams, ka NC piejaukumu palielināšana palielina oglekļa modu D un G, pie attiecīgi 1359 cm^{-1} un 1601 cm^{-1} , kā arī D2 modu augstākas piejaukumu daudzuma paraugos, kā redzams 148. attēlā. D modas esamība norāda uz malu atomu daudzumu salīdzinājumā ar plakņu atomu daudzumu, kas noved pie malu stāvokļu palielinājumu, izteikta lielas intensitātes D moda oglekļa materiālos norāda uz zig-zag malām. Savukārt kristāliskās struktūras defektu esamību var novērtēt ar D2 (vai papildus literatūrā ar D') esamību [107]. Salīdzinot modu novietojuma izmaiņas redzam, ka pievienojot CNP sintēzes procesā novērojam sarkano nobīdi, kā redzams 148. attēlā b) un c), kur redzam ka palielinot koncentrāciju parādās arī D2 moda. Ir vērts atzīmēt, netiek novērotas papildus C-O-Ti modas pie $267, 350, 410\text{ cm}^{-1}$ kā tas tika atrasts Rajender et al. darbā [107].



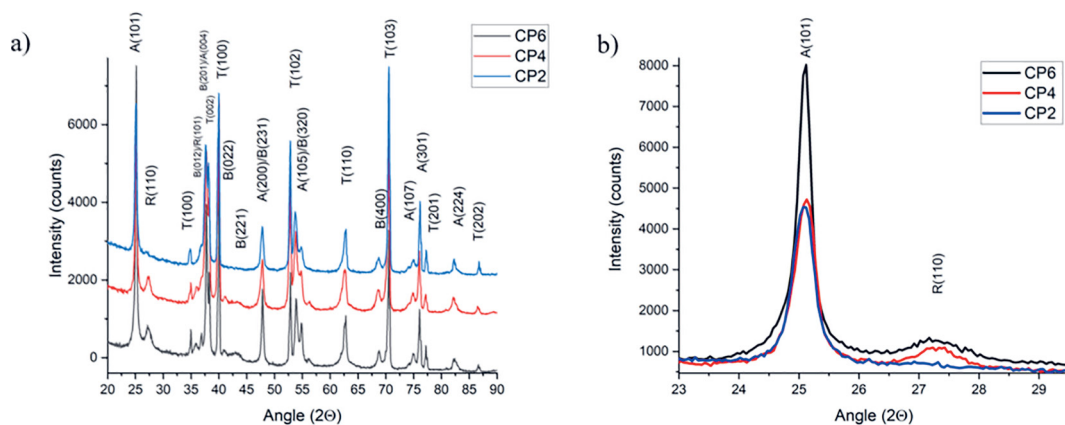
148. attēls. a) Raman spektri TiO₂ paraugiem atkarībā no NC piejaukumu daudzuma; b) Raman spektru oglekļa D un G palielinājums, redzama modu pozīciju nobīde; c) D un G modu nobīdes lielums atkarībā no piejaukumu daudzuma, vērojama sarkanā nobīde. No Knoks et al. darba [112]



149. attēls. TiO₂ NT pārklājuma XRD difraktogrammas atkarībā no NC piejaukumu daudzuma. a) difraktogrammu kopskats; b) šaurāks XRD diapazons ar uzsvāru uz R(110) termiskā oksīda slāņa samazināšanos. No Knoks et al. darba [112]

XRD dati skaidri parāda, pirmkārt, iegūtais pārklājums ir primāri TiO₂ anatāza formā kā tas ir redzams 149. attēlā a), kur intensīvs A (101) pīķis pie $2\theta = 25^\circ$. Tai pat laikā 149. attēlā b) redzams, ka pie zemām NC piejaukumu daudzumiem, sevišķi bez piejaukumiem, ir vērojami rutila pīķi, pie $2\theta = 36^\circ$, kas atbilst rutila (101) pīķim. Kā arī palielinot piejaukumu daudzumu redzam termiskā oksīda R(110) samazināšanos, kā redzams no $2\theta = 27^\circ$. Paraugu pārklājums ir primāri anatāza fāzē, kā tas ir redzams no A (101), kas sakrīt ar iegūtiem Raman spektriem. Bet ir novērojamas oglekļa modu nobīde, bet nav novērojams rutila klātbūtne, savukārt, XRD anatāza pīķis $2\theta = 25^\circ$ vērojama nobīde, kas norāda uz režģa izmaiņām. Tātad arī neliels NC piejaukumu daudzums elektrolītā sekmē atšķirīgu fāžu sastāvu. NC daudzuma palielināšana noved pie izteiktāka anatāza sastāva, ko nav iespējams noteikt no Raman datiem 148. attēlā.

Kas ir neskaidrs, ir kā var veidoties termiskais oksīds, ja tas ir termiskais oksīds nevis anatāza rutila transformācijas rezultāts jo tam ir jāveidojas karsējot TiO₂ gaisa atmosfērā, kur iespējams skaidrojums, ir ja skābeklis, kas ir nepieciešams rutila veidošanai būt “paņemts” no anatāza, t. i., no esošā TiO₂, bet šobrīd nav pārliecības, ka tā tiešām notiek. Pārskatītā literatūrā nav atbildes uz šo jautājumu.



150. attēls. TiO_2 NT pārklājuma XRD difraktogrammas atkarībā no CP piejaukumu daudzuma. a) difraktogrammu kopskats, redzams, ka tika iegūtas A/R/B maisījums; b) šaurāks XRD diapazons, izteikta R(110) palielināšanās līdz ar CP daļiņu piejaukuma daudzuma palielināšanos. Adaptēts no Knoks et al. [112]

Atcerēsimies, ka neorganiskā elektrolītā iegūtu NT pārklājumu ar oglekļa materiālu piejaukumiem redzējām fāžu pāreju H daļiņu piejaukšanas rezultātā, t. i., tika iegūts zināms brukīta daudzums, 113. attēlā a) un fāžu sastāva izmaiņas, t. i., R palielināšanos 114. attēlā b). No otras puses NC pievienošana sekmēja anatāza fāzes veidošanos, pretēji neorganiskā elektrolītā iegūtiem paraugiem, kas var būt saistīts ar slāpekļa klātbūtni NC materiālā. Turpretim CP pievienošana ne tikai sekmē rutila fāzes veidošanos, bet arī brukīta fāzes veidošanos, kā redzams 150. attēlā, kur a) skaidri parāda ka CP daļiņu pievienošana sintēzes procesā izmaina iegūstamo struktūru līdz ar pievienoto CP daudzumu, savukārt 150. attēls b) parāda izteiktu R(110) parādīšanos un augšanu, neskatoties uz to, ka paraugi tika karsēti slāpekļa atmosfērā. Tātad līdzīgi kā skaidrots 116. attēlā, NC pievienošana sekmē anatāza fāzes veidošanos, savukārt CP brukīta un rutila fāžu veidošanos. Tālāk apskatīsim NC un CP ietekmi uz pārējiem salīdzināmiem parametriem un fotokatalītisko aktivitāti.

Fotokatalītisko īpašību atkarība no CNP

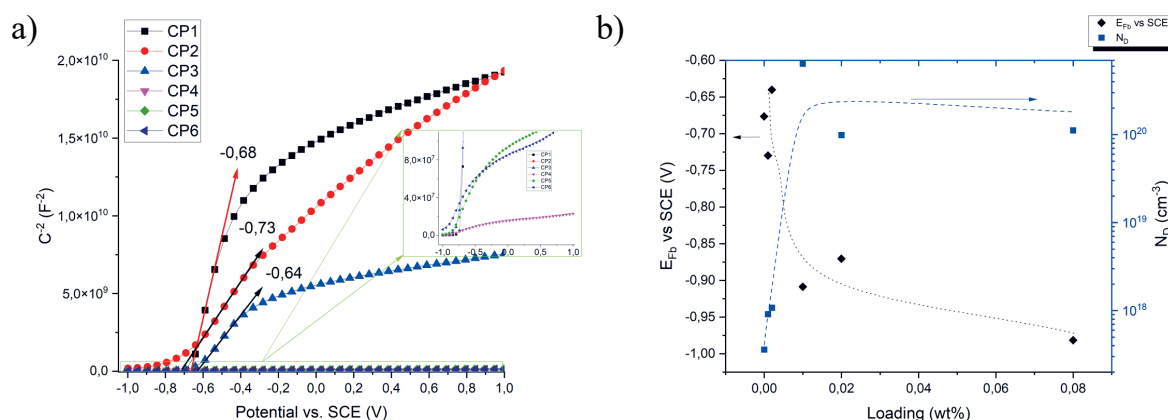
Organiskā elektrolītā anodētu paraugu, ar oglekļa piejaukumiem, absorbcijas malas novietojums ir redzams 35. tabulā, līdzīgi kā ar struktūras izmaiņām rutila fāzes palielināšanās novedīs pie sarkanās nobīdes. T.i. anatāza pāreja citā fāzē novedīs pie sarkanās nobīdes. CP sērijai paredzams, ka absorbcijas malas pārbīdīšanos, tas ir, zemāku E_{gap} vērtību. Savukārt NC gadījumā paredzam E_{gap} palielināšanos (anatāza pārsvara dēļ). Neskatoties uz sagaidāmo rezultātu iegūtās E_{gap} vērtības ir augstākas, neskatoties uz to tālākā izpētē OCP/PCR un fotokatalīzes izpētei tika lietots redzamās gaismas diapazons, t. i., Xe lampa ar redzamo spektru 21. attēlā.

Salīdzinot MS iegūtos rezultātus šajā paraugu sērijā redzams, ka mainās lādiņnesēju koncentrācija kā arī plakanzonas potenciāls. Pievienoto materiālu ietekmi uz PCR un ieslēgšanās potenciālu pievienojot CP. Palielinot CP piejaukumu PCR samazinās, bet ieslēgšanās potenciāls pārbīdās anodiskā virzienā.

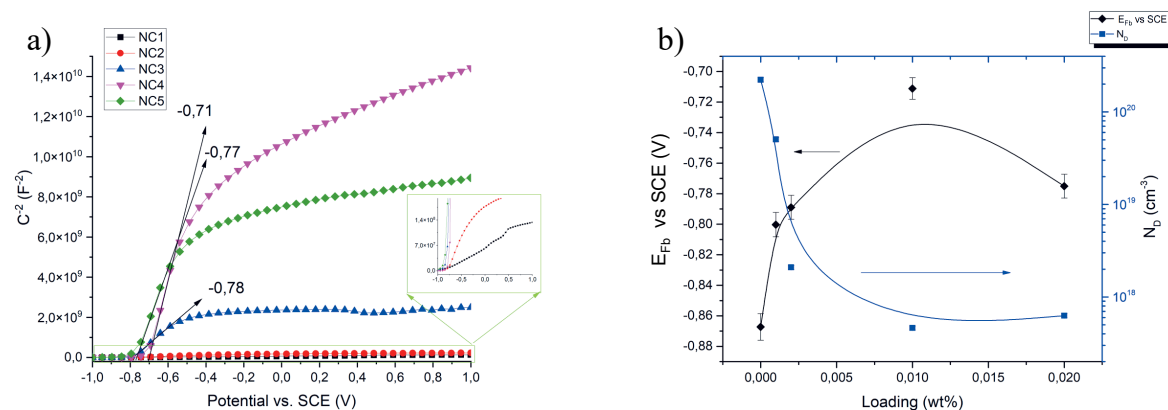
No 151. attēla a) un 151. b) redzams, ka CP pievienošana pārvieto E_{Fb} tālāk katodiskā virzienā, savukārt N_{D} pieaug līdz ar piejaukuma daudzuma palielināšanu, kas ir tieši sagaidāms rezultāts.

35. tabula. Oglekļa materiāla pievienošanas ietekme uz organiskā elektrolītā iegūtu NT E_{gap} . No Knoks et al. [112]

Paraugs	E_{gap} , eV	Paraugs	E_{gap} , eV
NC1	$3,52 \pm 0,04$	CP1	$3,79 \pm 0,03$
NC2	3,48	CP2	3,19
NC3	3,50	CP3	3,34
NC4	3,37	CP4	3,88
NC5	3,50	CP5	3,66
NC6	3,30	CP6	3,45



151. attēls. CP ietekme uz paraugu E_{Fb} un N_{D} . a) TiO_2 parauga MS metodē iegūta C^{-2} atlikta pret izvēlēto ārējo potenciālu atkarībā CP daudzuma; b) E_{Fb} un N_{D} izmaiņas atkarībā no CP daudzuma



152. attēls. TiO_2 parauga MS metodē iegūta C^{-2} atlikta pret izvēlēto ārējo potenciālu atkarībā no NC piejaukumu daudzuma. a) MS analīze atkarībā NC daudzuma; b) E_{Fb} un N_{D} izmaiņas atkarībā no pievienotā NC daudzuma

NC ievadišanas ietekmi uz NT pārklājuma E_{Fb} un N_{D} var redzēt 152. attēlā, kur a) parāda MS rezultātus un b) apkopo novērtētās vērtības. E_{Fb} pārbīdās anodiskā virzienā, savukārt N_{D} samazinās, kā tas ir redzams 152. attēlā b) zilo kvadrātu grafiks. Tātad NC pievienošana samazina N_{D} vērtības palielinot piejaukumu daudzumu, turpretim, CP pievienošanu to palielina. Kas norāda uz lielāku lādiņnesēju pieejamību.

CP palielinājumu, kas norādītu uz mazāku nepieciešamo virspotenciālu katalītisko procesu norisei. Palielinot NC daudzumu arī PCR un OCP vērtības palielinās. Ieslēgšanās potenciāls arī mainās atkarībā no piejaukumu daudzuma, NC gadījumā ieslēgšanās potenciāls pārbīdās katodiskā virzienā pretēji CP, kur E_{onset} pārbīdās anodiskā virzienā kā redzējām.

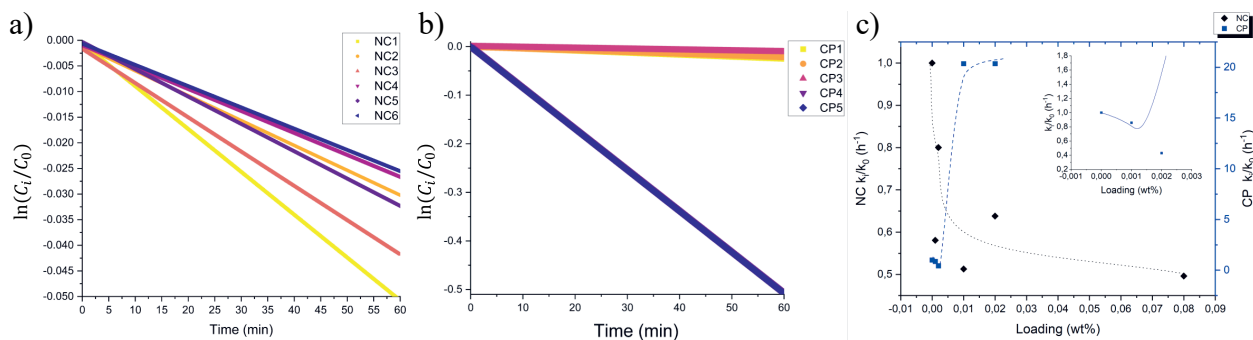
Aprakstīto vērtību apkopojums ir redzams 36. tabulā. Kas norāda uz NC piejaukumu negatīvu ietekmi fotokatālītisko īpašību kontekstā. Kā tas ir redzams no degradācijas koeficienta samazināšanās neskatoties uz PCR vērtību palielināšanos. Tātad kopējā NC piejaukumu ietekme tievas uz fotokatālītiskās aktivitātes efektivitātes samazināšanos salīdzinājumā ar tīru paraugu. Savukārt CP redzam gan E_{onset} , gan degradācijas koeficienta palielināšanos līdz ar CP piejaukumu daudzuma palielināšanos.

Degradācijas koeficients tika noteikts ar MB atkrāsošanās izmaiņām laikā. Iegūtā degradēšanas koeficienta izmaiņas salīdzinājumā ar tīru paraugu ir apskatāmas 153. attēlā. No k noteikšanas grafikiem, 153. attēlā a) un b), redzam, ka NC piejaukumi dod mazākas izmaiņas salīdzinājumā ar CP, kā tas ir redzams no līkņu slīpuma. Iegūtās vērtības ir attēlos 153. attēlā c), savukārt relatīvo izmaiņu pret tīru paraugu 153. attēlā d). Šie dati un grafiks d) publicēti Knoks et al. darba [112]. CP daļiņu pievienošana palielina fotokatālītisko aktivitāti kā redzams ar k_i/k_0 palielināšanos, no otras puses NC pievienošana samazina k vērtības, neskatoties uz novēroto PCR palielināšanos. Kas varētu liecināt par mazāku lādiņnesēju nokļūšanu līdz MB molekulām un lielāku rekombināciju.

Atceramies, ka arī ieslēgšanās potenciāls palielinās katodiskā virzienā, N_D samazinās un arī E_{Fb} pārbīdās katodiskā virzienā, tātad tiešām MB degradācijas gadījumā iesaistās mazāks ģenerēto lādiņnesēju daudzums. Ņemot izmaiņu PCR vērtībās būtu sagaidāms, ka MB degradācija seko līdzīgai tendencei. Bet tika novērots, ka CP pievienošana palielina fotokatālītisko aktivitāti, savukārt NC to samazina. CP sastāvā ir Pt un atceroties, ka CP piejaukumu gadījumā N_D palielinās, nodrošinot lielāku pieejamo lādiņnesēju daudzumu, kas var piedalīties MB sadalīšanā. Tai pat laikā PCR ir lādiņu daudzums, kas nokļūst līdz potenciostatam, turpretim, MB degradācijas gadījumā tas ir tieši uz virsmas notiekošs process. Abos gadījumos ceļš līdz “mērķim” ir krietni atšķirīgs. Mērījumu gadījumā ģenerētiem elektroniem ir vairāk rekombināciju iespējas salīdzinājumā ar MB degradāciju.

36. tabula. CP un NC piejaukumu ietekme uz paraugu parametriem. Tabulas dati ņemti no Knoks et al. darba [112]

Paraugs	PCR_i/PCR_0	$E_{\text{onset}}, V \text{ vs SCE}$	$k, \text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	Paraugs	PCR_i/PCR_0	$E_{\text{onset}}, V \text{ vs SCE}$	$k, \text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$
CP1	1	$-0,86 \pm 0,05$	$-4,16 \cdot 10^{-4}$	NC1	1	$-0,70 \pm 0,05$	$-8,36 \cdot 10^{-4}$
CP2	0,42	-1,00	$-3,57 \cdot 10^{-4}$	NC2	4,69	-0,80	$-4,86 \cdot 10^{-4}$
CP3	0,75	-0,81	$-1,79 \cdot 10^{-4}$	NC3	1,56	-0,85	$-6,69 \cdot 10^{-4}$
CP4	0,59	-0,61	$-8,46 \cdot 10^{-3}$	NC4	1,17	-0,92	$-4,29 \cdot 10^{-4}$
CP5	0,22	-0,69	$-8,46 \cdot 10^{-3}$	NC5	1,91	-0,87	$-5,34 \cdot 10^{-4}$
CP6	0,14	-0,57	$-8,82 \cdot 10^{-3}$	NC6	-	-	$-4,15 \cdot 10^{-4}$



153. attēls. TiO_2 paraugu fotokatalītiskās aktivitātes atkarība no NC un CP piejaukumu daudzuma. a) degradācijas koeficienta k atkarība no laika pie dažādām NC daudzuma; b) degradācijas koeficienta k atkarība no laika pie dažādām CP daudzuma; c) paraugu relatīvās vērtību izmaiņas pret tīru TiO_2 , zils kvadrāts CP, melns rombs NC. Dati un c) attēls ņemti no Knoks et al. [112]

No otras puses atcerēsimies, ka tika novērotas ievērojamas struktūras izmaiņas. Pievadot CP daļiņas palielinās brukīta un rutila daudzums. Neorganiskā elektrolītā tika iegūts līdzīgs rezultāts, brukīta klātbūtne palielināja fotokatalītisko aktivitāti, kas sakrīt arī ar organiskā elektrolītā iegūtu rezultātu. Līdz ar to varam secināt, ka oglekļa materiālu piejaukumu pievienošana ir sekmējusi fāžu maisījuma veidošanos, kas vēl vairāk palielina fotokatalītisko aktivitāti salīdzinājumā ar tīru anatāza vai rutila fāzi.

Papildus atcerēsimies, ka iegūto paraugu NT virsma CP gadījumā ir atvērta, vēl jo vairāk, ar šķietami vēl palielinātu virsmas laukumu dēļ papildus porainības palielinājuma. Savukārt NC gadījumā vērojamas saplēstas NT pārklājuma virsma, kas samazina ģenerēto lādiņnesēju daudzumu un palielina rekombinācijas daudzumu. Parauga efektīvais virsmas laukums ir ievērojams parametrs aktivitātes novērtēšanai. Neskatoties uz NC sekmētu anatāza daudzumu sintēzes laikā iegūtās morfoloģijas izmaiņas pārspēj katalītiskās aktivitātes ieguvumus. Papildus, CP daļiņu pievienošana un iegūtās strukturālās izmaiņas anodiskam pārklājumam ir unikāls rezultāts, literatūrā praktiski ir ļoti maz pētījumi par brukīta fāzes pārklājumiem tā sarežģītās sintēzes un stabilitātes dēļ. Darbā apskatītā piejaukumu ievadīšanas metode ļauj iegūt anodisku NT pārklājumu brukīta fāzē, kas paver jaunas iespējas fāzes fotokatalītisko īpašību izpētē.

CNP ietekme uz organiskā elektrolītā iegūtu anodisku TiO_2 NT pārklājumu – Apkopojums

Lai uzlabotu TiO_2 nanocauruļu fotokatalītisko aktivitāti ir izstrādātā unikāla nodaļiņu piejaukumu materiālu *in situ* ievadīšanas metode kompozītmateriālu pārklājumu iegūšanai. Šāda sintezētā pārklājuma fotokatalītiskās īpašības ir atkarīgas no piejaukumu materiāla veida un daudzuma. Atkarībā no piejaukumu materiāliem tika novērotas sekojošas izvēlēto salīdzinošo parametru izmaiņas:

1. Oglekļa piejaukumu pievadīšana izmaina OCP, PCR kā arī ieslēgšanās potenciālu, plakanzonas potenciālu un lādiņnesēju koncentrāciju.
 - a. Pievadot sintezētas NC daļiņas, novērojama OCP un PCR vērtību pieaugums palielinot piejaukumu daudzumu.
 - b. NC piejaukumu pievadīšana pārbīda ieslēgšanās potenciālu negatīvā virzienā, lai gan nobīde ir neliela, tas norāda uz potenciāli plašāku pielietojuma diapazonu.

- c. NC daļiņu pievienošana pārbīda arī plakanzonas potenciāla vērtību pozitīvā virzienā, kam vajadzētu sekmēt PCR, OCP un k vērtību palielinājumu, bet tas netiek novērots.
 - d. NC daļiņu pievienošana sekmē anatāza fāzes daudzumu paraugos.
 - e. Palielinot NC piejaukumu daudzumu nanocauruļu pārklājuma morfolģija mainās, tiek sekmēta cauruļu sabrukšana.
 - f. MB degradācijas koeficienta k vērtības samazinājums tiek attiecināms uz nepilnīgu un mazāk vienmērīgu NT virsmu t.i. bojātu cauruļu atliekas uz virsmas.
2. CP pievienošana izmaina paraugu salīdzinošo parametru vērtības
- a. CP pievienošana sekmē brukīta sastāvu paraugos, līdzīgi kā neorganiskā elektrolītā H sērijai.
 - b. OCP un PCR vērtības samazinās salīdzinājumā ar tīru paraugu, kas var saistīties ar palielinātu absorbcijas malas novietojumu.
 - c. Samazinās ieslēgšanās potenciāls, t. i., notiek pārbīde tuvāk 0 V vs. SCE
 - d. Palielinās N_D , kas norāda uz lielāku pieejamo lādiņnesēju daudzumu.
 - e. Palielina kopējās virsmas laukumu un NT virsmas vienmērīgums, t. i., tiek iegūtas gludu atvērtu cauruļu virsma.
 - f. Palielinās MB fotokatalītiskā sadalīšana, kas tiek attiecināms uz kvalitatīvas virsmas un brukīta fāzes palielināšanos paraugos.

Apkopojot izstrādātā kompozītmateriāla sintēzes metode tika validēta arī organiskā elektrolītā ar dažādu oglekļa materiālu *in situ* ievadīšanu. Tika novērots TiO_2 nanostrukturēta pārklājuma iegūšana atkarībā no piejaukumu materiāla un daudzuma. Tika novērotas izmaiņas kristāliskā struktūrā atkarībā no piejaukumu materiāla. Līdzīgi kā neorganiskā elektrolītā tika iegūts palielināts brukīta fāzes sastāvs, kas līdz šim nav novērots anodiskiem NT pārklājumiem pārskatītā literatūrā.

4. DALĪBA PROJEKTOS UN DARBA APROBĀCIJA

4.1. Projekti un programmas

Autors ir piedalījies dažādos zinātniskos projektos atšķirīgās lomās. Šīs lomas ir minētas pie konkrētā projekta. Darba izstrādes laikā Autors ir aktīvi piedalījies zinātnisko un industrijas projektu veidošanā un izpildē, ieskaitot 4) projekta uzrakstīšanu un iesniegšanu, konsorcijs veidošanu un eventuālu projekta zinātnisko un administratīvo vadīšanu. Zinātniskie projekti, kas attiecas uz šī promocijas darba izpildi un izpēti ir minēti tālāk, šis ir visu zinātnisko projektu uzskaitījums kuros Autors ir piedalījies apskatāmajā periodā.

- 1) Latvian Council of Science, project “Smart materials, photonics, technology and engineering ecosystem, project No. VPP-EM-FOTONIKA-2022/1-0001, loma pētnieks.
- 2) INNOvative catalyst and its regeneration for clean HYdrogen Production via methane Pyrolysis” (INNOHYPPY), 1.06.2023 – 30.04.2026, loma Pētnieks, galvenais izpildītājs.
- 3) NATO Industry Advisory Group (NIAG) SG 284 on Military Implications of Novel Materials and Manufacturing Technologies 2022, loma eksperts/konsultants.
- 4) Aluminum in circle economy – from waste through hydrogen energy to Alumina (AliCE-WHy), 1.05.21 – 30.04.2024, Projektu līdzfinansē Eiropas Ekonomikas zonas finanšu instruments 2014.–2021.gadam, loma Pētnieks un projekta valdītājs, <https://eegrants.lv/>
- 5) CO₂-based Electrosynthesis of ethylene oXIDE – CO₂EXIDE (2018–2021), European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 768789. SPIRE project, loma pētnieks.
- 6) Ar grafēna kvantu punktiem leģētu anodisko TiO₂ nanocaurulīšu iegūšana un izpēte fotokatalītiskai CO₂ reducēšanai (2018–2019), loma projekta vadītājs un izpildītājs.
- 7) Research of optical, electrical and gas sensing properties of nanocarbon based polymer nano-materials to be applied for harvesting and storage of renewable energy 2017, loma zinātniskais asistents.
- 8) Centre of Excellence in Advanced Material Research and Technology (CAMART²), (dalība kā pētnieks un industrijas komunikācijas un piesaistes speciālists) <https://www.camart2.eu/en/about/>
- 9) Nanostructured Nitrogenated Carbon Materials as Promoters in Energy Harvesting and Storage Technologies (2018 – 2021) NN-CARMA, FLPP, loma zinātniskais asistents.
- 10) Synthesis and studies on controlled porosity composite thin layers and systems for energy storage and conversion applications Nr.666/2014 (2014–2017), FLPP, loma Inženieris.
- 11) Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage MPNS COST Action MP1103 (2011–2015), loma Inženieris.
- 12) Multi-functional Materials and composites, photonicS and nanotechnology (IMIS2) (2014–2017), loma Inženieris.

4.2. Recenzētas publikācijas

1. Knoks A., Grinberga L., Kleperis J. „Novel Anodic TiO₂ Synthesis Method with Embedded Graphene Quantum Dots for Improved Photocatalytic Activity“, *Coatings*, 14(11), 1407, (2024), 10.3390/COATINGS14111407
2. Lesnicenoks, P.; Knoks, A.; Piskunov S.; Jekabsons L.; Kleperis J. “N-Graphene Sheet Stacks/ Cu Electrocatalyst for CO₂ Reduction to Ethylene”, *Electrochem*, 3(2), pp 229 – 238, (2022), 10.3390/electrochem3020015
3. A. Knoks, J. Kleperis, G. Bajars, L. Grinberga and O. Bogdanova “WO₃ as Additive for efficient photocatalyst binary system TiO₂/WO₃” *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 58(6), pp. 24–34, (2021), 10.2478/lpts-2021-0043
4. Olins R., Lesnicenoks P., Kleperis J., Knoks A., Lukosevics I. “Electrochemical exfoliation streamline method for synthesis of nitrogen doped graphene” *Chemija*, 32(1), pp. 9–16, (2021), 10.6001/CHEMIJA.V32I1.4396
5. Knoks A., Sika R., Olins R., Lesnicenoks P. “Investigation of carbon nanomaterial influence on photocatalytic properties of TiO₂” *Proceedings of the International Scientific Conference Engineering for Rural Developments*, 20, pp. 1804–1813, (2021), 10.22616/ERDev.2021.20.TF397
6. A. Knoks, P. Lesnicenoks, J. Kleperis, L. Grinberga, J. Hodakovska, J. Klavins, G. Cikvaidze and I. Lukosevics. “Electro-catalytic and photo-catalytic reformation of CO₂ reactions and efficiencies processes (Review).” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 503(1), (2018), 10.1088/1757-899X/503/1/012009
7. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga “Raman spectral identification of phase distribution in anodic titanium dioxide coating” *Special issue Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 66(4), pp. 422–429, (2017) ISSN 1736-7530 (electronic) ISSN 1736-6046 (print), 10.3176/proc.2017.4.19.

4.3. Recenzētas konferenču tēzes

8. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, “Peculiarities of TiO₂ nanotube optical properties” *Riga Technical University 57 International Scientific Conference “Materials Science and Applied Chemistry (2016) October “; Book of abstracts.*

4.4. Cita veida publikācijas saistītas ar darba tematiku

9. A. Knoks, L. Grinberga, J. Kleperis, I. Liepiņa, G. Bajārs, Nanostructured TiO₂-based materials with photocatalytic properties / Nanostrukturēti TiO₂ materiāli un kompozīti ar fotokatalītiskām īpašībām. Chapter 6 in the Book “*Nanostructured Composite Materials for Energy Storage and Conversion*”, Latvijas Universitāte, Rīga, pp. 124–138, (2019) ISBN 978-9934-18-411-6

10. Enerģija un Pasaule “Saules gaismas enerģija īpašu materiālu klātbūtnē mazina antropogēno gaisa piesārņojumu” Aprīlis – Maijs (2018) Nr. 2/109, ISSN 1407-5911
11. Lisovski, O., Piskunov, S., Bocharov, D., (...), Knoks A. “CO₂ and CH₂ Adsorption on Copper-Decorated Graphene: Predictions from First Principle Calculations” *Crystals*, 12(2), 194; (2022) <https://doi.org/10.3390/cryst12020194>.
12. Su Y., Xue H., Fu Y., Chen S., Li Z., Li L., Knoks A., Bogdanova O., Lesničenoks P., Palmbahs R., Laurila M.M., Mäntysalo M., Hammar M., Hallén A., Nordell N., Li J. “Monolithic Fabrication of Metal-Free On-Paper Self-Charging Power Systems” *Advanced Functional Materials*, 34(24), 2313506, (2024) 10.1002/adfm.202313506 .
13. Palmbahs, R.; Lesnicenoks, P.; Knoks, A.; Vitola, V.; Kleperis, J. Synthesis Method Comparison of N-Doped Carbons for Electrochemical Energy Storage.(2024) *ChemEngineering*, 8(4), 80. <https://doi.org/10.3390/chemengineering8040080>.

4.5. Dalība zinātniskās konferencēs

1. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga. Graphene-based quantum dots as promoters of the photocatalytic activity of anodic nanostructured TiO₂ nanotube layer, E-EMRS 2023 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 18.–21.09.2023., I 55_739
2. R. Olins, P. Lesnicenoks, J. Kleperis, A. Knoks, I. Lukosevics, Synthesis of N-doped graphene and its applications in electronics, 37. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 23.–25.02.2021, P24
3. J. Kleperis, Ingars Lukosevics, Sergejs Piskunovs, P. Lesnicenoks, Ainārs Knoks, Laimonis Jekabsons, Electrochemical deposition of copper catalyst for CO₂ reduction to ethylene, 36. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 11.–13.02.2020, P38
4. A. Knoks, J. Kleperis, P. Lesnicenoks, G. Kucinskis, L. Grinberga, Annealing atmosphere influence on photophysical properties of TiO₂/GQD system, 36. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 11.–13.02.2020, P78
5. A. Knoks, G. Chikvaidze, S. Piskunov, G. Vaivars, J. Kleperis, P. Lesnicenoks, I. Lukosevics, ATF-FTIR use as theoretical reaction mechanism verification method in determination of CO₂ electrochemical reformation products, 36. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 11.–13.02.2020, P79
6. A. Knoks, S. Piskunov G. Chikvaidze, J. Kleperis, R. Kalendarjovs, P. Lesnicenoks, I. Lukosevics, L. Jekabsons, G. Vaivars, L. Grinberga, Theoretical calculation and spectroscopic measurements of electrocatalytic Cu and Cu/C thin films for CO₂ reduction, Functional Materials and Nanotechnologies, Online FM&NT2020, Vilnius, Lithuania, 23.–16.11.2020, P3_26
7. R. Olins, P. Lesnicenoks, J. Kleperis, A. Knoks, I. Lukosevics, Electrochemical exfoliation – streamline method for synthesis of nitrogen doped graphene, Online FM&NT2020, Vilnius, Lithuania, 23.–16.11.2020, P1_14

8. P. Lesnicenoks, A. Knoks, I. Lukosevics, R. Olins, K. E. Krikis, A. Berzina, L. Grinberga, J. Kleperis, Electrochemical CO₂ conversion: a method of electrode formation and its composition impact on products, Online FM&NT2020, Vilnius, Lithuania, 23.–16.11.2020, P1_18
9. A. Knoks, P. Lesnicenoks, I. Lukosevics, Investigation of Anodic TiO₂ in situ doping with graphene nanoparticles on photocatalytic activity, 35. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 20.–22.02.2019, P.67
10. J. Kleperis, G. Cikvaidze, A. Knoks, L. Jekabsons, P. Lesnicenoks, A. Volkovs, M. Vanags, Development of Methodology for the Spectroscopic Detection of CO₂ electrocatalytic Reformation products, 35. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 20.–22.02.2019, P.20
11. J. Hodakovska, I. Lukosevics, P. Lesnicenoks, A. Knoks, Peculiarities of Producing Graphene/ Polymer ink, 35. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 20.–22.02.2019, P.48
12. P. Lesnicenoks, A. Knoks, I. Lukosevics, K. Kaprans, L. Grinberga, L. Jekabsons, J. Kleperis, Nitrogen Doped Graphene: Conductivity and Gas sensor Properties, 35. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 20.–22.02.2019, P.59
13. P. Lesnicenoks, A. Knoks, I. Lukosevics, K. Kaprans, L. Grinberga, L. Jekabsons, J. Kleperis, Gas Diffusion Electrodes in Electrochemical cells Application Characterization, 35. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 20.–22.02.2019, P.60
14. I. Lukosevics, A. Knoks, P. Lesnicenoks, J. Kleperis, Electrochemical Precipitation of Copper on Carbon Based gas Diffusion Electrodes, 35. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 20.–22.02.2019, P.64
15. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, P. Lesnicenoks, I. Lukosevics, Influence of TiO₂ in situ doping with graphene nanoparticles on electrochemical properties, Advanced Materials and Nanotechnologies, Palanga, Lithuania, 19–23.08, 2019, P.114
16. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, P. Lesnicenoks, Julija Hodakovska, M. Vanags, Electrocatalytic CO₂ Reduction into Useful Fuel: Investigation of Electrode Material, 34. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 20.–22.02.2018, P.37
17. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, Heat Treatment influence on Photocatalytic properties of Anodic Titania, 34. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 20.–22.02.2018, P.73
18. A. Maiželis, A. Knoks, J. Kleperis, Investigation of Cobalt Ferrite as Anode material for Artificial photosynthesis, 34. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 20.–22.02.2018, P.74
19. A. Knoks, J. Kleperis, P. Lesnicenoks, I. Lukosevics, J. Hodakovska, L. Grinberga, G. Cikvaidze, J. Klavins, Photo-catalytic and Electro-catalytic CO₂ Reformation – Reactions and Efficiencies in Separate and Combined Processes (Review), 12th international Scientific Conference on Functional Materials and Nanotechnologies 2018, 2.–5.10.2018., Riga, Latvia, PO-22
20. P. Lesnicenoks, I. Lukosevics, L. Grinberga, A. Volkovs, V. Nemcevs, M. Vanags, A. Knoks, A. Dorondo, A. Berzina, J. Kleperis, Frequency modulations in electrochemical exfoliation of FLG material from recycled graphite, 12th international Scientific Conference on Functional Materials and Nanotechnologies 2018, 2.–5.10.2018., Riga, Latvia, PO-90

21. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, P. Lesnicenoks, J. Hodakovska, G. Cikvaidze, M. Vanags, A. Volkovs, Spectroscopic investigation of Metal catalyst influence on ElectroCatalytic CO₂ reduction – streamline investigation, E-EMRS 2018 Spring Meeting, Strasbourg, France, 18.–22.06.2018, T P2.8
22. A. Gudins, L. Daugavietis, M. Zubkins, A. Knoks, M. Vanags, R. Ignatans, J. Kleperis, Growth and Photoconductivity Measurements of The ZnO/TiO₂ heterostructure, 33. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 22.–24.02.2017, P.42
23. A. Knoks, I. Grauduma, L. Grinberga, J. Kleperis, Reduction of Carbon Dioxide and role of Titanium Dioxide in it, 33. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 22.–24.02.2017, P.45
24. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, Raman Spectral identification of Phase Distribution in Anodic Titanium Dioxide Coating, Functional Materials and Nanotechnologies FM&NT2015, Tartu, Estonia, 24.–17.04.2017. P.26
25. A. Knoks, J. Kleperis, M. Vanags, L. Grinberga, Transition Metal Oxide Heterostructures with Photo-Catalytic Activity, COST-to-BE Fall Meeting 2017, Riga, Latvia 11.–13.09.2017, WG2-6, P.80
26. I. Grauduma, A. Knoks, J. Kleperis, Nanostructures Titania for Reduction of Carbon Dioxide, 32. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 17.–19.02.2016. P.62
27. E. Laivina, K. Gauja, J. Kleperis, M. Zubkins, A. Knoks, Physical and Photoelectric properties of Magnetron Sputtered Titanium Dioxide, 32. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 17.–19.02.2016. P.63
28. J. Kleperis, L. Grinberga, J. Hodakovska, M. Vanags, Janis Klavins, P. Lesnicenoks, A. Knoks, Research Directions 2016–2024 of Hydrogen Energy Materials Laboratory, 32. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 17.–19.02.2016. P.84
29. A. Knoks, L. Grinberga, J. Kleperis, Allotropic Modification, Crystallinity and Photoactivity of Titanium Dioxide, 32. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 17.–19.02.2016. P.87
30. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, Influence of TiO₂ Nanotube Array Synthesis Parameters on Photo-Activity, Advanced Materials and nanotechnologies 2015, Palanga, Lithuania, 27.–31.08.2016, P.112
31. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, Peculiarities of TiO₂ nanotube optical properties, Riga Technical University 57th International conference MSAC 2016, 21st 10.2016, Riga, Latvia, P
32. A. Knoks, A. Solovjovs, A. Volkovs, M. Vanags, V. Nemcevs and J. Kleperis, Research of Direct Methods to Reduce Air Pollution in Street Canyons – the Case of Kr.Valdemara Street in Riga, Tartu, Estonia, 9.–12.10.2016, P.
33. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, Features of Anodized TiO₂ Nanotube growth process, 31. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 24.–26.02.2015. P.30
34. Rihards Vaivods, Kārlis Lācis, A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, Synthesis of TiO₂ Nanostructures for Water Purification, 31. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 24.–26.02.2015. P.73
35. A. Knoks, L. Grinberga, J. Kleperis, Structural, optical and photo-electrochemical research of anodised TiO₂ nanotube arrays, Functional Materials and Nanotechnologies FM&NT2015, Vilnius, Lithuania, 5.–8.10.2015. P.135

36. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, Anodization pre-treatment influence on grows facilities of TiO₂ nanotube arrays, EuroNanoForum 2015, Riga, Latvia, 10.–12.06.2015.
37. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga, Photoactivity of Anodized TiO₂ Nanostructures, Advanced Materials and Nanotechnologies 2015, Palanga, Lithuania, 27.–31.08.2015, P.28
38. A. Knoks, L. Kuhta, M. Milberga, L. Grinberga, J. Kleperis, The features of self-assembling TiO₂ nanostructures growth – methodology and results, 30. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 19.–21.02.2014., P.74
39. A. Knoks, J. Kleperis, L. Grinberga Photophysical Properties of Metal Oxide multilayer films, 30. Annual ISSP Conference, Riga, Latvia, 19.–21.02.2014. P.19
40. A Knoks, J Kleperis and L Grinberga, Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes, Functional Materials and Nanotechnologies RCBJSF and FM&NT2014, Riga, Latvia, 29.09.–02.10.2014. P.
41. A. Knoks, J. Kleperis, Growth of TiO₂ Nanotubes by Electrochemical Anodization, Advanced Materials and nanotechnologies 2014, Palanga, Lithuania, 27.–31.08.2014, P.24

5. PATEICĪBAS

Personīgas pateicības

Vēlos pateikties LU Cietvielu fizikas institūtam par iespēju izstrādāt šo darbu nodrošinot akadēmisko brīvību un sniedzot iespēju to realizēt. Kā arī paldies kolēģiem no CFI un RTU TFI par sarunām, palīdzību, skaidrības ieviešanu, apmācīšanu un cita veida palīdzību tehniski iekārtu un metožu izmantošanā un kopējā izglītībā un profesionalitātes uzlabošanā, kas ļāvis iegūt šo rezultātu.

Paldies studentiem, kuriem esmu vadījis darbus, par viņu uzcītību un palīdzību gatavojot materiālus aprobācijai.

Vēlos izteikt vislielāko pateicību darba vadītājam Jānim Kleperim par lielo pacietību, akadēmisko brīvību, vadību un nepārtrauktu atbalstu šī darba tapšanā un manā audzināšanā.

Un vislielāko pateicību vēlos teikt savai ģimenei par iedvesmu un atbalstu.

Pateicības Projektam un finansējumam

Daļas no šī darba pētījumiem ir finansētas no sekojošiem projektiem.

Pateicība Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Jauno zinātnieku un Studentu projektam Nr. SJZ/2018/9.

Pateicība Eiropas Savienības Horizon 2020 pētniecības un inovāciju programmas grantam Nr (projekts CO2EXIDE).

Pateicība Latvijas Zinātnes Padomes projektam LZP FLPP No. LZP-2018/1-0194.

Darbs izstrādāts Eiropas Sociālā fonda “Rīgas Tehniskās universitātes akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās” Nr. 8.2.2.0/18/A/017 ietvaros.

Daļa šī darba pētījuma tika atbalstīta Latvijas Zinātnes Padomes projekta Smart materials, photonics, technology and engineering ecosystem Nr. VPP-EM-FOTONIKA-2022/1-0001 līdzekļiem.

6. IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] Kumar, R., Rashid, J., & Barakat, M. A. Zero valent Ag deposited TiO₂ for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation *Colloids and Interface Science Communications* (2015), 5, 1–4.
- [2] Bhowmick, G. D., Noori, M. T., Das, I., Neethu, B., Ghangrekar, M. M., & Mitra, A. Bismuth doped TiO₂ as an excellent photocathode catalyst to enhance the performance of microbial fuel cell *International Journal of Hydrogen Energy* (2018), 43(15), 7501–7510.
- [3] Paulose, M., Mor, G. K., Varghese, O. K., Shankar, K., & Grimes, C. A. Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2006), 178(1), 8–15.
- [4] Shaislamov, U., Kim, H., Yang, J. M., & Yang, B. L. CuO/ZnO/TiO₂ photocathodes for a self-sustaining photocell: Efficient solar energy conversion without external bias and under visible light *International Journal of Hydrogen Energy* (2020), 45(11), 6148–6158.
- [5] Madej, E., La Mantia, F., Mei, B., Klink, S., Muhler, M., Schuhmann, W., & Ventosa, E. Reliable benchmark material for anatase TiO₂ in Li-ion batteries: On the role of dehydration of commercial TiO₂ *Journal of Power Sources* (2014), 266, 155–161.
- [6] Dumitru, A., & Scott, K. Anode Materials for Microbial Fuel Cells In *Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications* (2016) (pp. 117–152). Elsevier Inc.
- [7] Ying, X., Shen, D., Wang, M., Feng, H., Gu, Y., & Chen, W. Titanium dioxide thin film-modified stainless steel mesh for enhanced current-generation in microbial fuel cells *Chemical Engineering Journal* (2018), 333, 260–267.
- [8] Anandgaonker, P., Kulkarni, G., Gaikwad, S., & Rajbhoj, A. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by electrochemical method and their antibacterial application *Arabian Journal of Chemistry* (2015).
- [9] Yilmaz, O., Ebeoglugil, M. F., Dalmis, R., & Dikici, T. Effect of anodizing time on the structural color and photocatalytic properties of the TiO₂ films formed by electrochemical method *Materials Science in Semiconductor Processing* (2023), 167, 107768.
- [10] Paul, B. K., & Moulik, S. P. Microemulsions: An overview *Journal of Dispersion Science and Technology* (1997, June).
- [11] Su, C.-Y., Tang, H.-Z., Zhu, G.-D., Li, C.-C., & Lin, C.-K. The optical properties and sunscreen application of spherical h-BN-TiO₂/mica composite powder *Ceramics International* (2014), 40(3), 4691–4696.
- [12] Xie, S., Zhang, Q., Liu, G., & Wang, Y. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures *Chemical Communications* (2016), 52(1), 35–59.
- [13] Hasan, H., Hasan, M., Nahar, S., Kadhun, A., & Zain, M. Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water: A Review *Materials* (2017), 10(6), 629.
- [14] Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO₂ films *Scientific Reports* (2015), 4(1), 4043.
- [15] Zhang, Jinfeng, Zhou, P., Liu, J., & Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂ *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014), 16(38), 20382–20386.
- [16] Zerjav, G., Zizek, K., Zavasnik, J., & Pintar, A. Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2022), 10(3), 107722.
- [17] Tahir, B., Tahir, M., & Amin, N. S. Gold-indium modified TiO₂ nanocatalysts for photocatalytic CO₂ reduction with H₂ as reductant in a monolith photoreactor *Applied Surface Science* (2015), 338, 1–14.

- [18] Guler, M. O., Cevher, O., Cetinkaya, T., Tocoglu, U., & Akbulut, H. High capacity TiO₂ anode materials for Li-ion batteries *Energy Conversion and Management* (2013), 72, 111–116.
- [19] Oja, I., Mere, A., Krunks, M., Solterbeck, C.–H., & Es-Souni, M. Properties of TiO₂ Films Prepared by the Spray Pyrolysis Method *Solid State Phenomena* (2004), 99, 259–264.
- [20] Zimbone, M., Cacciato, G., Buccheri, M. A., Sanz, R., Piluso, N., Reitano, R., ... Privitera, V. Photocatalytical activity of amorphous hydrogenated TiO₂ obtained by pulsed laser ablation in liquid *Materials Science in Semiconductor Processing* (2016), 42, 28–31.
- [21] Sharma, S., Verma, A., Chaudhary, P., Singh, A., Ravi Kant Tripathi, M. G., & Yadav, B. C. Structural and photodetection studies of hydrothermally grown anatase TiO₂ nanomaterial In *Materials Today: Proceedings* (2023) (Vol. 73, pp. 255–262). Elsevier.
- [22] Sayes, C. M., Wahi, R., Kurian, P. A., Liu, Y., West, J. L., Ausman, K. D., ... Colvin, V. L. Correlating nanoscale titania structure with toxicity: A cytotoxicity and inflammatory response study with human dermal fibroblasts and human lung epithelial cells *Toxicological Sciences* (2006), 92(1), 174–185.
- [23] Shi, H., Magaye, R., Castranova, V., & Zhao, J. Titanium dioxide nanoparticles: A review of current toxicological data *Particle and Fibre Toxicology* (2013), 10(1), 15.
- [24] Khan, Z., Shahwar, D., Yunus Ansari, M. K., & Chandel, R. Toxicity assessment of anatase (TiO₂) nanoparticles: A pilot study on stress response alterations and DNA damage studies in *Lens culinaris Medik Heliyon* (2019), 5(7), e02069.
- [25] Macák, J. M., Tsuchiya, H., & Schmuki, P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium *Angewandte Chemie – International Edition* (2005), 44(14), 2100–2102.
- [26] Lee, K., Mazare, A., & Schmuki, P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes *Chemical Reviews* (2014), 114(19), 9385–9454.
- [27] Roy, P., Berger, S., Schmuki, P., & Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications *Angew. Chem. Int. Ed* (2011), 50(13), 2904–2939.
- [28] Padiyan, D. P., & Raja, D. H. Synthesis of Various Generations Titania Nanotube Arrays by Electrochemical Anodization for H₂ Production *Energy Procedia* (2012), 22, 88–100.
- [29] David, T. M., Dev, P. R., Wilson, P., Sagayaraj, P., & Mathews, T. A critical review on the variations in anodization parameters toward microstructural formation of TiO₂ nanotubes *Electrochemical Science Advances* (2022, August 1). John Wiley & Sons, Ltd.
- [30] Mor, Gopal K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., & Grimes, C. a. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2006), 90(14), 2011–2075.
- [31] Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., & Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (2007), 11(1–2), 3–18.
- [32] Mor, G.K., Varghese, O. K., Paulose, M., Mukherjee, N., & Grimes, C. A. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes *Journal of Materials Research* (2003), 18(11), 2588–2593.
- [33] Regonini, Domenico *Anodised TiO₂ Nanotubes : Synthesis , Growth Mechanism and Thermal Stability* (2008). University of Bath.
- [34] Cummings, F. R., Le Roux, L. J., Mathe, M. K., & Knoesen, D. Structure induced optical properties of anodized TiO₂ nanotubes *Materials Chemistry and Physics* (2010), 124(1), 234–242.
- [35] Grimes, C. A., & Mor, G. K. *TiO₂ Nanotube Arrays* (2009). Boston, MA: Springer US.
- [36] Li, Y., Ma, Q., Han, J., Ji, L., Wang, J., Chen, J., & Wang, Y. Controllable preparation, growth mechanism and the properties research of TiO₂ nanotube arrays *Applied Surface Science* (2014), 297, 103–108.
- [37] Regonini, D., Groff, A., Sorarù, G. D., & Clemens, F. J. Photoelectrochemical study of anodized TiO₂ Nanotubes prepared using low and high H₂O contents *Electrochimica Acta* (2015), 186, 101–111.
- [38] Bauer, S., Kleber, S., & Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes *Electrochemistry Communications* (2006), 8(8), 1321–1325.

- [39] Mollavali, M., Falamaki, C., & Rohani, S. Preparation of multiple-doped TiO₂ nanotube arrays with nitrogen, carbon and nickel with enhanced visible light photoelectrochemical activity via single-step anodization *International Journal of Hydrogen Energy* (2015), 40(36), 12239–12252.
- [40] Gaikwad, P. N., Wandre, T. M., Garadkar, K. M., Hankare, P. P., Jagannath, & Sasikala, R. Improvement of photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ nanocomposite by the anionically substituted N and S *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2016), 506, 804–811.
- [41] Sellers, M. C. K., & Seebauer, E. G. Measurement method for carrier concentration in TiO₂ via the Mott-Schottky approach *Thin Solid Films* (2011), 519(7), 2103–2110.
- [42] He, Z., Xiao, J., Xia, F., Kajiyoshi, K., Samart, C., & Zhang, H. Enhanced solar water-splitting performance of TiO₂ nanotube arrays by annealing and quenching *Applied Surface Science* (2014), 313, 633–639.
- [43] Casu, A., Lamberti, A., Stassi, S., & Falqui, A. Crystallization of TiO₂ nanotubes by in situ heating TEM *Nanomaterials* (2018), 8(1).
- [44] Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L., & Stolarczyk, J. K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors *Angewandte Chemie – International Edition* (2013, July 15). Wiley-Blackwell.
- [45] Edelmannová, M., Lin, K. Y., Wu, J. C. S., Troppová, I., Čapek, L., & Kočí, K. Photocatalytic hydrogenation and reduction of CO₂ over CuO/ TiO₂ photocatalysts *Applied Surface Science* (2018), 454(March), 313–318.
- [46] Macak, Jan M, Zlamal, M., Krysa, J., & Schmuki, P. Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* (2007), 3(2), 300–4.
- [47] Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania *Applied Catalysis B: Environmental* (2002), 39(1), 75–90.
- [48] Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water *Applied Catalysis B: Environmental* (2001), 31(2), 145–157.
- [49] Yang, J., Liao, W., Liu, Y., Murugananthan, M., & Zhang, Y. Degradation of Rhodamine B using a Visible-light driven Photocatalytic Fuel Cell *Electrochimica Acta* (2014), 144, 7–15.
- [50] Wang, Jianan, Yang, G., Lyu, W., & Yan, W. Thorny TiO₂ nanofibers: Synthesis, enhanced photocatalytic activity and supercapacitance *Journal of Alloys and Compounds* (2016), 659, 138–145.
- [51] Gissler, W., Lensi, P. L., & Pizzini, S. Electrochemical investigation of an illuminated TiO₂-electrode *Journal of Applied Electrochemistry* (1976), 6(1), 9–13.
- [52] Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena *Surface Science Reports* (2008), 63(12), 515–582.
- [53] Peiró, A. M., Colombo, C., Doyle, G., Nelson, J., Mills, A., & Durrant, J. R. Photochemical Reduction of Oxygen Adsorbed to Nanocrystalline TiO₂ Films: A Transient Absorption and Oxygen Scavenging Study of Different TiO₂ Preparations *The Journal of Physical Chemistry B* (2006), 110(46), 23255–23263.
- [54] Toshitada, Y., Ryuzi, K., Akihiro, F., Yoshiaki, T., Miki, M., Kohjiro, H., ... Tachiya, M. Identification of Reactive Species in Photoexcited Nanocrystalline TiO₂ Films by Wide-Wavelength-Range (400–2500 nm) Transient Absorption Spectroscopy *J. Phys. Chem. B* (2004), 108(12), 3817–3823.
- [55] Akira Yamakata, Taka-aki Ishibashi, * and, & Onishi, H. Water- and Oxygen-Induced Decay Kinetics of Photogenerated Electrons in TiO₂ and Pt/TiO₂: A Time-Resolved Infrared Absorption Study *J. Phys. Chem. B* (2001), 105(30), 7258–7262.
- [56] Tamaki, Y., Furube, A., Murai, M., Hara, K., Katoh, R., Tachiya, M., ... Tachiya, M. Dynamics of efficient electron–hole separation in TiO₂ nanoparticles revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy under the weak-excitation condition *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2007), 9(12), 1453–1460.

- [57] Yoshiaki, T., Akihiro, F., Miki, M., Kohjiro, H., Ryuzi, K., & Tachiya, M. Direct Observation of Reactive Trapped Holes in TiO₂ Undergoing Photocatalytic Oxidation of Adsorbed Alcohols: Evaluation of the Reaction Rates and Yields *J. Am. Chem. Soc* (2006), 128(2), 416–417.
- [58] Iwata, K. †, Takaya, T. ‡, Hiro-o Hamaguchi, ‡, Yamakata, A. §, Ishibashi, T. §, Onishi, H., & Kuroda, H. Carrier Dynamics in TiO₂ and Pt/TiO₂ Powders Observed by Femtosecond Time-Resolved Near-Infrared Spectroscopy at a Spectral Region of 0.9–1.5 μm with the Direct Absorption Method *J. Phys. Chem. B* (2004), 108(2), 20233–20239.
- [59] Lettieri, S., Pavone, M., Fioravanti, A., Amato, L. S., & Maddalena, P. Charge carrier processes and optical properties in TiO₂ and TiO₂-based heterojunction photocatalysts: A review *Materials* (2021), 14(7).
- [60] Schottky, W. Zur Halbleiterttheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter *Zeitschrift Fur Physik* (1939), 113(5–6), 367–414.
- [61] Mott, N. F. The theory of crystal rectifiers *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (1939), 171(944), 27–38.
- [62] Pirsäheb, M., Asadi, A., Sillanpää, M., & Farhadian, N. Application of carbon quantum dots to increase the activity of conventional photocatalysts: A systematic review *Journal of Molecular Liquids* (2018), 271, 857–871.
- [63] Pichat, P. *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications* (2013). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [64] Liu, W., Ni, J., & Yin, X. Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(III) with TiO₂ and titanate nanotubes. *Water Research* (2014), 53, 12–25.
- [65] Liu, Y., Tian, L., Tan, X., Li, X., & Chen, X. Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials *Science Bulletin* (2017), 62(6), 431–441.
- [66] Gnaser, H., Huber, B., & Ziegler, C. Nanocrystalline TiO₂ for Photocatalysis In H. S. Nalwa (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (2004) (Vol. 6, pp. 506–535). American Scientific Publisher.
- [67] Yi, H., Huang, D., Qin, L., Zeng, G., Lai, C., Cheng, M., ... Guo, X. Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production *Applied Catalysis B: Environmental* (2018, December 30). Elsevier.
- [68] Zubair, M., Razzaq, A., Grimes, C. A., & In, S. Il Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)-ZnO: A noble metal-free hybrid Z-scheme photocatalyst for enhanced solar-spectrum photocatalytic conversion of CO₂ to CH₄ *Journal of CO₂ Utilization* (2017), 20(March), 301–311.
- [69] Zeng, Z., Chen, S., Tan, T. T. Y., & Xiao, F. X. Graphene quantum dots (GQDs) and its derivatives for multifarious photocatalysis and photoelectrocatalysis *Catalysis Today* (2018), 315(September 2017), 171–183.
- [70] Yu, L., Wang, Z., Shi, L., Yuan, S., Zhao, Y., Fang, J., & Deng, W. Photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles incorporated TiO₂ nanotube arrays *Applied Catalysis B: Environmental* (2012), 113–114, 318–325.
- [71] Yuferov, Y. V., Popov, I. D., Zykov, F. M., Suntsov, A. Y., Baklanova, I. V., Chukin, A. V., ... Zhidkov, I. S. Study of the influence of anodizing parameters on the photocatalytic activity of preferred oriented TiO₂ nanotubes self-doped by carbon *Applied Surface Science* (2022), 573, 151366.
- [72] Yan, H., Wang, X., Yao, M., & Yao, X. Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂ *Progress in Natural Science: Materials International* (2013), 23(4), 402–407.
- [73] Zaleska, A. Doped-TiO₂: A Review *Recent Patents on Engineering* (2008), 2(3), 157–164.

- [74] González-Borrero, P. P., Sato, F., Medina, A. N., Baesso, M. L., Bento, A. C., Baldissera, G., ... Ferreira Da Silva, A. Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film *Applied Physics Letters* (2010), 96(6), 4–6.
- [75] Lee, W. H., Lai, C. W., & Abd Hamid, S. B. In Situ anodization of WO₃-decorated TiO₂ nanotube arrays for efficient mercury removal *Materials* (2015), 8(9), 5702–5714.
- [76] Regan, K. P., Koenigsmann, C., Sheehan, S. W., Konezny, S. J., & Schmuttenmaer, C. a. Size-Dependent Ultrafast Charge Carrier Dynamics of WO₃ for Photoelectrochemical Cells *The Journal of Physical Chemistry C* (2016), acs.jpcc.6b04390.
- [77] Pan, L., Zhang, J., Jia, X., Ma, Y.-H., Zhang, X., Wang, L., & Zou, J.-J. Highly efficient Z-scheme WO_{3-x} quantum dots/TiO₂ for photocatalytic hydrogen generation *Chinese Journal of Catalysis* (2017), 38(2), 253–259.
- [78] Xu, T., Wang, Y., Zhou, X., Zheng, X., Xu, Q., Chen, Z., ... Yan, B. Fabrication and assembly of two-dimensional TiO₂/WO₃·H₂O heterostructures with type II band alignment for enhanced photocatalytic performance *Applied Surface Science* (2017), 403, 564–571.
- [79] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis *Chemical Reviews* (1995), 95(1), 69–96.
- [80] Sajjad, A. K. L., Shamaila, S., Tian, B., Chen, F., & Zhang, J. One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity *Applied Catalysis B: Environmental* (2009), 91(1–2), 397–405.
- [81] Singh, S. A., & Madras, G. Photocatalytic degradation with combustion synthesized WO₃ and WO₃TiO₂ mixed oxides under UV and visible light *Separation and Purification Technology* (2013), 105, 79–89.
- [82] Huang, B. R., Lin, T. C., & Liu, Y. M. WO₃/TiO₂ core-shell nanostructure for high performance energy-saving smart windows *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2015), 133, 32–38.
- [83] Hunge, Yuvaraj M. Sunlight assisted photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid using stratified WO₃/TiO₂ thin films *Ceramics International* (2017), 43(13), 10089–10096.
- [84] Hunge, Y.M., Mahadik, M. A., Moholkar, A. V., & Bhosale, C. H. Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid using WO₃ and stratified WO₃/TiO₂ photocatalysts under sunlight illumination *Ultrasonics Sonochemistry* (2017), 35, 233–242.
- [85] Pan, D., Zhang, J., Li, Z., & Wu, M. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots *Advanced Materials* (2010), 22(6), 734–738.
- [86] Li, K., An, X., Park, K. H., Khraisheh, M., & Tang, J. A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors *Catalysis Today* (2014), 224, 3–12.
- [87] Park, H., Park, Y., Kim, W., & Choi, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (2013), 15, 1–20.
- [88] Jin, Z., Owour, P., Lei, S., & Ge, L. Graphene, graphene quantum dots and their applications in optoelectronics *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (2015), 20(5–6), 439–453.
- [89] Lin, L. Y., Nie, Y., Kavadiya, S., Soundappan, T., & Biswas, P. N-doped reduced graphene oxide promoted nano TiO₂ as a bifunctional adsorbent/photocatalyst for CO₂ photoreduction: Effect of N species *Chemical Engineering Journal* (2017), 316, 449–460.
- [90] Gupta, S., Smith, T., Banaszak, A., & Boeckl, J. Graphene Quantum Dots Electrochemistry and Sensitive Electrocatalytic Glucose Sensor Development *Nanomaterials* (2017), 7(10), 301.
- [91] Liu, Q., Guo, B., Rao, Z., Zhang, B., & Gong, J. R. Strong two-photon-induced fluorescence from photostable, biocompatible nitrogen-doped graphene quantum dots for cellular and deep-tissue imaging *Nano Letters* (2013), 13(6), 2436–2441.
- [92] Silvestrov, P. G., & Efetov, K. B. Quantum dots in graphene *Physical Review Letters* (2007), 98(1), 016802.

- [93] Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., & Tour, J. M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons *Nature* (2009), 458(7240), 872–876.
- [94] Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S., & Dai, H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors *Science* (2008), 319(5867), 1229–1232.
- [95] Zhao, M., Zhao, & Meilian Direct Synthesis of Graphene Quantum Dots with Different Fluorescence Properties by Oxidation of Graphene Oxide Using Nitric Acid *Applied Sciences* (2018), 8(8), 1303.
- [96] Yang, F., Zhao, M., Zheng, B., Xiao, D., Wu, L., & Guo, Y. Influence of pH on the fluorescence properties of graphene quantum dots using ozonation pre-oxide hydrothermal synthesis *Journal of Materials Chemistry* (2012), 22(48), 25471–25479.
- [97] Pan, D., Guo, L., Zhang, J., Xi, C., Xue, Q., Huang, H., ... Wu, M. Cutting sp^2 clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence *Journal of Materials Chemistry* (2012), 22(8), 3314–3318.
- [98] Zhou, X., Zhang, Y., Wang, C., Wu, X., Yang, Y., Zheng, B., ... Zhang, J. Photo-Fenton reaction of graphene oxide: A new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage *ACS Nano* (2012), 6(8), 6592–6599.
- [99] Zhuo, S., Shao, M., & Lee, S. T. Upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots: Ultrasonic preparation and photocatalysis *ACS Nano* (2012), 6(2), 1059–1064.
- [100] Gupta, B. K., Kedawat, G., Agrawal, Y., Kumar, P., Dwivedi, J., & Dhawan, S. K. A novel strategy to enhance ultraviolet light driven photocatalysis from graphene quantum dots infilled TiO_2 nanotube arrays *RSC Advances* (2015), 5(14), 10623–10631.
- [101] Min, S., Hou, J., Lei, Y., Ma, X., & Lu, G. Facile one-step hydrothermal synthesis toward strongly coupled TiO_2 /graphene quantum dots photocatalysts for efficient hydrogen evolution *Applied Surface Science* (2017), 396, 1375–1382.
- [102] Tsai, K. A., & Hsu, Y. J. Graphene quantum dots mediated charge transfer of CdSe nanocrystals for enhancing photoelectrochemical hydrogen production *Applied Catalysis B: Environmental* (2015), 164, 271–278.
- [103] Xie, H., Hou, C., Wang, H., Zhang, Q., & Li, Y. S. N Co-Doped Graphene Quantum Dot/ TiO_2 Composites for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation *Nanoscale Research Letters* (2017), 12.
- [104] Azimirad, R., Safa, S., Ebrahimi, M., Yousefzadeh, S., & Moshfegh, A. Z. Photoelectrochemical activity of graphene quantum dots/hierarchical porous TiO_2 photoanode *Journal of Alloys and Compounds* (2017), 721, 36–44.
- [105] Yu, H., Zhao, Y., Zhou, C., Shang, L., Peng, Y., Cao, Y., ... Zhang, T. Carbon quantum dots/ TiO_2 composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution *Journal of Materials Chemistry A* (2014), 2(10), 3344–3351.
- [106] Martins, N. C. T., Ângelo, J., Girão, A. V., Trindade, T., Andrade, L., & Mendes, A. N-doped carbon quantum dots/ TiO_2 composite with improved photocatalytic activity *Applied Catalysis B: Environmental* (2016), 193, 67–74.
- [107] Rajender, G., Kumar, J., & Giri, P. K. Interfacial charge transfer in oxygen deficient TiO_2 -graphene quantum dot hybrid and its influence on the enhanced visible light photocatalysis *Applied Catalysis B: Environmental* (2018), 224, 960–972.
- [108] Kmentova, H., Kment, S., Wang, L., Pausova, S., Vaclavu, T., Kuzel, R., ... Zboril, R. Photoelectrochemical and structural properties of TiO_2 nanotubes and nanorods grown on FTO substrate: Comparative study between electrochemical anodization and hydrothermal method used for the nanostructures fabrication *Catalysis Today* (2016), 287, 130–136.
- [109] Ebraheem, S., & El-Saied, A. Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO_2 by Using Diffuse Reflectance Technique *Materials Sciences and Applications* (2013), 04(05), 324–329.

- [110] Mezulis, A., Maiorov, M., & Petricenko, O. Thermodiffusion motion of electrically charged nanoparticles *Central European Journal of Physics* (2012), 10(4), 989–994.
- [111] Knoks, Ainars, Grinberga, L., & Kleperis, J. Novel Anodic TiO₂ Synthesis Method with Embedded Graphene Quantum Dots for Improved Photocatalytic Activity *Coatings 2024, Vol. 14, Page 1407* (2024), 14(11), 1407.
- [112] Knoks, Ainars, Sika, R., Olins, R., & Lesnicenoks, P. Investigation of carbon nanomaterial influence on photocatalytic properties of TiO₂ In *Engineering for Rural Development* (2021) (Vol. 20, pp. 1804–1813).
- [113] Knoks, A., Kleperis, J., Bajars, G., Grinberga, L., & Bogdanova, O. WO₃ as Additive for Efficient Photocatalyst Binary System TiO₂/WO₃ *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences* (2021), 58(6), 24–34.
- [114] Zhang, Daoyu, & Dong, S. Challenges in band alignment between semiconducting materials: A case of rutile and anatase TiO₂ *Progress in Natural Science: Materials International* (2019, June 1). Elsevier.
- [115] Beranek, R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials *Advances in Physical Chemistry* (2011), 2011, 80–83.
- [116] Gelderman, K., Lee, L., & Donne, S. W. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation *Journal of Chemical Education* (2007), 84(4), 685.
- [117] Daviðsdóttir, S., Canulescu, S., Dirscherl, K., Schou, J., & Ambat, R. Investigation of photocatalytic activity of titanium dioxide deposited on metallic substrates by DC magnetron sputtering *Surface and Coatings Technology* (2013), 216, 35–45.
- [118] Zakrzewska, K., Kollbek, K., Sikora, M., Kapusta, C., Szlachetko, J., Sitarz, M., ... Radecka, M. Importance of the electronic structure of modified TiO₂ in the photoelectrochemical processes of hydrogen generation *International Journal of Hydrogen Energy* (2015), 40(1), 815–824.
- [119] Vanags, M., Šutka, A., Kleperis, J., & Shipkovs, P. Comparison of the electrochemical properties of hematite thin films prepared by spray pyrolysis and electrodeposition *Ceramics International* (2015), 41(7), 9024–9029.
- [120] Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part I *Journal of the Optical Society of America* (1948), 38(5), 448.
- [121] Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part II: Nonhomogeneous Layers* *Journal of the Optical Society of America* (1954), 44(4), 330.
- [122] Rastar, A., Yazdanshenas, M. E., Rashidi, A., & Bidoki, S. M. Estimation and prediction of optical properties of PA6/TiO₂ nanocomposites *Arabian Journal of Chemistry* (2017), 10, S219–S224.
- [123] Radecka, M., Rekas, M., Trenczek-Zajac, A., & Zakrzewska, K. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis *Journal of Power Sources* (2008), 181(1), 46–55.
- [124] Nazari, M., Golestani-Fard, F., Bayati, R., & Eftekhari-Yekta, B. Enhanced photocatalytic activity in anodized WO₃-loaded TiO₂ nanotubes *Superlattices and Microstructures* (2015), 80(4), 91–101.
- [125] Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium *Physica Status Solidi (B)* (1966), 15(2), 627–637.
- [126] Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si *Materials Research Bulletin* (1968), 3(1), 37–46.
- [127] Stenzel, O. Solid State Optics In *The Physics of Thin Film Optical Spectra* (2005) (pp. 199–228). Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag.
- [128] Kočí, K., Obalová, L., Matějová, L., Plachá, D., Lacný, Z., Jirkovský, J., & Šolcová, O. Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂ *Applied Catalysis B: Environmental* (2009), 89(3–4), 494–502.
- [129] Pelizzetti, E., & Serpone, N. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications* (1989). New York: Wiley.

- [130] Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra *Journal of Physical Chemistry Letters* (2018, December 6). American Chemical Society.
- [131] Cong, Y., Chen, F., Zhang, J., & Anpo, M. Carbon and nitrogen-codoped TiO₂ with high visible light photocatalytic activity *Chemistry Letters* (2006), 35(7), 800–801.
- [132] Zhang, Jinlong, Wu, Y., Xing, M., Leghari, S. A. K., & Sajjad, S. Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides *Energy and Environmental Science* (2010), 3(6), 715–726.
- [133] Ohsaka, T., Izumi, F., & Fujiki, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂ *Journal of Raman Spectroscopy* (1978), 7(6), 321–324.
- [134] Porto, S. P. S., Fleury, P. A., & Damen, T. C. Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂ *Physical Review* (1967), 154(2), 522–526.
- [135] Balachandran, U., & Eror, N. G. Raman spectra of titanium dioxide *Journal of Solid State Chemistry* (1982), 42(3), 276–282.
- [136] Knoks, A., Kleperis, J., & Grinberga, L. Raman spectral identification of phase distribution in anodic titanium dioxide coating *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* (2017), 66(4), 422.
- [137] Zlamal, M., Macak, J. M., Schmuki, P., & Krýsa, J. Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes *Electrochemistry Communications* (2007), 9(12), 2822–2826.
- [138] Kelly, S., Pollak, F. H., & Tomkiewicz, M. Raman Spectroscopy as a Morphological Probe for TiO₂ Aerogels *The Journal of Physical Chemistry B* (1997), 101(14), 2730–2734.
- [139] Swamy, V., Kuznetsov, A., Dubrovinsky, L., Caruso, R., Shchukin, D., & Muddle, B. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂ *Physical Review B* (2005), 71(18), 184302.
- [140] Hardcastle, F. D. Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts *Journal of the Arkansas Academy of Science* (2011), 65.
- [141] Wang, X., Zhang, S., & Sun, L. A Two-step anodization to grow high-aspect-ratio TiO₂ nanotubes *Thin Solid Films* (2011), 519(15), 4694–4698.
- [142] Ohsaka, T., Izumi, F., & Fujiki, Y. Raman Spectrum of Anatase, TiO₂ (1978), 7(6), 321–324.
- [143] Arsov, L. D., Kormann, C., & Plieth, W. Electrochemical synthesis and in situ Raman spectroscopy of thin films of titanium dioxide *Journal of Raman Spectroscopy* (1991), 22(10), 573–575.
- [144] Ma, H. L., Yang, J. Y., Dai, Y., Zhang, Y. B., Lu, B., & Ma, G. H. Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser *Applied Surface Science* (2007), 253(18), 7497–7500.
- [145] Choi, H. C., Jung, Y. M., & Kim, S. Bin Characterization of Raman Spectra of Size-Selected TiO₂ Nanoparticles by Two-Dimensional Correlation Spectroscopy (2004), 25(3), 426–428.
- [146] Choi, H. C., Jung, Y. M., & Kim, S. Bin Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles *Vibrational Spectroscopy* (2005), 37(1), 33–38.
- [147] Lai, Y., Sun, L., Chen, Y., Zhuang, H., Lin, C., & Chin, J. W. Effects of the Structure of TiO₂ Nanotube Array on Ti Substrate on Its Photocatalytic Activity *Journal of The Electrochemical Society* (2006), 153(7), D123.
- [148] Lin, J. Y., Chou, Y. T., Shen, J. L., Yang, M. D., Wu, C. H., Chi, G. C., ... Ko, C. H. Effects of rapid thermal annealing on the structural properties of TiO₂ nanotubes *Applied Surface Science* (2011), 258(1), 530–534.
- [149] Bersani, D., Antonioli, G., Lottici, P. P., & Lopez, T. Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route *Journal of Non-Crystalline Solids* (1998), 232–234, 175–181.
- [150] Chen, X., & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications *Chemical Reviews* (2007), 107(7), 2891–2959.

- [151] Zhang, P., Liu, Z., Liu, Y., Fan, H., Jiao, Y., & Chen, B. Titanium Dioxide@Polyaniline Core-Shell Nanowires as High-Performance and Stable Electrodes for Flexible Solid-State Supercapacitors *Electrochimica Acta* (2015), 184, 1–7.
- [152] Matějová, L., Kočí, K., Reli, M., Čapek, L., Hospodková, A., Peikertová, P., ... Kotarba, A. Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped TiO₂: On the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide *Applied Catalysis B: Environmental* (2014), 152–153, 172–183.
- [153] Jagminas, A., Kovger, J., Rēza, A., Niaura, G., Juodkazytė, J., Selskis, A., ... Vaičiūnienė, J. Decoration of the TiO₂ nanotube arrays with copper suboxide by AC treatment *Electrochimica Acta* (2014), 125, 516–523.
- [154] Wang, Jun, Zhang, Q., Yin, S., Sato, T., & Saito, F. Raman spectroscopic analysis of sulphur-doped TiO₂ by co-grinding with TiS₂ *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2007), 68(2), 189–192.
- [155] Rong, X., Qiu, F., Zhang, C., Fu, L., Wang, Y., & Yang, D. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂-graphene photocatalyst under visible light irradiation *Ceramics International* (2015), 41(2), 2502–2511.
- [156] Wang, X., Zhang, S., & Sun, L. A Two-step anodization to grow high-aspect-ratio TiO₂ nanotubes In *Thin Solid Films* (2011) (Vol. 519, pp. 4694–4698). Elsevier.
- [157] Zhang, Jing, Li, M., Feng, Z., Chen, J., & Li, C. UV raman spectroscopic study on TiO₂- I. phase transformation at the surface and in the bulk *Journal of Physical Chemistry B* (2006), 110(2), 927–935.
- [158] Colomban, P. Raman Spectroscopy of Nanomaterials : How Spectra Relate to Disorder , Particle Size and Mechanical Properties Raman Spectroscopy of Nanomaterials : How Spectra Relate to Disorder , Particle Size and Mechanical Properties (2007), 53, 56.
- [159] Anandan, S., Sivasankar, T., & Lana-Villarreal, T. Synthesis of TiO₂/WO₃ nanoparticles via sonochemical approach for the photocatalytic degradation of methylene blue under visible light illumination *Ultrasonics Sonochemistry* (2014), 21(6), 1964–1968.
- [160] Fang, J., Bi, X., Si, D., Jiang, Z., & Huang, W. Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides *Applied Surface Science* (2007), 253(22), 8952–8961.
- [161] Ghobadi, A., Ulusoy, T. G., Garifullin, R., Guler, M. O., & Okyay, A. K. A heterojunction design of single layer hole tunneling ZnO passivation wrapping around TiO₂ nanowires for superior photocatalytic performance *Scientific Reports* (2016), 6(February), 30587.
- [162] Regonini, D., Bowen, C. R. R., Jaroenworuluck, A., & Stevens, R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes *Materials Science and Engineering R: Reports* (2013), 74(12), 377–406.
- [163] Regonini, D., Satka, A., Jaroenworuluck, A., Allsopp, D. W. E., Bowen, C. R., & Stevens, R. Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes *Electrochimica Acta* (2012), 74, 244–253.
- [164] Baran, E., & Yazıcı, B. Fabrication of TiO₂-NTs and TiO₂-NTs covered honeycomb lattice and investigation of carrier densities in I⁻/I₃⁻ electrolyte by electrochemical impedance spectroscopy *Applied Surface Science* (2015), 357, 2206–2216.
- [165] Arifin, K., Yunus, R. M., Minggu, L. J., & Kassim, M. B. Improvement of TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical water splitting: Review *International Journal of Hydrogen Energy* (2021), 46(7), 4998–5024.
- [166] Suwannaruang, T., Kidkhunthod, P., Chanlek, N., Soontaranon, S., & Wantala, K. High anatase purity of nitrogen-doped TiO₂ nanorice particles for the photocatalytic treatment activity of pharmaceutical wastewater *Applied Surface Science* (2019), 478, 1–14.
- [167] Yuan, B., Wang, Y., Bian, H., Shen, T., Wu, Y., & Chen, Z. Nitrogen doped TiO₂ nanotube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic applications *Applied Surface Science* (2013), 280, 523–529.

- [168] Mazierski, P., Nischk, M., Gołkowska, M., Lisowski, W., Gazda, M., Winiarski, M. J., ... Zaleska-Medynska, A. Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant *Applied Catalysis B: Environmental* (2016), 196, 77–88.
- [169] Yuan, Z., Wang, Y., Sun, Y., Wang, J., Bie, L., & Duan, Y. Sunlight-activated AlFeO₃/TiO₂ photocatalyst *Science in China Series B* (2006), 49(1), 67–74.
- [170] YUAN, J., CHEN, M., SHI, J., & SHANGGUAN, W. Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride *International Journal of Hydrogen Energy* (2006), 31(10), 1326–1331.
- [171] Mohammadpour, F., Altomare, M., So, S., Lee, K., Mokhtar, M., Alshehri, A., ... Schmuki, P. High-temperature annealing of TiO₂ nanotube membranes for efficient dye-sensitized solar cells *Semiconductor Science and Technology* (2016), 31(1), 014010.
- [172] Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A., & Dickey, E. C. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium titanium oxide nanotube arrays *Journal of Materials Chemistry* (2002), 8, 1731–1734.
- [173] Gouma, P. I., & Mills, M. J. Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders *Journal of the American Ceramic Society* (2001), 84(3), 619–622.
- [174] Zhang, H., & Banfield, J. F. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation *Journal of Materials Research* (2000), 15(2), 437–448.
- [175] Hébrard, J. -L., Nortier, P., Pijolat, M., & Soustelle, M. Initial Sintering of Submicrometer Titania Anatase Powder *Journal of the American Ceramic Society* (1990), 73(1), 79–84.
- [176] Palmbahs, R., Lesnicenoks, P., Knoks, A., Vitola, V., & Kleperis, J. Synthesis Method Comparison of N-Doped Carbons for Electrochemical Energy Storage *ChemEngineering* (2024), 8(4), 80.
- [177] Su, Y., Xue, H., Fu, Y., Chen, S., Li, Z., Li, L., ... Li, J. Monolithic Fabrication of Metal-Free On-Paper Self-Charging Power Systems *Advanced Functional Materials* (2024), 34(24), 2313506.
- [178] Olins, R., Lesnicenoks, P., Kleperis, J., Knoks, A., & Lukosevics, I. Electrochemical exfoliation-streamline method for synthesis of nitrogen doped graphene *Chemija* (2021), 32(1), 9–16.
- [179] Ren, H., Li, Q. X., Shi, Q. W., & Yang, J. L. Quantum dot based on Z-shaped graphene nanoribbon: First-principles study *Chinese Journal of Chemical Physics* (2007), 20(4), 489–494.
- [180] Lesničenoks, P., Lukoševičs, I., Grīnberga, L., & Kleperis, J. Synthesis and research of nanosized materials for hydrogen storage applications In *Nanostructured Composite Materials for Energy Storage and Conversion: collection of articles* (2019) (pp. 139–151).
- [181] Lesnicenoks, P., Knoks, A., Piskunov, S., Jekabsons, L., & Kleperis, J. N-Graphene Sheet Stacks/Cu Electrolyst for CO₂ Reduction to Ethylene *Electrochem 2022, Vol. 3, Pages 229–238* (2022), 3(2), 229–238.
- [182] Yoo, J. E., & Schmuki, P. Critical Factors in the Anodic Formation of Extremely Ordered Titania Nanocavities *Journal of The Electrochemical Society* (2019), 166(11), C3389–C3398.
- [183] Nishanthi, S. T., Sundarakannan, B., Subramanian, E., & Pathinettam Padiyan, D. Enhancement in hydrogen generation using bamboo like TiO₂ nanotubes fabricated by a modified two-step anodization technique *Renewable Energy* (2015), 77, 300–307.
- [184] Yang, Y., Wang, X., & Li, L. Synthesis and growth mechanism of graded TiO₂ nanotube arrays by two-step anodization *Materials Science and Engineering: B* (2008), 149(1), 58–62.
- [185] Macak, J. M., Albu, S., Kim, D. H., Paramasivam, I., Aldabergerova, S., & Schmuki, P. Multilayer TiO₂ – Nanotube Formation by Two-Step Anodization *Electrochemical and Solid-State Letters* (2007), 10(7), K28.
- [186] Albu, S. P., Tsuchiya, H., Fujimoto, S., & Schmuki, P. TiO₂ nanotubes – Annealing effects on detailed morphology and structure In *European Journal of Inorganic Chemistry* (2010) (Vol. 2010, pp. 4351–4356). John Wiley & Sons, Ltd.

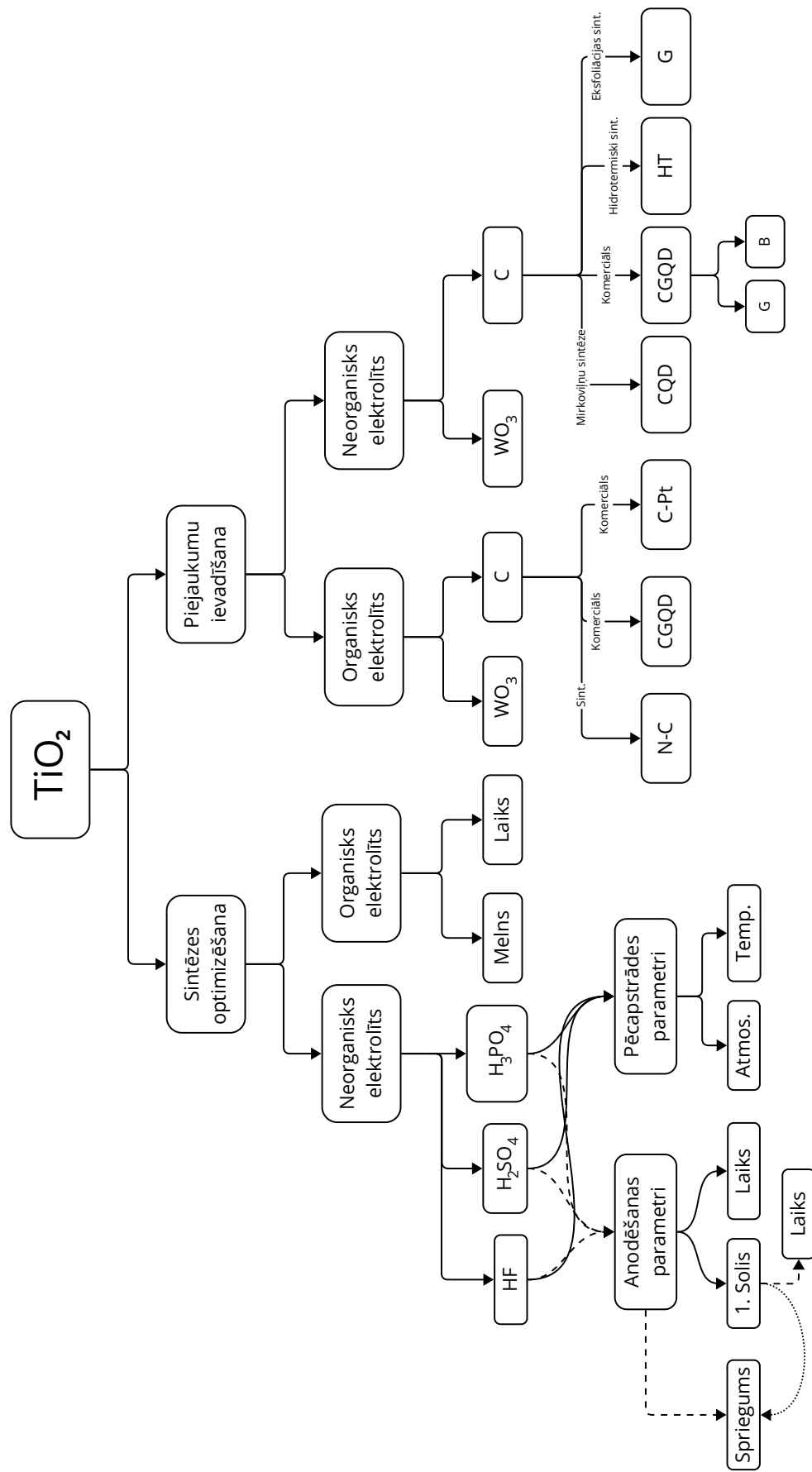
- [187] Cui, Z. H., Wu, F., & Jiang, H. First-principles study of relative stability of rutile and anatase TiO₂ using the random phase approximation *Physical Chemistry Chemical Physics* (2016), 18(43), 29914–29922.
- [188] John, A., Naduvath, J., Mallick, S., Shripathi, T., Thankamonianna, M., & Philip, R. R. A novel cost effective fabrication technique for highly preferential oriented TiO₂ nanotubes *Nanoscale* (2015), 7(48), 20386–20390.
- [189] Ding, D., Zhou, B., Fu, W., Lv, P., Yao, H., Liu, L., ... Yang, H. Varied crystalline orientation of anatase TiO₂ nanotubes from [101] to [001] promoted by TiF₆²⁻ ions and their enhanced photoelectrochemical performance *Journal of Materials Science* (2018), 53(5), 3332–3340.
- [190] Acevedo-Peña, P., González, F., González, G., & González, I. The effect of anatase crystal orientation on the photoelectrochemical performance of anodic TiO₂ nanotubes *Physical Chemistry Chemical Physics* (2014), 16(47), 26213–26220.
- [191] Hu, Y., Pan, Y., Wang, Z., Lin, T., Gao, Y., Luo, B., ... Wang, L. Lattice distortion induced internal electric field in TiO₂ photoelectrode for efficient charge separation and transfer *Nature Communications* (2020), 11(1), 1–10.
- [192] Kim, M., Bae, C., Kim, H., Yoo, H., Montero Moreno, J. M., Jung, H. S., ... Shin, H. Confined crystallization of anatase TiO₂ nanotubes and their implications on transport properties *Journal of Materials Chemistry A* (2013), 1(45), 14080–14088.
- [193] Medvids, A., Onufrijevs, P., Kaupužs, J., Eglitis, R., Padgurskas, J., Zunda, A., ... Varnagiris, S. Anatase or rutile TiO₂ nanolayer formation on Ti substrates by laser radiation: Mechanical, photocatalytic and antibacterial properties *Optics and Laser Technology* (2021), 138, 106898.
- [194] Gemelli, E., & Camargo, N. H. A. Oxidation kinetics of commercially pure titanium *Matéria (Rio de Janeiro)* (2007), 12(3), 525–531.
- [195] Cabrera, N., & Mott, N. F. Theory of the oxidation of metals *Reports on Progress in Physics* (1949, January 1). IOP Publishing.
- [196] Ting, C. C., Chen, S. Y., & Liu, D. M. Structural evolution and optical properties of TiO₂ thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films *Journal of Applied Physics* (2000), 88(8), 4628–4633.
- [197] Albu, S. P., Ghicov, A., Aldabergenova, S., Drechsel, P., LeClere, D., Thompson, G. E., ... Schmuki, P. Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes *Advanced Materials* (2008), 20(21), 4135–4139.
- [198] Knoks, Ainars, Kleperis, J., & Grinberga, L. Peculiarities of TiO₂ nanotube optical properties In *57th International Scientific Conference of Riga Technical University Materials Science and Applied Chemistry* (2016). Riga: Faculty of Materials Science and Applied Chemistry, Riga Technical University.
- [199] Besra, L., & Liu, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) *Progress in Materials Science* (2007), 52(1), 1–61.
- [200] Zhao, Y., Hoivik, N., & Wang, K. Study of TiO₂ Nanotube Formation Mechanisms by Simulation on Electric Domain *The Electrochemical Society Study* (2014), 61(36), 9–13.
- [201] Khoo, E., Lee, P. S., & Ma, J. Electrophoretic deposition (EPD) of WO₃ nanorods for electrochromic application *Journal of the European Ceramic Society* (2010), 30(5), 1139–1144.
- [202] Lai, C. W., & Sreekantan, S. Incorporation of WO₃ species into TiO₂ nanotubes via wet impregnation and their water-splitting performance *Electrochimica Acta* (2013), 87, 294–302.
- [203] Liepina, I., Bajars, G., Rublans, M., Kleperis, J., Lusiš, A., & Pentjuss, E. Structure and Photocatalytic Properties of TiO₂ -WO₃ Composites Prepared by Electrophoretic Deposition *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (2015), 77(1), 012039.
- [204] Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination *Physical Review* (1939), 56(10), 978–982.
- [205] Cai, Z.-X., Li, H.-Y., Ding, J.-C., & Guo, X. Hierarchical flowerlike WO₃ nanostructures assembled by porous nanoflakes for enhanced NO gas sensing *Sensors and Actuators B: Chemical* (2017), 246, 225–234.

- [206] Díaz-Reyes, J., Dorantes-García, V., Pérez-Benítez, A., & Balderas-López, J. A. Obtaining of films of tungsten trioxide (WO_3) by resistive heating of a tungsten filament *Superficies y Vacío* (2008), 21(2), 12–17. Retrieved from http://www.fis.cinvestav.mx/~smcsyv/supyvac/21_2/SV2121208.pdf
- [207] Diaz-Reyes, J., Flores-Mena, J. E., Gutierrez-Arias, J. M., Morin-Castillo, M. M., Azucena-Coyotecatl, H., Galván, M., ... Mendez-López, A. Optical and structural properties of WO_3 as a function of the annealing temperature In O. Frazao (Ed.) (2010) (pp. 99–104). World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS). Retrieved from <http://www.wseas.us/e-library/conferences/2010/Faro/MATSE/MATSE-17.pdf>
- [208] Ross-Medgaarden, E. I., & Wachs, I. E. Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy *J.Phys. Chem. C* (2007), 111(41), 15089–15099.
- [209] Kleperis, J., Zubkans, J., & Lulis, A. R. Nature of fundamental absorption edge of WO_3 In E. A. Silinsh, A. Medvids, A. R. Lulis, & A. O. Ozols (Eds.), *Optical Organic and Semiconductor Inorganic Materials* (1997) (Vol. 2968, pp. 186–191). International Society for Optics and Photonics.
- [210] Ceballos-Chuc, M. C., Ramos-Castillo, C. M., Alvarado-Gil, J. J., Oskam, G., & Rodríguez-Gattorno, G. Influence of brookite impurities on the raman spectrum of TiO_2 anatase nanocrystals *Journal of Physical Chemistry C* (2018), 122(34), 19921–19930.
- [211] Ubaidullah, M., Mehmood, M., Tanvir, M. T., Ghani, T., Mahmood, A., Shah, A., & Khan, Y. Preparation of composite-layered structure of TiO_2 nanoparticles/ TiO_2 nanotubes and its role in dye sensitized solar cell *Journal of Porous Materials* (2021), 28(2), 555–566.
- [212] Sreekantan, S., Saharudin, K. A., Lockman, Z., & Tzu, T. W. Fast-rate formation of TiO_2 nanotube arrays in an organic bath and their applications in photocatalysis *Nanotechnology* (2010), 21(36).
- [213] Ohsaka, T. Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO_2 *Journal of the Physical Society of Japan* (1980), 48(5), 1661–1668.
- [214] Akshay, V. R., Arun, B., Mukesh, M., Chanda, A., & Vasundhara, M. Tailoring the NIR range optical absorption, band-gap narrowing and ferromagnetic response in defect modulated TiO_2 nanocrystals by varying the annealing conditions *Vacuum* (2021), 184, 109955.
- [215] Ferrari, A. C., & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon (2000), 61(20), 95–107.
- [216] Kandiel, T. A., Robben, L., Alkaim, A., & Bahnemann, D. Brookite versus anatase TiO_2 photocatalysts: Phase transformations and photocatalytic activities In *Photochemical and Photobiological Sciences* (2013) (Vol. 12, pp. 602–609). Royal Society of Chemistry.
- [217] López-Muñoz, M. J., Revilla, A., & Alcalde, G. Brookite TiO_2 -based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions *Catalysis Today* (2015), 240(PA), 138–145.
- [218] Iliev, M. N., Hadjiev, V. G., & Litvinchuk, A. P. Raman and infrared spectra of brookite (TiO_2): Experiment and theory *Vibrational Spectroscopy* (2013), 64, 148–152.
- [219] Tompsett, G. A., Bowmaker, G. A., Cooney, R. P., Metson, J. B., Rodgers, K. A., & Seakins, J. M. The Raman spectrum of brookite, TiO_2 (Pbca, $Z = 8$) *Journal of Raman Spectroscopy* (1995), 26(1), 57–62.
- [220] Chou, P.-W., Wang, Y.-S., Lin, C.-C., Chen, Y.-J., Cheng, C.-L., & Wong, M.-S. Effect of carbon and oxygen on phase transformation of titania films during annealing *Surface and Coatings Technology* (2009), 204(6), 834–839.
- [221] Santara, B., Giri, P. K., Imakita, K., & Fujii, M. Microscopic origin of lattice contraction and expansion in undoped rutile TiO_2 nanostructures *Journal of Physics D: Applied Physics* (2014), 47(21), 215302.
- [222] Pan, D., Jiao, J., Li, Z., Guo, Y., Feng, C., Liu, Y., ... Wu, M. Efficient separation of electron-hole pairs in graphene quantum dots by TiO_2 heterojunctions for dye degradation *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* (2015), 3(10), 2405–2413.

- [223] Knoks, A, Lesnicenoks, P., Kleperis, J., Grinberga, L., Hodakovska, J., Klavins, J., ... Lukosevics, I. Electro-catalytic and photo-catalytic reformation of CO₂ –reactions and efficiencies processes (Review) *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (2019), 503(1), 012009.
- [224] Lisovski, O., Piskunov, S., Bocharov, D., Zhukovskii, Y. F., Kleperis, J., Knoks, A., & Lesnicenoks, P. CO₂ and CH₂ Adsorption on Copper-Decorated Graphene: Predictions from First Principle Calculations *Crystals* (2022), 12(2), 194.
- [225] Zhang, Dou, Li, B. hui, Li, Y. lei, Zhao, J., Wang, X. jing, & Li, F. tang Efficient photocatalytic CO₂ methanation via promoted conversion of bridge *CO over surface K⁺ on ultrathin TiO₂ *Molecular Catalysis* (2023), 549, 113467.
- [226] Ji, Y., & Luo, Y. Theoretical Study on the Mechanism of Photoreduction of CO₂ to CH₄ on the Anatase TiO₂(101) Surface *ACS Catalysis* (2016), 6(3), 2018–2025.
- [227] Yui, T., Kan, A., Saitoh, C., Koike, K., Ibusuki, T., & Ishitani, O. Photochemical reduction of CO₂ using TiO₂: Effects of organic adsorbates on TiO₂ and deposition of Pd onto TiO₂ *ACS Applied Materials and Interfaces* (2011), 3(7), 2594–2600.
- [228] Knoks, Ainars Saules gaismas enerģija īpašu materiālu klātbūtnē mazina antropogēno gaisa piesārņojumu. *Enerģija Un Pasaule* (2018), 61–65.
- [229] Shaaban, E., & Li, G. Probing active sites for carbon oxides hydrogenation on Cu/TiO₂ using infrared spectroscopy *Communications Chemistry* (2022), 5(1), 1–9.
- [230] Luan, N. H., & Chang, C. F. Efficient fabrication of robust and highly ordered free-standing TiO₂ nanotube layers *Materials Research Bulletin* (2022), 151, 111829.
- [231] Taib, M. A. A., Alias, N., Jaafar, M., Razak, K. A., Tan, W. K., Shahbudin, I. P., ... Lockman, Z. Formation of grassy TiO₂ nanotube thin film by anodisation in peroxide electrolyte for Cr(VI) removal under ultraviolet radiation *Nanotechnology* (2020), 31(43), 435605.
- [232] Wierzbicka, E., Schultz, T., Syrek, K., Sulka, G. D., Koch, N., & Pinna, N. Ultra-stable self-standing Au nanowires/TiO₂ nanoporous membrane system for high-performance photoelectrochemical water splitting cells *Materials Horizons* (2022), 9(11), 2797–2808.

PIELIKUMS

Visu paraugu un pēģito parametru apkopojums shematiski redzams 1. pielikuma attēls. Visa darba ietvaros tika veikta aptuveni 1574 sintēzes, kas ir saistītas tikai ar TiO₂ NT pārklājumu iegūšanu un modifikācijām.



1. pielikuma attēls. Pēģito paraugu un parametru shematisks attēlojums un modifikācijas