

LATVIJAS UNIVERSITĀTE



REINIS DRUNKA

**MODIFICĒTU TiO₂ FOTOKATALIZATORU
IZSTRĀDE UN TO ĪPAŠĪBAS**

PROMOCIJAS DARBS

Doktora grāda iegūšanai ķīmijas nozarē

Apakšnozare: Neorganiskā ķīmija

Zinātniskais vadītājs:

Dr.habil.sc.ing. Jānis Grabis

RĪGA

2018

Promocijas darbs izstrādāts Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Neorganiskās ķīmijas institūtā laika posmā no 2013. gada līdz 2018. gadam ar iepriekš veiktām iestrādnēm.

Darba forma: promocijas darbs Ķīmijas nozarē, Neorganiskās ķīmijas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr.habil. sc.ing. Jānis Grabis*

Darba recenzenti:

- *Dr. chem.* Raimonds Popļausks, vadošais pētnieks Latvijas Universitātes Ķīmiskās Fizikas institūts;
- *Dr. phys.* Jānis Kleperis, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts;
- *Dr. chem.* Bruno Andersons, vadošais pētnieks, Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2018. gada 15. novembrī Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē.

Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē Jelgavas ielā 1, 601. auditorijā.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Dabaszinātņu Bibliotēkā Rīgā, Jelgavas ielā 1.

SATURS

APZĪMĒJUMI	6
ANOTĀCIJA	8
IEVADS	10
1. LITERATŪRAS APSKATS	17
1.1. Katalīze un katalizatori.....	17
1.2. TiO ₂ fotokatalizatori	19
1.3. TiO ₂ īpašību raksturojums.....	23
1.4. Nanostruktūru īpatnējā virsma	24
1.5. TiO ₂ nanostruktūru iegūšanas metodes un lietojums fotokatalīzē	26
1.5.1. Anodēšanas metode	29
1.5.2. Mikroplazmas oksidēšanas metode.....	32
1.5.3. Hidrotermālā sintēzes metode.....	35
1.5.4. Mikroviļņu sintēzes metode	36
1.5. Metilēnzilā sadalīšanās lietojums fotokatalītisko īpašību pētījumos	37
1.6. Modificēti TiO ₂ fotokatalizatori.....	41
1.6.1. TiO ₂ modificēšana ar zeltu.....	41
1.6.2. TiO ₂ modificēšana ar palādiju	41
1.6.3. TiO ₂ modificēšana ar volframa (VI) oksīdu	42
1.6.4. TiO ₂ modificēšana ar platīnu.....	42
1.6.5. TiO ₂ modificēšana ar sudrabu.....	44
1.6.6. TiO ₂ modificēšana ar sēru un slāpekli	45
1.6.7. TiO ₂ modificēšana ar eiropija (III) oksīdu.....	47
1.7. TiO ₂ fotokatalizatoru praktiskais lietojums.....	48
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	51
2.1. Izmantotie reaģenti un aparatūra	51
2.1.1. Izmantotie reaģenti.....	51
2.1.2. Aparatūra un laboratorijas aprīkojums.....	52
2.2. Titāna folijas anodēšana	53
2.3. Titāna folijas oksidēšana mikroplazmā	54
2.4. TiO ₂ nanovadu sintēze mikroviļņu reaktorā	55

2.5.	TiO ₂ modificēšana.....	56
2.5.1.	TiO ₂ modificēšana ar zeltu.....	56
2.5.2.	TiO ₂ modificēšana ar platīnu	57
2.5.3.	TiO ₂ modificēšana ar sudrabu.....	58
2.5.4.	TiO ₂ modificēšana ar palādiju	59
2.5.5.	TiO ₂ modificēšana ar sēru.....	59
2.5.6.	TiO ₂ modificēšana ar Eu ₂ O ₃	60
2.5.7.	TiO ₂ modificēšana ar WO ₃	60
2.6.	Iegūto TiO ₂ fotokatalizatoru īpašības.....	61
2.6.1.	Fotokatalītisko īpašību pārbaude	61
2.6.2.	Īpatnējās virsmas noteikšana.....	62
2.6.3.	Morfoloģijas analīze ar skanējošo elektronu mikroskopu	63
2.6.4.	Morfoloģijas analīze ar transmisijas elektronu mikroskopu	63
2.6.5.	Rentgenstarojuma difrakcijas analīze un kristalītu izmēru noteikšana..	63
2.6.6.	Rentgenstarojuma fluorescences analīze	64
3.	REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	65
3.1.	Iegūtā nanostrukturētā TiO ₂ īpašības	65
3.1.1.	Anodēšanas procesā iegūtā TiO ₂ nanocaurulīšu pārklājuma īpašības ...	65
3.1.2.	PEO procesā iegūtā TiO ₂ nanoporu pārklājuma īpašības	67
3.1.3.	Mikroviļņu hidrotermālā sintēzē iegūto TiO ₂ nanošķiedru īpašības.....	71
3.2.	Modificēto TiO ₂ fotokatalizatoru īpašības	82
3.2.1.	Ar zeltu modificētu TiO ₂ nanostrukturū īpašības	82
3.2.2.	Ar platīnu modificētu TiO ₂ nanostrukturū īpašības	96
3.2.3.	Ar sudrabu modificētu TiO ₂ nanostrukturū īpašības	104
3.2.4.	Ar palādiju modificētu TiO ₂ nanostrukturū īpašības	112
3.2.5.	Ar sēru modificētu TiO ₂ nanostrukturū īpašības	118
3.2.6.	Ar Eu ₂ O ₃ modificētu TiO ₂ nanostrukturū īpašības	124
3.2.7.	Ar WO ₃ modificētu TiO ₂ nanocaurulīšu īpašības	130
3.3.	Modificēto TiO ₂ fotokatalizatoru aktivitātes pētījumu kopsavilkums	133
3.3.1.	Modificētu TiO ₂ nanošķiedru fotokatalītiskās aktivitātes rezultātu kopsavilkums	133
3.3.2.	Modificētu TiO ₂ nanocaurulīšu pārklājuma fotokatalītiskās aktivitātes rezultātu kopsavilkums	135
3.3.3.	Modificētu TiO ₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskās aktivitātes rezultātu kopsavilkums	137

3.3.4.	Fotokatalītisko mērījumu atkārtojamība	139
3.3.5.	Fotokatalītiskas MB sadalīšanas pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes	140
3.3.6.	Iegūto fotokatalizatoru praktiskais pielietojums	143
4.	SECINĀJUMI	144
	LITERATŪRAS SARAKSTS	146
	PATEICĪBAS	158
	PIELIKUMI	159

APZĪMĒJUMI

- A – gaismas absorbcija
a – molārais absorbcijas koeficients, 1/mol·cm
AC – maiņstrāva
AFM – atomspēka mikroskopija
BET – īpatnējās virsmas laukuma noteikšana ar gāzu adsorbcijas metodi.
BSE – atstarotie elektroni (*back scattered electrons*)
c – gaismas ātrums;
C – vielas koncentrācija šķīdumā, mol/L
CAS – vielas identifikācijas numurs
CB – vadītspējas zona
d – iedaļas vērtība
DC – līdzstrāva
E_a – aktivācijas enerģija
E_g – aizliegtās zonas platums
EDS – enerģijas dispersijas rentgenstaru spektrometrija
FTIR – Furjē transformāciju infrasarkanā starojuma spektrometrija
h – Planka konstante; $6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s;
ISO – starptautiskā standartizācijas organizācija
l – absorbējošā slāņa biezums, cm
Lot. – partijas numurs
kat.nr. – kataloga numurs
MB – metilēnzilais; (3,7-bis(Dimetilamino)-phenothiazin-5-ium hlorīds)
m_e – elektrona masa;
Mⁿ – metāls ar vērtību n
N – aktīvo molekulu skaits
N_o – kopējais molekulu skaits
p_e – elektrona impulss;
PEO – plazmas elektrolītiska oksidēšana
SE – sekundārie elektroni
SEM – skenējošā elektronu mikroskopija
SNOM – skenējošā tuvā lauka optiskā mikroskopija
SSA – īpatnējā virsma (*specific surface area*)

STM – skenējošā tunelēšanas mikroskopija
TEM – caurstarojošā elektronu mikroskopija
UV – ultravioletais starojums
UV-A – ultravioletā starojuma daļa 315-400 nm
UV-B – ultravioletā starojuma daļa 280-315 nm
VB – valences zona
VIS – redzamās gaismas starojums
XPS – Rentgenstarojuma fotoelektronu spektrometrija
XRD – Rentgenstarojuma difrakcijas spektrometrija
XRF – Rentgenstarojuma fluorescences spektrometrija
 ΔE – enerģijas līmeņu starpība
 λ – starojuma viļņa garums
 ν – starojuma viļņa frekvence;

ANOTĀCIJA

Modificētu TiO₂ fotokatalizatoru izstrāde un to īpašības. Drunka R., zinātniskais vadītājs Dr. hab. sc. ing. Grabis J., promocijas darbs, 201 lappuse, 109 attēli, 29 tabulas, 180 literatūras avoti, 3 pielikumi. Latviešu valodā.

TiO₂, TITĀNA(IV)OKSĪDS, NANOCAURULĪTES, NANOPORAS, NANOŠĶIEDRAS, ANODĒŠANA, PLAZMAS ELEKTROLĪTISKĀ OKSIDĒŠANA, SINTĒZE MIKROVIĻŅOS, MODIFICĒŠANA, FOTOKATALĪZE, FOTOKATALIZATORI.

Darbā veikta TiO₂ nanocaurulīšu, nanoporu pārklājumu un nanovadu sintēze, izmantojot titāna anodēšanas, mikroplazmas elektrolītisko oksidēšanas (PEO) un hidrotermālo sintēzes paņēmieni mikroviļņu reaktorā dažādos režīmos. Noteikti optimālākie apstākļi, katrai no nanostrukturū iegūšanas metodēm. Iegūtās TiO₂ nanošķiedras, nanocaurulīšu un nanoporu pārklājumi modificēti ar Au, Ag, Pt, Pd, S, WO₃ un Eu₂O₃ nanodaļiņām, ar mērķi uzlabot to fotokatalītisko aktivitāti ultravioletās un redzamās gaismas starojumā. Fotokatalītiskās īpašības pārbaudītas, sadalot metilēnzilā ūdens šķīdumu ultravioletās un redzamās gaismas starojuma ietekmē. Iegūtie modificētie fotokatalizatori uzrāda augstāku fotokatalītisko aktivitāti, salīdzinot ar nemodificētiem TiO₂ nanostrukturētiem fotokatalizatoriem. Salīdzinātas ar dažādām metodēm iegūto modificēto fotokatalizatoru īpašības un sniegtas rekomendācijas to pielietojumam vides piesārņojuma problēmu risināšanai.

ANOTATION

Synthesis and properties of modified TiO₂ photocatalysts. Drunka R., supervisor Dr. hab. sc. ing. Grabis J., doctoral thesis, 201 pages, 109 figures, 29 tables, 180 literature references, 3 appendices. In Latvian.

TiO₂, TITANIUM (IV) OXIDE, NANOTUBES, NANOPORES, NANOFIBERS, ANODIZATION, PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION, MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS, MODIFICATION, PHOTOCATALYSIS, PHOTOCATALYSTS.

Synthesis of TiO₂ nanotubes, nanoporous coatings and nanofibers using titanium anodizing, microplasma electrolytic oxidation (PEO) and microwave -assisted hydrothermal synthesis techniques in different regimes were studied. Optimal conditions for each of the methods for obtaining nanostructures were determined. Obtained TiO₂ nanofibers, nanotubes and nanoporous coatings were modified with Au, Ag, Pt, Pd, S, WO₃ and Eu₂O₃ nanoparticles to improve photocatalytic activity in ultraviolet and visible light irradiation. Photocatalytic properties of photocatalysts were tested by degradation of methylene blue solution under the influence of ultraviolet and visible light irradiation. Obtained modified photocatalysts exhibit higher photocatalytic activity than pure TiO₂ nanostructured photocatalysts. Compared properties of modified photocatalysts obtained with different methods and provided recommendations for their application to solve environmental pollution problems.

IEVADS

Enerģētika ir viens no mūsdienu ekonomikas stūrakmeņiem. Kopš straujā rūpniecības attīstības sākuma uz zemes esošais fosilais kurināmais ir galvenais enerģijas avots, tomēr tā rezerves pēdējos gadu desmitos ir samazinājušās un tuvojas brīdis, kad tas vairs nespēs nodrošināt visu nepieciešamo energoresursu apjomu. Arvien lielāku enerģijas daudzumu iegūst no alternatīvajiem energoresursiem, piemēram, vēja, Saules, ūdens. Tieši Saules enerģija ir ar vislielāko potenciālu, jo nodrošina gan siltuma enerģiju, gan arī gaismu, turklāt bez maksas un bez prognozes par resursu beigšanos pārskatāmā nākotnē.

Lai Saules enerģiju varētu izmantot rūpniecībā, nepieciešams to absorbēt un pārvērst kādā no tālāk izmantojamiem un viegli transportējamiem enerģijas veidiem. Fotokatalizatori ir vielas, kas gaismas ietekmē veicina ķīmisko reakciju norisi, nemainot savu ķīmisko sastāvu.

Liels fosilā kurināmā patērētājs ir transports, tāpēc pamatota ir zinātnieku un ražotāju vēlme lietot alternatīvos resursus arī iekšdedzes dzinēju darbināšanā. Lietojot fotokatalizatorus, iespējams veikt elektrolīzi, izmantojot Saules gaismu par enerģijas avotu, kas ievērojami samazina enerģijas iegūšanas izmaksas, tātad arī autotransporta lietošanas izmaksas.

Šobrīd zināmo fotokatalizatoru aktivitāte ir nepietiekama, tāpēc nepieciešams meklēt jaunus materiālus un uzlabot jau zināmo materiālu īpašības.

Pēdējos gadu desmitos zinātne ir tiekusies uz ar vien mazāku daļiņu īpašību pētījumiem. Nozīmīga loma ir nanometru izmēru skalai, kas ļauj pētīt vielu daļiņas, kas sastāv no relatīvi neliela daudzuma atomu un molekulu. Lai arī nanometru skala ir 1-100 nanometri ($1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$), literatūrā izmēru raksturošanai bieži lieto arī paplašinātu nanometru skalu 1-1000 nm. Šī izmēra daļiņām bieži ir unikālas fizikālās un ķīmiskās īpašības, kas atšķiras no lielāku izmēru ķīmisko savienojumu īpašībām. Šo īpašību dēļ, nanomateriāli šobrīd ir vieni no populārākajiem izpētes objektiem un rod plašu lietojumu materiālzinātnē, enerģētikā, vides aizsardzībā, medicīnā un daudzās citās tautsaimniecības nozarēs.

Titāna dioksīds ir plaši lietots materiāls krāsvielu, kosmētikas, pārtikas un arī fotokatalizatoru ražošanā. Jau kopš pagājušā gadsimta septiņdesmitajiem gadiem TiO_2 ir kļuvis par vienu no plašāk pētītajiem fotokatalizatoriem visā pasaulē. TiO_2 piemīt ļoti augsta fotokatalītiskā aktivitāte UV starojuma joslā, taču vēl joprojām šī

fotokatalizatora aktivitāte ir nepietiekama redzamās gaismas starojumā. Tā kā UV starojums, kas nonāk no Saules līdz Zemei, ir ~5% no visa Saules elektromagnētiskā starojuma, bet VIS starojums ($\lambda > 400$ nm) - ~45%, tad pamatota ir nepieciešamība uzlabot TiO₂ fotokatalītiskās īpašības tieši redzamās gaismas starojuma daļā [1].

Viena no svarīgākajām TiO₂ lietojuma iespējām ir vides piesārņojuma problēmu risināšanā. 2015. gadā pasaulē tika saražoti aptuveni 31 miljards tonnu biodīzeļdegvielas, bet glicerīna, kā ražošanas blakus produkta, daudzums sastādīja 10% no šī apjoma. Tā kā pārtikas, kosmētikas un farmācijas rūpniecības nozares, kas ir galvenie glicerīna patērētāji, šādu apjomu nespēj pārstrādāt, pamatota ir nepieciešamība rast tā pielietojumu citās nozarēs, iegūstot citas svarīgas izejvielas rūpniecībai. Lietojot atbilstošus katalizatorus, no glicerīna, tā oksidēšanas procesā, iespējams iegūt tādas svarīgus savienojumus kā glicerīnskābe, tatronskābe, pienskābe, glikolskābe un gliceraldehīds [2].

TiO₂ spēj sadalīt arī kaitīgas gāzveida vielas, piemēram, slāpekļa oksīdus, tāpēc to var lietot rūpnīcu gāzu izplūdes filtros, kā arī pilsētvidē, lai samazinātu gaisa piesārņojumu no automobiļu izplūdes gāzēm.

Promocijas darbs ir veltīts aktīvu nanostrukturētu TiO₂ fotokatalizatoru izstrādei, to modificēšanai un īpašību pētījumiem.

Darba mērķis ir noskaidrot TiO₂ paraugu iegūšanas un apstrādes metodes, kuras uzlabojot, iespējama redzamajā gaismā aktīvu nanostrukturētu TiO₂ fotokatalizatoru iegūšana, salīdzināt tās un sniegt rekomendācijas iegūto fotokatalizatoru pielietošanai vides aizsardzības problēmu risināšanai.

Darba mērķa sasniegšanai ir izvirzīti šādi uzdevumi:

- analizējot literatūras datus, izvēlēties perspektīvākās nanostrukturēta TiO₂ sintēzes metodes;
- modificēt iegūtos paraugus ar Au, Ag, Pt, Pd, S, WO₃ un Eu₂O₃;
- salīdzināt iegūto paraugu fotokatalītiskās īpašības UV un VIS starojumā, noārdot organisko krāsvielu MB, novērtēt to iespējamo pielietojumu vides aizsardzības problēmu risināšanā.

Darba novitāte: Darbā veikta ar dažādām metodēm iegūtu un modificētu nanostrukturētu TiO₂ fotokatalizatoru aktivitātes salīdzināšana vienādos apstākļos. Pirmo reizi, izmantojot mikroviļņu sintēzes metodi, iegūti TiO₂ nanošķiedru fotokatalizatori ar virsmu līdz 390 cm², kuru šķiedras veido individuāli nanovadi ar

diametru 5-15 nm. Iegūti multifunkcionāli materiāli, kuru lietojums iespējams arī biodīzeļdegvielas ražošanā un gaismu emitējošu materiālu ražošanā.

Darba praktiskā nozīme: Darbā iekļauto pētījumu tematika ir cieši saistīta ar Eiropas Savienības izstrādātajām pētījumu programmām, piemēram, Framework 7, COST Action 540 un Horizon 2020, kā arī ar Ministru kabineta 2014. gada 7. oktobra rīkojumā Nr. 558 "Par valsts pētījumu programmām" apstiprinātajiem valsts pētījumu programmu prioritārajiem zinātnes virzieniem:

- "Vide, klimats un enerģija" "Energoefektīvi un oglekļa mazietilpīgi risinājumi drošai, ilgtspējīgai un klimata mainību mazinošai energoapgādei (LATENERGI)".
- "Inovatīvie un uzlabotie materiāli, viedās tehnoloģijas" "Daudzfunkcionālie materiāli un kompozīti, fotonika un nanotehnoloģijas (IMIS²)" [3].

Iegūtos TiO₂ fotokatalizatorus iespējams ieviest rūpnieciskā ražošanā, nodrošinot ar organiskajiem savienojumiem piesārņoto notekūdeņu attīrīšanu fotokatalīzes ceļā pirms notekūdeņu nonākšanas apkārtējā vidē.

Iegūtos TiO₂ fotokatalizatorus efektīvi var lietot biodīzeļdegvielas sintēzes procesā radušos blakusproduktu, piemēram, glicerīna oksidēšanai.

Ar Eu modificētiem TiO₂ paraugiem piemīt ne tikai fotokatalītiskas īpašības, bet tie ir arī luminiscenti materiāli, tāpēc lietojami gaismu emitējošu elementu izgatavošanā.

Aizstāvāmās tēzes:

1. Attīstītā TiO₂ fotokatalizatoru sintēzes tehnoloģija mikroviļņu reaktorā un to tālāka modificēšana ar dārgmetāliem ir perspektīva lietojumam ūdens attīrīšanā no organisko vielu piesārņojuma un glicerīna pārstrādē (oksidēšanā).
2. Izstrādātie titāna plāksnišu anodēšanas un plazmas elektrolītiskās oksidēšanas apstrādes un modificēšanas paņēmieni ir perspektīvs pamats uz virsmas fiksētu fotokatalizatoru izveidei, kompensējot to zemāku fotokatalītisko aktivitāti ar katalizatora virsmas palielināšanu.

Darba aprobācija:

Par promocijas darba zinātniskajiem sasniegumiem un galvenajiem rezultātiem ziņots 11 starptautiskās konferencēs (13 ziņojumi), 4 vietējās konferencēs, publicētas 10 pilna teksta zinātniskās publikācijas (8 indeksējamas SCOPUS datu bāzē) un 14 tēzes konferenču tēžu krājumos.

Publikācijas:

1. **Drunka, R.**, Grabis, J., Krumina, A. Preparation of Au, Pt, Pd and Ag doped TiO₂ nanofibers and their photocatalytic properties under LED illumination. *Key Engineering Materials*, **2018**, Vol. 762, pp 283-287, ISSN 1662-9795. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.762.283. SCOPUS
2. Chornaja, S., **Drunka, R.**, Dubencovs, K., Zhizhkuna, S., Jankovica, D., Kunakovs, J., Krumina, A., Sile, E. Au Supported TiO₂-nanofibers As Novel Catalysts for Glycerol Oxidation. *Key Engineering Materials*. **2018**, Vol 762, pp.294-299. ISSN 1013-9826. e-ISSN 1662-9795. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.762.294. SCOPUS
3. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, D., Rasmane, D., Krumiņa, A. Synthesis, photocatalytic properties and morphology of various TiO₂ nanostructures modified with gold. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, **2017**, Vol. 66, No. 4, pp. 479-485. ISSN 1736-6046. e-ISSN 1736-7530. doi: 10.3176/proc.2017.4.18. SCOPUS
4. **Drunka, R.**, Grabis, J., Krumiņa, A. Microwave Assisted Synthesis, Modification with Platinum and Photocatalytical Properties of TiO₂ Nanofibers. *Materials Science = Medziagotyra*, **2016**, Vol. 22, No. 1, pp. 138-141. ISSN 1392-1320. e-ISSN 2029-7289. doi:10.5755/j01.ms.22.1.7353. SCOPUS
5. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, D., Krumina, A. Microwave Synthesis and Properties of Thin Layer Pt Modified TiO₂ Nanofibers. *Key Engineering Materials*, **2016**, Vol. 721, pp. 383-388. ISSN 1662-9795. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.721.383. SCOPUS
6. Cornaja, S., Sile, E., **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, D., Kunakovs, J., Dubencovs, K., Zizkuna, S., Serga, V. Pt Supported TiO₂ - Nanofibers and TiO₂- Nanopowder as Catalysts for Glycerol Oxidation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **2016**, Vol. 118, Iss. 2, pp .1-16. ISSN 1878-5190. e-ISSN 1878-5204. doi:10.1007/s11144-016-1067-9. SCOPUS
7. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, D., Rasmane, D., Krumina, A. Photocatalytic Properties of Precious Metal Doped TiO₂ Nanopowder. *Riga Technical University 57th International Scientific Conference "Materials Science and*

- Applied Chemistry" (MSAC 2016): Proceedings and Programme*, Latvia, Riga, 21 October, 2016. Riga: RTU Press, **2016**, pp. 57-62. ISBN 978-9934-10-861-7.
8. Smits, K., Millers, D., Zolotarjovs, A., **Drunka, R.**, Vanks, M. Luminescence of Eu ion in alumina prepared by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science* **2015**, Vol. 337, pp. 166–171. doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.085 SCOPUS
 9. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, D., Krumina, A., Rasmāne, D. Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of sulphur and platinum modified TiO₂ nanofibers. *IOP Conference Series: Material Science Engineering*, **2015**, Vol. 77, 012010. doi:10.1088/1757-899X/77/1/012010. SCOPUS
 10. **Drunka, R.**, Grabis, J., Patmalnieks, A. Synthesis and photocatalytic activity of modified TiO₂ nanopores and nanotubes. Conference proceedings *CYSENI* **2013**, ISSN 1822-7555, pp. 440-447.

Citas publikācijas:

1. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, Dz., Patmalnieks, A. Preparation and Photocatalytic Activity of Doped TiO₂ Nanotubes. *Latvian Journal of Chemistry*, **2011**, Vol. 50, Iss. 3 - 4, pp. 250-255.

Dalība konferencēs:

1. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica D., Krumina, A. Preparation of Au, Pt, Pd and Ag doped TiO₂ nanofibers and their photocatalytic properties under LED visible light illumination. In: *The 34th Scientific Conference of Institute of Solid State Physics, University of Latvia*, Latvia, Riga, February 20-22nd, **2018**.
2. **Drunka, R.**, Grabis, J., Krūmiņa, A. Ar Au, Pt, Pd, un Ag modificētu TiO₂ nanošķiedru sintēze un fotokatalītisko īpašību pētījumi, lietojot LED gaismas avotu. *Riga Technical University 58th International Scientific Conference "Materials Science and Applied Chemistry" 2017*, Latvia, Riga, October 12-18th, **2017**.
3. Čornaja, S., **Drunka, R.**, Dubencovs, K., Žižikuna, S., Kunakovs, J., Sīle, E., Jankoviča, D., Krūmiņa, A. Jauni uz TiO₂ nanošķiedrām uznesti Au katalizatori glicerīna oksidēšanā. *Riga Technical University 58th International Scientific*

- Conference "Materials Science and Applied Chemistry" 2017*, Latvia, Riga, October 12-18th, **2017**.
4. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankoviča, D., Krūmiņa, A., Rašmane, D. Synthesis, photocatalytic properties and morphology of various TiO₂ nanostructures modified with gold. In: *international Conference "Functional Materials and Nanotechnologies 2017"*, Estonia, Tartu, April 25-27th, **2017**.
 5. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankoviča, D., Krumina, A., Rasmane, D. Comparing Studies of Synthesis and Photocatalytic Properties of Various Morphology TiO₂ Nanostructures Modified with Precious Metals. In: *The 33rd Scientific Conference of Institute of Solid State Physics, University of Latvia*, Latvia, Riga, February 22-24th, **2017**.
 6. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, D., Krumina, A., Rasmane, D. Photocatalytic Properties of Precious Metals Modified TiO₂. In: *25th International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology Baltmattrib 2016*, Latvia, Rīga, November 3rd-4th, **2016**.
 7. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, D., Rasmane, D., Krumina, A. Photocatalytic Properties of Precious Metal Doped TiO₂ Nanopowder. In: *Riga Technical University 57th International Scientific Conference "Materials Science and Applied Chemistry" (MSAC 2016)*, Latvia, Riga, October 21st, **2016**.
 8. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, D., Krumina, A., Rasmane, D. Synthesis and Modification of TiO₂ Nanofibers and Their Photocatalytic Properties. In: *The 32nd Scientific Conference of Institute of Solid State Physics, University of Latvia*, Latvia, Riga, February 17-19th, **2016**.
 9. **Drunka, R.**, Grabis, J., Smits, K. Microwave synthesis and properties of thin layer TiO₂ nanofibers coating. In: *24th International Baltic Conference Baltmattrib 2015*, Estonia, Tallinn, November 5-6th, **2015**.
 10. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, D., Krumina, A., Rasmane, D. Preparation of Au modified TiO₂ nanofibers and their photocatalytic activity. In: *International Conference Functional Materials and Nanotechnologies 2015*, Vilnius, Lithuania, October 5-8th, **2015**.
 11. **Drunka, R.**, Grabis, J., Jankovica, D., Krumina, A. Preparation of Ag modified TiO₂ nanofibers and their photocatalytic activity. In: *International Conference EuroNanoForum 2015*. Latvia, Riga, June 10-12th, **2015**.

12. **Drunka, R.**, Grabis, J., Patmalnieks, A. Microwave assisted synthesis and photocatalytic properties of sulfur and platinum modified TiO₂ nanofibers. In: *International conference 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference on Functional Materials and Nanotechnologies – RCBJSF–2014-FM&NT*. Latvia, Riga, October 29th - November 2nd, **2014**.
13. Smits, K., Millers, D., Maniks, J., Zolotarjovs A., **Drunka, R.** Comparative Studies of Alumina Coatings on Aluminum Prepared with Electrochemical and Plasma Electrolytic Oxidation Routes. In: *International Conference 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference on Functional Materials and Nanotechnologies – RCBJSF–2014-FM&NT*, October 29th- November 2nd, Latvia, Riga, **2014**.
14. **Drunka, R.**, Grabis, J. Microwave asisted synthesis, modification with platinum and photocatalytic properties of TiO₂ nanofibers. In: *23rd International Baltic Conference Materials Engineering 2014*, Lithuania, Kaunas, October 23 – 24th, **2014**.
15. **Drunka, R.**, Grabis, J. Mikroviļņos sintezētu TiO₂ nanošķiedru īpašību pētījumi. *30. ikgadējā LU CFI konference*. Rīga, Latvija, 19. – 21. februāris, **2014**.
16. **Drunka, R.**, Grabis, J., Patmalnieks, A. Synthesis and photocatalytic activity of modified TiO₂ nanopores and nanotubes. In: *International Conference. CYSENI 2013*, Lithuania, Kaunas, May 29-31st, **2013**.
17. **Drunka, R.**, Grabis, J., Patmalnieks, A. Synthesis and photocatalytic properties of modified TiO₂ nanotubes. In: *International Conference. Functional materials and nanotechnologies 2013*, Estonia, Tartu, April 21-24th, **2013**.

Cita veida rezultātu prezentēšana:

Drunka R. Ūdeņraža enerģētika Latvijā. Referāts Salaspils zinātnes nedēļas ietvaros. LU Bioloģijas institūts, Salaspils, 2014.gada 24.aprīlis.

Projekti:

Pētījumi veikti Valsts pētījumu programmas ‘‘IMIS²’’ un ERAF 1.1.1.1/16/A/079 ‘‘Saules gaismā aktīvu fiksētu TiO₂-ZnO sistēmas fotokatalizatoru izstrāde’’ projektu ietvaros.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Katalīze un katalizatori

Pirmie pētījumi par katalīzi saistāmi ar Latviju, kad laika posmā no 1881. gada līdz 1884. gadam Vilhelms Ostvalds pētīja skābju un bāzu ietekmi uz ķīmisko reakciju ātrumu. 1884. gadā viņš sāka šķīdumu elektrovadītspējas pētījumus. Ziņojumā par šo pētījumu rezultātiem V. Ostvalds pierādīja, ka pastāv proporcionalitāte starp skābju ietekmi uz ķīmiskās reakcijas ātrumu un ātrumu, ar kādu skābes jonu ietekmē norit elektronu pārnese elektrolīzes eksperimentā. Šie pētījumi bija pamats skābju-bāzu katalīzes teorijai [4, 5]. Par ieguldījumu katalīzes, ķīmiskā līdzsvara un ķīmisko reakciju ātruma teorijas izstrādē, V. Ostvalds 1909. gadā saņēma Nobela prēmiju [6].

Katalizators ir viela, kas maina reakcijas norises ātrumu, bet pati šajā reakcijā ķīmiski nemainās.

Aktivācijas enerģija ir enerģijas daudzums, kas jāpievada 1 molam vielas, lai visas molekulas kļūtu aktīvas. Molekulas, kurām piemīt tāda enerģija, sauc par aktīvām molekulām. Aktivācijas enerģijas lielumu nosaka saites tips izejvielu molekulās. Vismazākā aktivācijas enerģija ir reakcijām starp joniem šķīdumā, jo saites starp joniem ir jau pilnīgi sarautas disociācijas procesā, tāpēc reakcijas notiek praktiski momentāni. Ja aktivācijas enerģija ir ļoti maza ($E_a < 40$ kJ/mol), tas nozīmē, ka ievērojama daļa sadursmju starp reaģējošo vielu molekulām noslēdzas ar reakciju. Ja aktivācijas enerģija ir ļoti liela ($E_a > 120$ kJ/mol),niecīga daļa reaģējošo vielu daļiņu sadursmju noslēdzas ar ķīmisku reakciju. Katalizatoru darbības pamatā ir to spēja samazināt reakcijas aktivācijas enerģiju, kas, savukārt, veicina reakcijas ātruma pieaugumu.

Reakcijas, kuru norisei nepieciešama ievērojama aktivācijas enerģija, sākas ar saišu saraušanu vai pavājināšanos starp atomiem izejvielu molekulās. Vielas pāriet nestabilā stāvoklī, kam raksturīga liela enerģijas rezerve. Šo stāvokli sauc par aktīvo kompleksu, un tieši šī stāvokļa sasniegšanai nepieciešama aktivācijas enerģija. Nestabilais aktīvais komplekss eksistē ļoti īsu laiku. Tas sadalās, veidojoties reakcijas produktiem un izdaloties enerģijai.

Aktīvais komplekss ir starpstāvoklis kā tiešās reakcijas, tā arī pretreakcijas norises gaitā. Enerģijas ziņā no izejvielām tas atšķiras par lielumu, kas vienāds ar tiešās

reakcijas aktivācijas enerģiju, bet no reakcijas produktiem – par lielumu, kas vienāds ar pretreakcijas aktivācijas enerģiju. Tiešās reakcijas un pretreakcijas aktivācijas enerģiju starpība ir vienāda ar reakcijas siltumefektu ΔH .

Reakcijai nepieciešamā enerģija ir pievadāma siltumenerģijas, UV vai VIS gaismas vai radioaktīvā starojuma enerģijas veidā. Siltumenerģiju pievada, karsējot izejvielas. Rezultātā tiek aktivētas visas molekulas. VIS vai UV starojuma iedarbībā notiekošās reakcijas sauc par fotoķīmiskajām reakcijām. Gaismas kvanta enerģija ir liela, tādēļ var realizēt reakcijas, kuru aktivācijas enerģija ir augsta. Sildot izejvielas, tādu pašu aktivācijas enerģiju var pievadīt, paaugstinot temperatūru līdz vairākiem tūkstošiem grādu, ko praksē nav iespējams realizēt.

Zviedru ķīmiķis S. A. Arrēniuss 1889. gadā apgalvoja, ka ne katras reaģējošo vielu sadursmes rezultātā rodas reakcijas produkts. Sadursmes rezultātā reakcijas produkts rodas tikai tad, ja molekulām piemīt pietiekami liela enerģija. S. A. Arrēniuss definēja sakarību starp reakcijas ātruma konstanti un aktivācijas enerģiju:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ kur:} \quad (1.1.)$$

K – reakcijas ātruma konstante (mol/L·s)

R – universālā gāzu konstante (8,314 J/mol·K)

T – absolūtā temperatūra, K

e – naturālā logaritma bāze (2,718)

E_a – aktivācijas enerģija (J/mol)

A – pirmseksponeciālais faktors, kas ietver kopējo sadursmju skaitu un reakcijas ģeometrisko izdevīgumu (stērisko faktoru).

Reizinātāju $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ sauc par Bolcmaņa faktoru. Tas parāda, cik liela daļa N/N_0 no molekulu kopējā skaita N_0 ir aktīva. Ja reakcijai nav nepieciešama aktivācijas enerģija $E_a = 0$, tad $e^0 = 1$, tas nozīmē, ka visas molekulas ir aktīvas. Lielāka aktivācijas enerģija E_a reakcijai izveido negatīvāku skaitļa e kāpinātāja vērtību, tāpēc Bolcmaņa faktors ir mazāks par vienu ($e^{-\frac{E_a}{RT}} < 1$) un mazāka kļūst reakcijas ātruma konstante K [7].

Svarīgi, ka katalizatori neietekmē reakcijas termodinamiku, tāpēc reakcijām ar katalizatora klātbūtni siltumefekts būs tāds pats kā bez tā.

Katalizatorus pēc to agregātstāvokļa un reakcijas vides iedala homogēnos un heterogēnos. Homogēnajā katalīzē katalizatori un reaģējošās vielas atrodas vienā agregātstāvoklī. Katalīzes process šajā modelī norit ap katalizatora molekulu, ap kuru koordinējas reaģējošās vielas. Tās reaģē ar katalizatoru, par reakcijas produktiem veidojot nestabilus starpproduktu, kuri strauji sadalās, veidojot sākotnējo katalizatoru un reakcijas produktus [8–10].

Heterogēnai katalīzei ķīmijā ir daudz lielāks praktiskais pielietojums nekā homogēnai katalīzei. Heterogēnie katalizatori ir cietas vielas, kuras veicina reakciju norisi starp vielām šķidrā vai gāzveida fāzē. Heterogēnās katalīzes pamatā ir adsorbcijas un desorbcijas procesi. Uz katalizatora virsmas reaģējošo vielu molekulas adsorbējas un katalizatora ietekmē pavājinās to iekšējās saites un samazinās reakcijas aktivācijas enerģija. Tā kā saites starp reakcijas produktu molekulām un katalizatoru ir vājākas, reakcijas produktu molekulas desorbējas no katalizatora virsmas.

Elektrokatalīze ir heterogēnās katalīzes īpašs paveids. To raksturo elektroķīmiska reakcija uz elektroda, kuras rezultātā notiek elektrona pārnese uz robežvirsmu elektrods - elektrolīts. Elektroķīmisko reakciju galvenā īpatnība ir enerģijas veida maiņa, bez siltuma izdalīšanās. Tas nozīmē, ka, atšķirībā no ķīmiskajās reakcijas, kur molekulu sadursme parasti ir eksotermiska, elektroķīmiskajā reakcijā reakcijas enerģija pārvēršas elektriskajā. Tātad elektrokatalīze ir efektīvāka un ar mazākiem enerģijas zudumiem. Arī apkārtējā vidē notiekošie bioloģiskie Saules enerģijas piesaistīšanas procesi ir elektroķīmiski [10].

Fotokatalīze ir katalītisks process, kas notiek katalizatoru un gaismas ietekmē. Šī procesa pamatā ir vielas spēja absorbēt fotonu enerģiju, kas lielāka par to aizliegtās zonas platumu un veidot elektronu un caurumu pārus. Minētās vielas veido fotokatalizatoru saimi. Elektronu un caurumu pārus veidošanās veicina tādu aktīvu daļiņu veidošanos kā hidroksilradikāļi (OH^\cdot) un superoksīda anjoni ($\text{O}^{2-\cdot}$) rašanos, kas veicina oksidēšanās-reducēšanās procesu norisi.

1.2. TiO_2 fotokatalizatori

Pagājušā gadsimta septiņdesmitajos gados, japāņu zinātnieks Akira Fudžišima atklāja, ka TiO_2 piemīt fotokatalītiskas īpašības [11]. Vēl dažus gadus vēlāk viņš atklāja, ka TiO_2 piemīt arī hidrofilas īpašības - tas labprāt pievelk ūdens molekulas.

Aizliegtās zonas platumu ir enerģijas starpība starp vadāmības zonu, kurā atrodas ar noteiktas enerģijas gaismu ierosināti elektroni, un valences zonu, kurā atrodas

pozitīvi lādēti caurumi. Pozitīvi lādēti caurumi veidojas, kad no vielas kristālrežģa gaismas starojuma ietekmē tiek ierosināti un izsisti elektroni.

Titāna dioksīda izmantošana elektroķīmiskajās šūnās pamatojas uz elektronu pārnesei no valences zonas uz vadītspējas zonu UV un VIS starojuma ietekmē.

Gaismas viļņa garums ir saistīts ar gaismas enerģiju - jo īsāks viļņa garums, jo lielāka tā enerģija. Tātad fotokatalizators redzamajā gaismā, saņems mazāk enerģijas, kā gadījumā, ja to lieto UV starojumā, pie vienādas starojumu intensitātes. Tāpēc vairums fotokatalizatoru UV starojumā ir aktīvāki kā VIS starojumā.

Pamatā fotona ar enerģiju $h\nu \geq E_g = 3.2 \text{ eV}$ absorbcija uz titāna dioksīda virsmas izraisa šādas reakcijas:

Electrona-cauruma pāra veidošanās:



Adsorbētā ūdens oksidācija ar caurumiem:



Adsorbētā skābekļa jonizācija ar elektroniem:



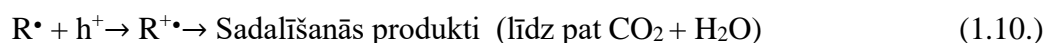
Adsorbēto hidroksīdjonu oksidācija ar caurumiem:



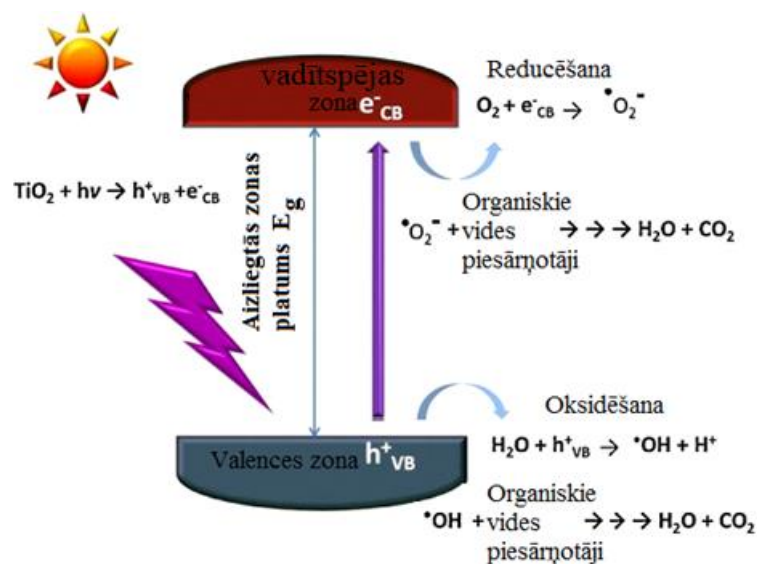
Hidroperoksīda radikāļu veidošanās un tālākās reakcijas:



Organisko vielu oksidēšana ar $\text{OH}\cdot$ radikāļiem



Reakciju mehānisms ir sarežģīts un ietver daudz dažādus posmus (tabula 1.1.), tomēr pamatā ir hidroksilradikāļu iegūšana un organisko vielu oksidēšana ar tiem. Kā redzams 1.1. attēlā, organisko savienojumu reducēšanas procesā skābeklis saņem elektronu un veidojas skābekļa radikālis, kas reducē organisko savienojumu molekulas.

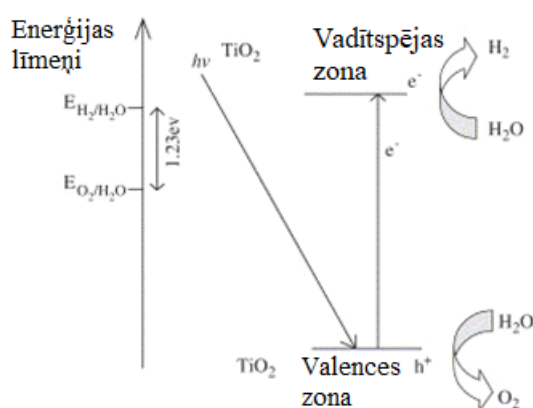


1.1. att. TiO₂ fotokatalizatoru darbības princips [12].

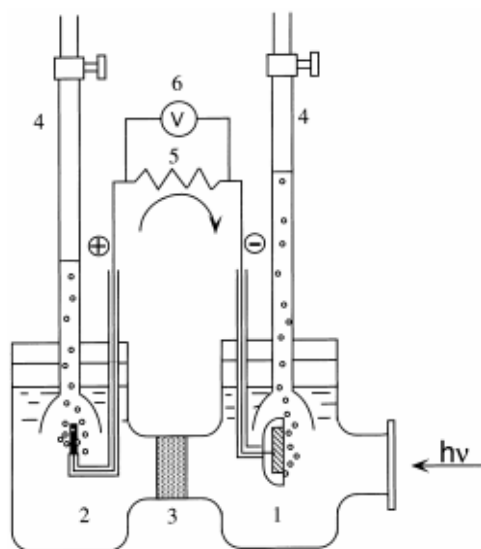
Tabula 1.1. TiO₂ fotokatalītisko reakciju mehānismu posmi atkarībā no lādiņa stāvokļa vielā [13].

Lādiņa ģenerēšanas posms	$\text{TiO}_2 + e^- + h^+_{\text{VB}}$ $\text{M}^{n+} + h\nu \rightarrow \text{M}^{(n+1)+} + e^-_{\text{CB}}$ $\text{M}^{n+} + h\nu \rightarrow \text{M}^{(n-1)+} + h^+_{\text{VB}}$
Lādiņa satveršanas posms	$\text{Ti}^{4+} + e^-_{\text{CB}} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ $\text{M}^{n+} + e^-_{\text{CB}} \rightarrow \text{M}^{(n-1)+}$ $\text{M}^{n+} + h^+_{\text{VB}} \rightarrow \text{M}^{(n+1)+}$ $\text{OH}^- + h^+_{\text{VB}} \rightarrow \text{OH}^\cdot$
Lādiņa atbrīvošanas posms	$\text{M}^{(n-1)+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{M}^{n+} + \text{Ti}^{3+}$ $\text{M}^{(n+1)+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M}^{n+} + \text{OH}^\cdot$
Rekombinācijas posms	$e^-_{\text{CB}} + h^+_{\text{VB}} \rightarrow h\nu$ $\text{Ti}^{3+} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{OH}^-$ $\text{M}^{(n-1)+} + h^+_{\text{VB}} \rightarrow \text{M}^{n+}$ $\text{M}^{(n+1)+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{M}^{n+} + \text{Ti}^{4+}$ $\text{M}^{(n-1)+} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{M}^{n+} + \text{OH}^-$ $\text{M}^{(n+1)+} + e^-_{\text{CB}} \rightarrow \text{M}^{n+}$
Starpplakņu lādiņa pārneses posms	$e^-_{\text{CB}} (\text{Ti}^{3+}; \text{M}^{(n-1)+}) + \text{O} \rightarrow \text{O}^\cdot$ $h^+_{\text{VB}} (\text{OH}^\cdot, \text{M}^{(n+1)+}) + \text{R} \rightarrow \text{R}^+$

Fotokatalizatorus plaši lieto arī ūdens molekulu noārdīšanai un ūdeņraža iegūšanai. Procesu shematisks attēlojums demonstrēts 1.2. attēlā, kurā redzams, ka, līdzīgi kā organisko vielu oksidēšanas un reducēšanas gadījumā, arī ūdens molekulu sašķelšanu veicina elektroni un caurumi, kas veidojas, fotonu enerģiju absorbējot vadāmības zonā. Jāņem vērā, ka fotonu enerģijai jābūt lielākai par 1,23 eV, lai varētu notikt ūdens molekulu sašķelšana. Anatāzam un rutilam aizliegtās zonas platums ir pārāk liels, lai varētu notikt šāda enerģijas pāreja, tāpēc nepieciešams to samazināt, modificējot fotokatalizatorus [14]. Fotokatalīzes šūnas uzbūve demonstrēta 1.3. attēlā.



1.2. att. Ūdens molekulu sadalīšanas fotokatalīzes shēma [14].



1.3. att. Fotokatalīzes šūnas uzbūve ūdens sadalīšanai laboratorijas apstākļos. 1 n tipa TiO_2 pusvadītāja pārklājums, 2 - platīna elektrods, 3 - protonus vadoša membrāna, 4 - bīretes gāzu uzkrāšanai un izdalītā tilpuma noteikšanai, 5 - pretestība, 6 - voltmētrs [15].

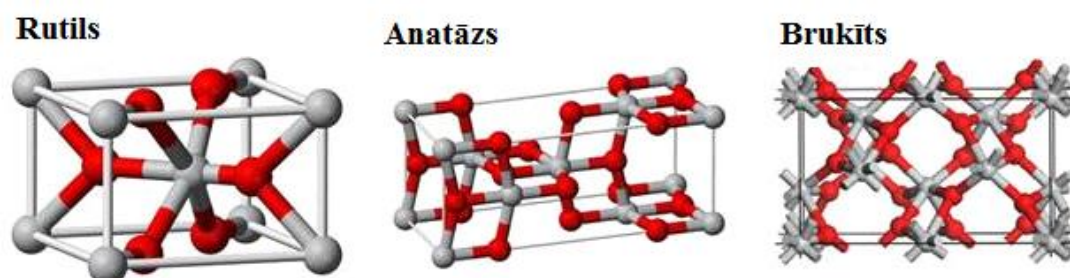
Fotokatalizatoru darba spējas un darbības ilgumu ietekmē katalizatoru indes. Tās absorbēdamās, bloķē katalizatora virsmu un tādējādi traucē reakciju izejvielas

absorbciju. Bieži katalizatorus saindē oglekļa un slāpekļa oksīdi. Viens no katalizatoru lietojumiem ir izplūdes gāzu attīrīšana rūpniecības uzņēmumos, kā arī iekšdedzes dzinēju izplūdes sistēmās, tāpēc rodas nepieciešamība pēc katalizatoru materiāliem, kas spētu darboties arī iepriekš minēto gāzu ietekmē. Ir veikti vairāki pētījumi TiO_2 pielietojumam šajos procesos. Modificētiem TiO_2 fotokatalizatoriem piemīt īpašība reducēt kaitīgos slāpekļa, oglekļa un sēra oksīdus. Šim nolūkam TiO_2 modificē ar MnO_2 , Au, Fe, WO_3 , Pt, CeO_2 , V_2O_5 vai šo vielu maisījumiem [16–24].

1.3. TiO_2 īpašību raksturojums

Titāna dioksīds ir dabā plaši sastopams savienojums, kas veido vairākas kristāliskās formas – anatāzu, rutilu un brukītu (attēls 1.4.).

Rutils ir stabilākā forma un ir ķīmiski inerts. Tas spēj absorbēt gan UV starojumu, gan arī VIS starojumu (kura viļņu garums mazāks par 390 nm).



1.4. att. Rutila, anatāza un brukīta kristālisko režģu uzbūve [25].

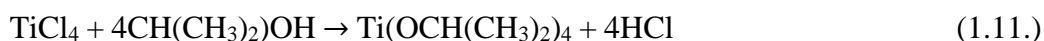
Anatāzs un brukīts fotokatalīzes procesā spēj absorbēt tikai UV starojumu. Šo sakarību nosaka minēto formu aizliegtās zonas platuma vērtība- rutilam tā ir ~3,0 eV, anatāzam ~3,2 eV, brukītam ~3,3 eV [26–28]. Tomēr pēdējos gados vairāku zinātnieku grupu pētījumu rezultāti demonstrē arī modificēta brukīta fotokatalītiskās īpašības, kas ir ar augstāku aktivitāti kā rutilam un anatāzam [6-7]. Vairākos pētījumos apskatītas arī dažādu TiO_2 kristālisko formu maisījumu fotokatalītiskās īpašības. TiO_2 fotokatalītiskās īpašības stipri uzlabo tā fāzu sistēmas anatāzs – rutilis un anatāzs – brukīts [8-9]. Bieži pētījumos par fotokatalītisko īpašību etalonu lieto P25 Degussa TiO_2 nanopulveri, kura sastāvā ir 78% anatāza un 14% rutila, kā arī 8% amorfa oksīda. Šāds oksīdu maisījums uzrāda augstu fotokatalītisko aktivitāti [33].

Rutilam un anatāzam raksturīgs tetragonālais atomu izkārtojums kristālrežģī, savukārt brukītam raksturīgs ortorombisks atomu izkārtojums [28].

Gan anatāzs, gan brukīts karsējot pāriet rutila kristāliskajā fāzē.

Rūpniecībā titāna dioksīdu iegūst no minerāla ilmenīta FeTiO_3 , apstrādājot to ar sērskābi [34]. Laboratorijas apstākļos TiO_2 iegūšanai par izejvielu lieto titāna (IV) hlorīdu [35] vai titāna (IV) izopropoksīdu [36].

TiCl_4 reakcijā ar izopropilspirtu veido titāna(IV)izopropoksīdu, kas hidrolīzes ceļā veido TiO_2 . Aprakstītos procesus raksturo šādi reakciju vienādojumi:



Svarīgākie TiO_2 fizikālo īpašību raksturlielumi apkopoti 1.3. tabulā.

Tabula 1.3. TiO_2 svarīgākās fizikālās īpašības.

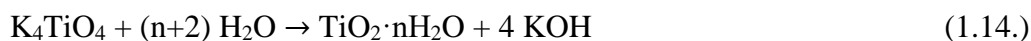
Molmasa	78,89 g/mol
Blīvums	4230 kg/m ³
Kušanas temperatūra	1870 °C
Viršanas temperatūra	2972 °C

TiO_2 reducēšanas ceļā iegūst daudz dažādu nestehiometrisku oksīdu fāžu. TiO_2 ir amfotērs oksīds, kas uzrāda spēcīgākas bāziskās īpašības. Titāna dioksīds praktiski nešķīst ūdenī. Tas nereaģē ar atšķaidītām skābēm un sārmu. TiO_2 reakcijā ar koncentrētu sērskābi veido titāna(IV) sulfātu:



TiO_2 šķīst arī koncentrētā slāpekļskābē, veidojot titāna(IV) nitrāta hidrātu. Atkarībā no karsēšanas atmosfēras TiO_2 kūst 1850–1870 °C temperatūrā. Karsējot TiO_2 gaisā, tas zaudē daļu skābekļa un kūst 1850 °C temperatūrā, bet, karsējot skābekļa atmosfērā, kušanas temperatūra ir 1870 °C.

Sakausējot TiO_2 ar sārmu metālu hidroksīdiem, oksīdiem vai karbonātiem, atkarībā no reakcijas apstākļiem var iegūt daudz dažāda sastāva "titanātus", piem., Me_4TiO_4 , Me_2TiO_3 , $\text{Me}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ un $\text{Me}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, kuri ir stabili tikai cietā agregātstāvoklī, bet ūdenī hidrolizējas,



veidojot titāna(IV) oksīda hidrātu [10].

1.4. Nanostruktūru īpatnējā virsma

Viens no nanomateriālu un fotokatalizatoru svarīgākajiem raksturlielumiem ir to īpatnējā virsma. Īpatnējā virsma raksturo vielas daļiņu kopējo atvērto virsmas laukumu,

kas nanodaļiņām ievērojami atšķiras no liela izmēra daļiņu virsmas laukuma. Vielas īpatnējo virsmu izsaka kā vielas 1 g virsmas laukumu kvadrātmetros (m^2/g) [37].

Smalki disperiem katalizatoriem ir ievērojami augstāka katalītiskā aktivitāte nekā katalizatoriem, kurus veido agregāti vai aglomerāti. Katalīzē bieži izmanto porainus materiālus. Tie var būt izgatavoti no katalizatora materiāla vai no substrāta, kas pārklāts ar katalizatora pārklājumu. Šāda pieeja padara tos ievērojami lētākus, īpaši gadījumos, kad katalizators satur dārgmetālus. Pēc šāda principa veido auto izplūdes gāzu attīrīšanas sistēmās esošos katalizatorus, kur substrāts izgatavots no porainas, termiski izturīgas keramikas, kuras virsma plānā slānī pārklāta ar platīnu un palādiiju saturošu katalizatora materiālu. Tā kā tieši katalizatora virsma ir tā, kas adsorbē reaģējošo vielu molekulas un samazina to aktivācijas enerģiju, tad katalizatora tilpumā esošais vielas sastāvs katalīzes norisi ietekmē ievērojami mazāk. Lietojot katalizatorus, kuru virsmu veido nanostruktūras - nanoporas, nanocaurulītes vai nanošķiedras, iespējams panākt, ka katalizatora īpatnējā virsma sasniedz pat vairākus simtus kvadrātmetru uz gramu. Nanoizmēra oglekļa daļiņām SSA var sasniegt pat $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ [38]. Īpatnējā virsma samazinās, karsējot paraugus, jo daļiņas saķep, veidojas agregāti un aglomerāti, tāpēc bieži vien pētījumos iegūtie rezultāti atšķiras uzreiz pēc sintēzes iegūtiem paraugiem un pēc to termiskās apstrādes un ar iegūtu nepieciešamo fāžu sastāvu. Arvien plašāk pēta nanostruktūras ar sakārtotu orientāciju telpā, piemēram, nanocaurulišu pārklājumus. Šādiem pārklājumiem SSA ir daudz lielāka nekā struktūrām ar haotisku daļiņu savstarpējo novietojumu [38].

Īpatnējo virsmu noteikšanai iespējams noteikt ar vairākām metodēm, tomēr plašāk lietotā ir BET gāzu adsorbcijas metode. BET metodē par adsorbējošo gāzi parasti izmanto slāpekli vai argonu. To 1938. gadā pirmo reizi aprakstīja S. Brunauers, P. H. Emmetts un E. Tellers. Viņi, ņemot par pamatu Lengmīra adsorbcijas modeli vienam molekulai slānim, izvirzīja teoriju par bezgalīga skaita molekulu slāņu adsorbciju uz virsmas, pieņemot, ka nepastāv iedarbība starp adsorbēto molekulu slāņiem. Tādējādi iespējams pielietot Lengmīra adsorbcijas modeli katram molekulai slānim.

Vispārīgā gadījumā:

$$V_a/V_m = C(P/P_o) / [1 + (C-1)(P/P_o)] [1 - (P/P_o)], \quad (1.15.)$$

lietojot vienādojumu eksperimentāli iegūto rezultātu aprēķinos:

$$V_m = V_a(1 - P/P_o), \quad (1.16.)$$

kur P ir adsorbētās gāzes parciālais spiediens, Pa;

P_o - adsorbētās gāzes piesātināta tvaika spiediens, Pa;

V_a - gāzes tilpums normālos apstākļos, mL;

V_m -adsorbētās gāzes tilpums, kas veido vienu gāzes molekulu biezu slāni uz parauga virsmas, mL;

C -gāzes adsorbcijas entalpijas konstante pulverveida paraugiem, bezdimensionāls lielums [39].

Vienam un tam pašam savienojumam atkarībā no sintēzes metodes un izvēlētajiem apstākļiem, var būt atšķirīga SSA, fāžu sastāvs un morfoloģija. Šā iemesla dēļ, literatūras datos nav redzama tieša sakarības starp katalizatoru SSA un to katalītisko aktivitāti. Literatūras dati neļauj izdarīt secinājumus par tiešu īpatnējās virsmas lieluma ietekmi uz TiO_2 fotokatalītisko aktivitāti, jo SSA dažādu autoru darbos atšķiras robežās no dažiem desmitiem m^2/g līdz pat $1629 \text{ m}^2/\text{g}$. Vairākos pētījumos, paraugi ar mazāku SSA uzrāda labākas fotokatalītiskās īpašības, nonākot pretrunā ar katalīzes pamatlikumiem [40–45]. Lietojot P25 nanopulveri ar kristālītu izmēriem 20-30 nm un īpatnējo virsmu $\sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ kā izejvielu mikroviļņu sintēzē, tā daļiņu kristālītu izmēri samazinās līdz 5-10 nm, savukārt īpatnējā virsma var sasniegt $175 \text{ m}^2/\text{g}$, jo veidojas specifiskas nanostruktūras [46]. Tas ļauj secināt, ka nanostruktūru iegūšana ļauj palielināt īpatnējo virsmu un samazināt kristālītu izmērus, kas savukārt var uzlabot kontaktvirsmu ar fotokatalīzē lietoto šķīdumu un nodrošināt, ka vienlaicīgi lielāks skaits molekulu nonāk kontaktā ar fotokatalizatoru.

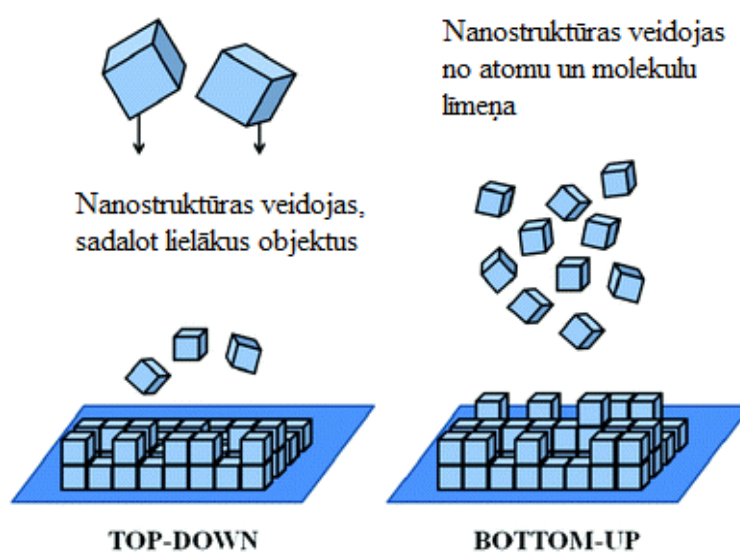
Tomēr īpatnējā fotokatalizatoru virsma nav vienīgais faktors, kas nosaka to aktivitāti. Fotokatalizatoru aktivitāti ietekmē arī parauga kristāliskā struktūra, tās defekti un tīrība.

1.5. TiO_2 nanostruktūru iegūšanas metodes un lietojums fotokatalīzē

Fotokatalizatoru izveidē plaši lieto nanostrukturētas vielu daļiņas un to keramikas. Izvēli par labu šāda izmēra daļiņu lietojumam nosaka gan ekonomiskie apstākļi – samazinās vielas daudzums kāds nepieciešams konkrētā uzdevuma veikšanai, līdz ar to samazinās arī fotokatalizatora izmaksas, gan arī nanodaļiņu unikālās īpašības salīdzinot tās ar makroizmēru daļiņām. Nanodaļiņām ir lielāka īpatnējā virsma. Iespējams iegūt porainas nanostruktūras, kas nodrošina daudz lielāku kontaktvirsmu katalīzes procesiem. Tām piemīt atšķirīgas ķīmiskās un fizikālās īpašības, kuras nosaka

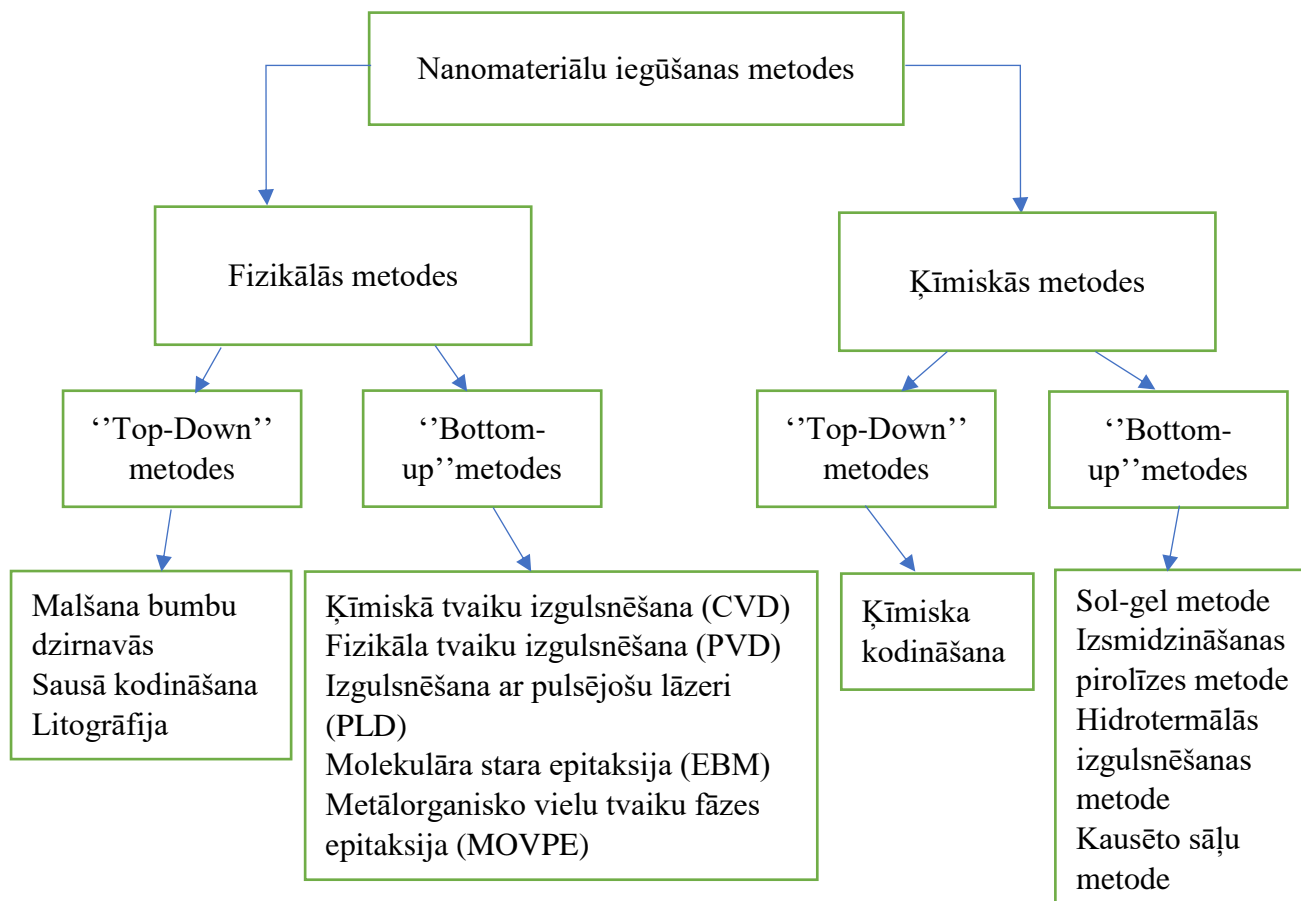
ne tikai klasiskās fizikas likumi, bet arī kvantu ķīmijas likumi. TiO₂ nanodaļiņām ir augstākā fotokatalītiskā aktivitāte, nekā makro izmēra TiO₂ daļiņām [47, 48].

Nanostruktūras iegūst sadalot lielākus objektus sīkākās daļās (*Top down*) vai no atomiem un molekulām izveidojot nepieciešamo izmēru un ķīmiskā sastāva daļiņas (*Bottom up*) (skatīt attēlu 1.5.). Ar abām metodēm iespējams iegūt analoga izmēra un ķīmiskā sastāva nanosavienojumus, taču ar atšķirīgām fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām.



1.5. att. Galvenās nanostruktūru iegūšanas koncepcijas [49].

Abas koncepcijas balstās uz fizikālajām un ķīmiskajām sintēzes metodēm. Fizikālās metodes ir energoietilpīgas un dārgas, jo nepieciešama specifiska aparatūra. Savukārt ķīmiskās metodes ir daudz vieglāk realizējamas un lētākas. Svarīgākās nanosavienojumu sintēzes metodes apkopotas 1.6. attēlā. Minētās metodes ļauj iegūt dažādas nanostruktūras ar ļoti dažādām fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām [47, 50, 51].

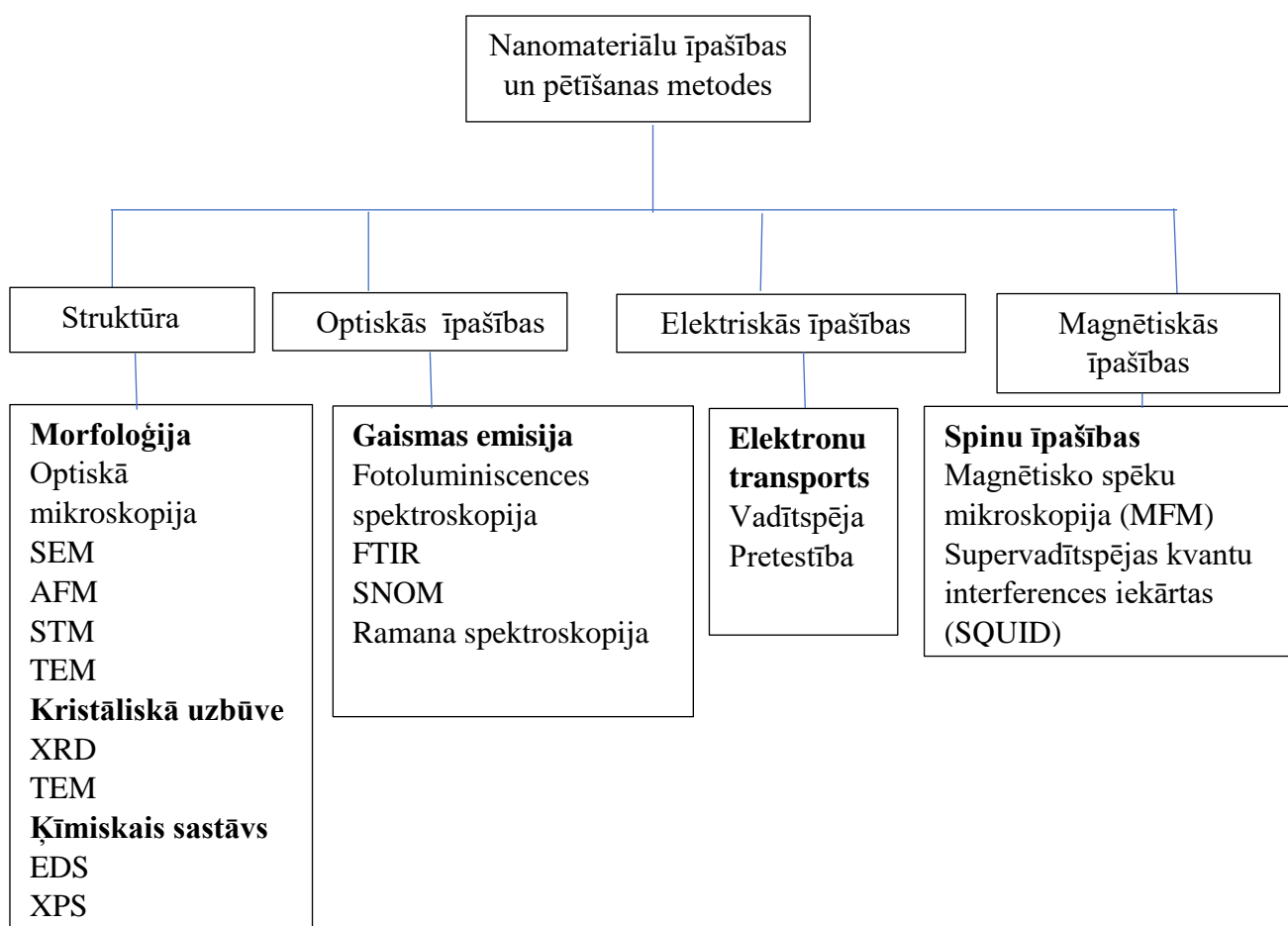


1.6.att. Svarīgākās nanostruktūru iegūšanas metodes [52].

Nanostruktūru iegūšanas metodes tiek plaši pētītas pēdējo gadu desmitu laikā, tāpēc strauji attīstījušās arī nanostruktūru analīzes metodes. 1.7. attēlā apkopotas svarīgākās nanomateriālu analīzes metodes. Morfoloģijas raksturošanai lieto SEM, TEM, AFM, STM, kā arī optiskos gaismas mikroskopus. Fāžu sastāva un elementu kvalitatīvai un kvantitatīvai analīzei lieto XRD, XRF, EDS, XPS metodes. Optiskās īpašības raksturo, izmantojot fotoluminiscenci, FTIR, SNOM, Ramana spektroskopiju. Nanomateriāliem svarīgs raksturlielums ir arī to slapināšanas kontaktleņķis, jo tas nosaka, cik liela nanomateriālu virsma saskarsies ar šķīdumu. Lietojot nanomateriālus elektrotehnikā, ļoti svarīgs parametrs ir to elektrovadītspēja. Nanomateriālus lieto arī par aizsargpārklājumiem citu materiālu aizsardzībai pret mehāniskiem un ķīmiskiem bojājumiem, tāpēc nanomateriālu raksturošanai lieto arī fizikālās metodes - cietības, termiskās stabilitātes un virsmas raupjuma noteikšana. Svarīgs parametrs ir arī

materiāla Zeta potenciāls, jo tas nosaka, kādā pH intervālā nanostrukturēti fotokatalizatori būs aktīvi [53–56].

Nanomateriālu lietojumam fotokatalīzē ir ierobežojumi, kas saistīti tieši ar nelielu daļiņu izmēru. Nanodaļiņas ir grūti atdalīt no šķīdumiem pēc fotokatalīzes procesa beigām, tāpēc pamatota ir izvēle veidot nanostrukturās uz katalizatoru nesēju virsmām. Risinājums problēmai ir veidot porainus TiO₂ nanostrukturā pārklājumus uz titāna vai kāda cita materiāla virsmas vai arī atsevišķas daļiņas fiksēt uz nesēja virsmas ar ķīmiskajām vai fizikālajām metodēm. Perspektīvi ir TiO₂ nanošķiedru pārklājumi, jo tiem ir augstāka fotokatalītiskā aktivitāte, un tos ir ērti atdalīt no šķīduma pēc fotokatalīzes procesa beigām [57].



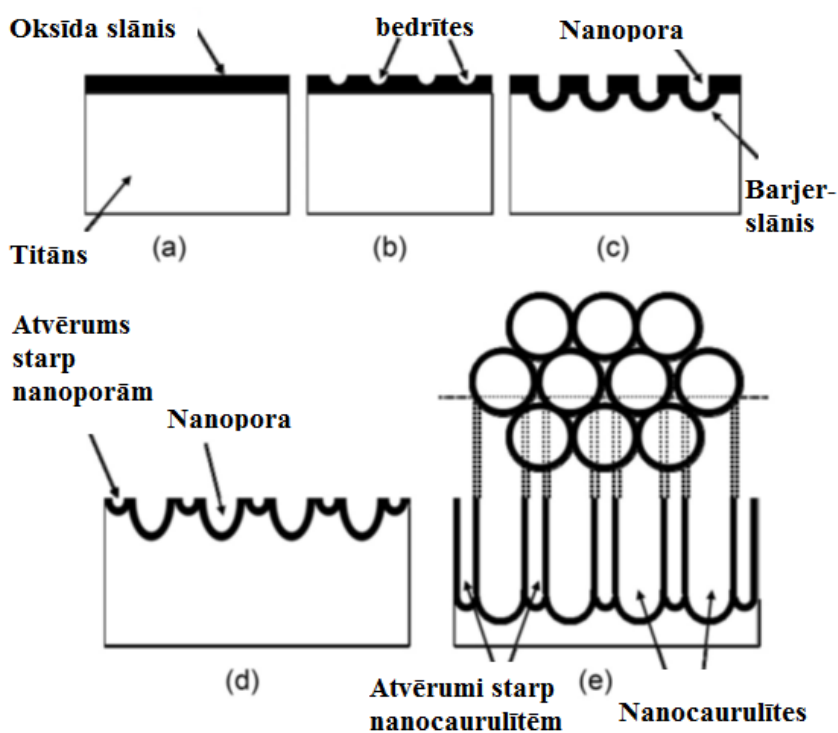
1.7.att. Svarīgākās nanomateriālu īpašības un analīzes metodes [52].

1.5.1. Anodēšanas metode

Viena no plašāk literatūrā apskatītajām TiO₂ nanostrukturā iegūšanas metodēm ir anodēšana. Anodēšana ir metālu virsmas elektrolītiska oksidēšana elektriskās strāvas

ietekmē. Nosaukums anodēšana radies no vārda ‘‘anods’’, kas ir elektrods, pie kura pieslēgts elektriskās strāvas pozitīvais pols. Anodēšanu plaši lieto metālu apstrādē, lai ar metāla oksīda slāni aizsargātu metālus no korozijas. Tā kā titāns vairumā skābju ir inerts un no neorganiskajām skābēm reaģē tikai ar fluorūdeņražskābi, tad, lai nodrošinātu titāna anodēšanas procesu elektrolīta sastāvā nepieciešams iekļaut fluorīdjonus veidojošus savienojumus. Franču zinātnieki V. Zwillinga vadībā 1999. gadā, veicot anodēšanu hromskābi un fluorūdeņražskābi saturošā elektrolītā, uz titāna virsmas ieguva homogēnu nanocaurulišu pārklājumu [58]. Kopš šī atklājuma ļoti plaši pētīta dažādu apstākļu ietekme uz nanocaurulišu veidošanās procesu un uz caurulišu garumu un diametru. Noskaidrots, ka liela ietekme ir vides pH, temperatūrai, spriegumam un eksperimentu ilgumam. Samazinoties elektrolīta pH, palielinās nanocaurulišu augšanas ātrums [59].

TiO₂ nanocaurulišu veidošanos anodēšanas procesā var aprakstīt ar vairāku procesu kopumu. 1.18. attēlā shematiski demonstrēta nanocaurulišu pārklājuma veidošanās uz titāna virsmas. Vispirms ārējo elektrisko spēku ietekmē uz titāna virsmas veidojas oksīda slānis. Tālāk pie anoda virsmas ārēja elektriskā lauka ietekmē koncentrējas elektrolīta satāvā esošie fluorīda joni, kas reaģē ar TiO₂ slāni un veido TiF₆²⁻ jonus.



1.8.att. TiO₂ nanocaurulišu veidošanās mehānisms [60].

Šajā procesā oksīda slānī veidojas liels skaits neregulāras formas caurumu. Palielinoties anodēšanas laikam, nesakārtotā struktūra pamazām veido sakārtotu, telpā orientētu nanocaurulīšu pārklājumu. Ķīmiskās šķīšanas rezultātā caurumu iekšienē esošais TiO_2 oksīda slānis noārdās, tomēr tā vietā elektroķīmiskās oksidācijas un elektroķīmiskās korozijas rezultātā veidojas jauns TiO_2 slānis. Tātad titāna virsmu kodina un vienlaikus oksidē, bet tā kā titāna šķīšanas process notiek straujāk, titāna virsmā veidojas caurumi. Iestājoties ķīmiskajam līdzsvaram starp elektroķīmiskās oksidēšanas un elektroķīmiskās korozijas procesiem, titāna (IV) oksīda nanocaurulīšu augšana beidzas, bet ķīmiskās korozijas ietekmē virsējais slānis tiek kodināts un caurulīšu gali iegūst homogēnu struktūru. Fluorīdjonu nodrošināšanai elektrolīta sastāvā, visbiežāk lieto atšķaidītu fluorūdeņražskābi vai amonija fluorīdu ar koncentrāciju 0,1-1 wt% no kopējā elektrolīta daudzuma [61]. Ja F^- jonu koncentrācija pārsniedz 1 wt% no kopējā elektrolīta sastāva, uz elektroda virsmas notiek oksīda slāņa kodināšana un nanocaurulīšu vietā veidojas nanoporas ar diametru 40-80 nm [62] vai oksīda slānis atdalās no titāna substrāta.

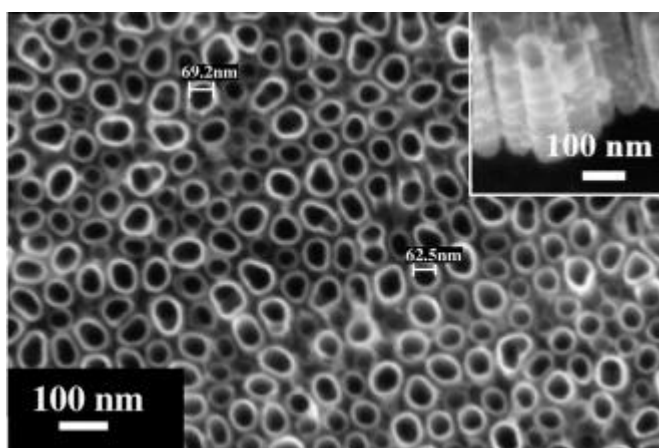
Anodēšanas procesā uz elektrodiem izdalās gāzes, kas uz elektrodu virsmas veido burbuļus un aprūrina anodēšanas procesa norisi, tāpēc ieteicams elektrolīta sastāvā iekļaut arī organiskus savienojumus, piemēram, glicerīnu [63, 64] vai etilēnglikolu [65–67], kas nodrošina elektrolīta viskozitātes izmaiņas. Šādā gadījumā gāzes veido burbuļus ar mazāku diametru, un tie vieglāk atraujas no elektrodu virsmas.

Anodēšanas metodē liela nozīme ir elektrodu sagatavošanai. Lai uz titāna folijas iegūtu kvalitatīvu nanocaurulīšu pārklājumu, titāna virsma rūpīgi jāattīra. Titāna virsmu klāj dabīgs TiO_2 slānis, ko nepieciešams atdalīt pirms anodēšanas. Plaši lieto oksīda slāņa kodināšanas metodi fluorīdjonus saturošos šķīdumos, izmanto arī attīrīšanu ar ultraskaņu un mehānisku parauga pulēšanu gan ar smilšpapīru, gan ar dažāda grauda lieluma dimanta pastām. Labākos rezultātus sniedz šo metožu secīga lietošana. Pēc virsmas apstrādes tā noteikti jāattauko ar acetonu vai etilspirtu [62, 68, 69].

Lai iegūtu homogēnu nanocaurulīšu pārklājumu, iespējams lietot nanoizmēru maskas, kuras ar spiedienu iespiež titāna virsmā defektus. Anodēšanas procesā defektu vietas ļauj ap tām veidoties nanocaurulītēm, tādējādi iespējams kontrolēt to izvietojumu un diametru [70].

Atkarībā no paredzamā uzdevuma, elektrolītu sastāvā vadītspējas nodrošināšanai iekļauj neorganiskas skābes, piemēram, H_2SO_4 , H_3PO_4 , vai to sāļus, piemēram, $(NH_4)_2SO_4$. Par F^- jonu avotu lieto NH_4F vai HF [69, 71].

Noskaidrots, ka palielinoties anodēšanas spriegumam, palielinās nanocaurulišu diametrs [72]. Anodēšanas spriegumu literatūrā uzdod robežās no 10-60V, tomēr visbiežāk izmanto 20-30 V spriegumu, bet anodēšanas ilgums ir no dažām minūtēm līdz vairākām stundām [71, 73, 74]. Kā redzams attēlā 1.8., anodēšanas procesā nanocaurulītes vienmērīgi pārklāj titāna virsmu.



1.9. att. Ar anodēšanas metodi iegūtais TiO_2 nanocaurulišu pārklājuma SEM attēls. Anodēšanas spriegums 20 V, elektrolīta sastāvs 1 M glicerīna šķīdums, kam pievienots 0,7 g NH_4F [75].

1.5.2. Mikroplazmas oksidēšanas metode

Mikroplazmas elektrolītiskā oksidēšana ir porainu oksīda slāņu iegūšanas metode uz elektrolītā iegremdēta metāla virsmas mikro loka izlādē. Mikroplazmas oksidēšanas metode (angliski- micro plasma oxidation, micro-arc discharge oxidation, plazma electrolytic oxidation, PEO [76]) ir metālu elektroķīmiska apstrādes metode, ar mērķi to virsmu pārklāt ar oksīda aizsargslāni, kas kavē korozijas procesus. Atšķirībā no anodēšanas, PEO procesā uz elektroda virsmas novērojama dzirkstsizlāde (skatīt attēlu 1.10.) [77–79]. Dzirksetsizlāde nodrošina ļoti augstas temperatūras īslaicīgu iedarbību uz elektroda virsmu.



1.10. att. PEO process uz metāla elektroda virsmas [80].

Spriegums, ko lieto procesa ierosināšanai, ievērojami pārsniedz anodēšanā izmantoto spriegumu un ir robežās no 100 līdz 600 V atkarībā no elektrolīta. PEO procesā lieto gan vienpolārus, gan bipolārus barošanas avotus.

Lietojot PEO metodi metālu elektroķīmiskai apstrādei, liela nozīme ir piemērota reakcijas trauka izvēlei, jo tam jānodrošina laba siltumapmaiņa, pretējā gadījumā elektrolīta šķīdums strauji sakarst un ir traucēta kvalitatīvu nanostruktūru veidošanās. PEO procesa nodrošināšanai lieto reaktoru ar vairākas reizes lielāku tilpumu kā anodēšanas metodē, atsevišķos gadījumos lieto ar ūdeni dzesējamus reaktorus [76, 77, 81].

Titāna oksidēšana ar mērķi iegūt fotokatalizatorus, lietojot PEO metodi, līdz šim pētīta maz, tomēr šī metode ļauj iegūt nanoizmēru vai makroizmēru poraina oksīda pārklājumu uz titāna virsmas un vienlaicīgi nodrošina TiO₂ modificēšanu, piemēram, ar sēru un aizliegtās zonas platumu samazināšanu no 3,2 eV uz 2,29 eV [76, 81, 82].

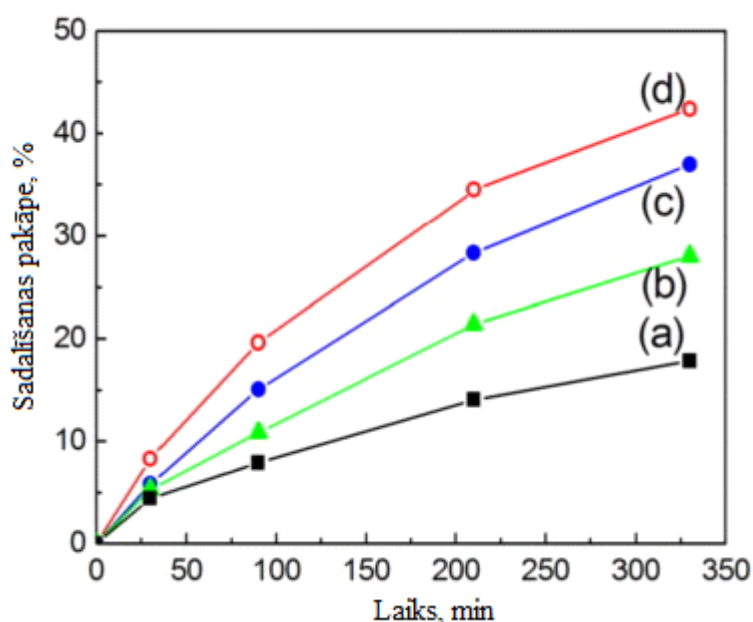
Kā zināms, porainiem materiāliem ir lielāka īpatnējā virsma, tāpēc tos lieto par katalizatoru nesēju materiāliem, uzklājot uz tiem plānu aktīva katalizatora slānīti, piemēram, dārgmetālus platīnu, zeltu vai palādiiju. Tomēr līdz šim literatūrā maz atrodama informācija par PEO metodē iegūto TiO₂ pārklājumu lietojumu katalizatoru nesēju jeb substrātu izgatavošanai [82, 83].

Ar PEO metodi iespējams iegūt Ti; Al; Mg oksīdu pārklājumus ar poru diametru no dažiem desmitiem nanometru līdz pat vairākiem mikrometriem, atkarībā no izlādes strāvas stipruma un sprieguma. Pārklājuma biezums ir tieši atkarīgs no PEO procesa ilguma un var būt robežās no dažiem līdz vairākiem simtiem mikrometriem [83].

Liela nozīme ir arī elektrolīta sastāvam. Titāna PEO procesa nodrošināšanai sekmīgi lieto Na₂SiO₃/ NaH₂PO₄ elektrolītu [84]. Lietojot H₂SO₄/HBO₃ (0,45 g/L) elektrolītu [85], iegūst ar boru modificētu TiO₂ pārklājumu ar labām fotokatalītiskajām

īpašībām. Ja lieto titāna foliju, kas ir pārklāta ar TiN, PEO procesā iegūst ar slāpekli modificētu TiO₂ pārklājumu. Arī šim pārklājumam piemīt fotokatalītiskas īpašības. Kombinējot abas modificēšanas metodes iespējams uzlabot fotokatalītisko aktivitāti.

Kā redzams attēlā 1.11., ar PEO metodi modificēto paraugu uzrādītā aktivitāte UV starojumā ir augstāka, nekā anodētam TiO₂ paraugam. Tomēr nav uzrādīta fotokatalītiskā aktivitāte tīram PEO procesā iegūtam TiO₂ paraugam, kas neļauj spriest par to, kura no iepriekš minētajām elektroķīmijas metodēm dod iespēju iegūt paraugus ar augstāku fotokatalītisko aktivitāti [85].



1.11. att. Dažādu ar PEO metodi iegūtu fotokatalizatoru sadalītā anilīnzilā daudzums % atkarībā no laika. Fotokatalizatora virsmas laukums 7,5 cm². a) nemodificēts TiO₂; b) ar B modificēts TiO₂; c) ar N modificēts TiO₂, d) ar B un N modificēts TiO₂; [85].

Bieži atšķiras arī elektrodu virsmas laukumi, kādi lietoti PEO procesā, līdz ar to atšķiras strāvas blīvums, virsmas īpatnējais laukums un to fotokatalītiskā aktivitāte. Līdzīgas problēmas atrodamas vairumā ar PEO metodi saistīto pētījumu rezultātos, tāpēc būtu nepieciešams veikt pētījumus, kuru rezultātus būtu iespējams savstarpēji salīdzināt.

Ja elektrolīta sastāvam pievieno metālus vai metālu savienojumus, iespējams ar tiem modificēt oksīda pārklājumu. Neliels vara daļiņu piejaukums elektrolītam nodrošina TiO₂ pārklājuma modificēšanu ar Cu un pārklājuma antibakteriālo īpašību uzlabošanu [86].

Programmējamo bipolāru strāvas impulsu ģenerējošu sistēmu lietošanas priekšrocība ir ievērojami zemāka elektrolīta temperatūra procesa laikā, jo iespējams samazināt dzirkstsizlādes ciklu ilgumu un paužu garumu starp izlādes cikliem, tādējādi novēršot elektroda virsmas sakaršanu un elektrolīta vārīšanos. Turklāt, lietojot par modifikatorus dažādu metālu jonus saturošus šķīdumus, iespējams panākt, ka uz viena elektroda secīgi izgulsnējas vairāki metāli, kas PEO procesā modificē oksīda slāni [83].

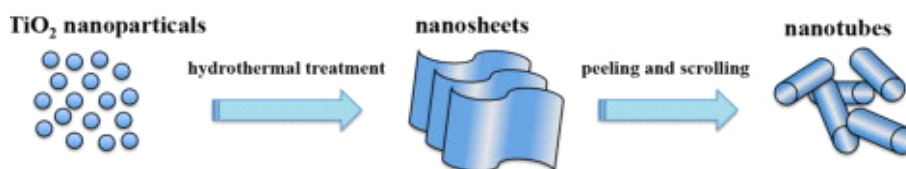
PEO procesā iespējams iegūt dažādas morfoloģijas nanostruktūras. Literatūrā plaši apskatīti dažādu diametru mikroporaini un nanoporaini oksīdu pārklājumi, tomēr iespējams iegūt arī nanocaurulītes un dubultsienu nanocaurulītes. Metodi plaši lieto Al [87–89], Ti [90–92] un Mg [93–95] virsmu modificēšanai, kā arī keramisku pārklājumu iegūšanai. Iegūtiem pārklājumiem ir augsta cietība un mehāniskā nodilumizturība, kā arī izturība pret koroziju [96]. Ja sintēzes procesā oksīda slāni modificē ar retzemju metālu daļiņām, iegūtie materiāli uzrāda arī luminiscentas īpašības [89, 97].

1.5.3. Hidrotermālā sintēzes metode

Hidrotermālā sintēzes metodes pamatā ir suspensiju karsēšana noslēgtā sistēmā paaugstinātā spiedienā. Suspensiju karsējot, rodas paaugstināts spiediens, kas nodrošina nanostruktūru veidošanos.

Hidrotermālo sintēzes metodi plaši lieto TiO₂ nanovadu iegūšanai. Par izejvielām var lietot titāna metālorganiskos savienojumus, no kuriem hidrolīzes ceļā iegūst TiO₂ solu, ko tālāk apstrādā ar 10 M NaOH vai koncentrētu amonjaku, lietojot hidrotermālo metodi. Kā izejvielas var lietot arī TiO₂ nanopulverus. Svarīgs parametrs šajā metodē ir reakcijas ilgums, kas ir robežās no 10 līdz pat 48 stundām. Reakcijas temperatūru izvēlas intervālā 110 – 240 °C [98–101].

Pētījumā [102] noskaidrots, ka hidrotermālās sintēzes rezultātā vispirms veidojas plānas nanoplāksnītes, kas pēc tam sarullējas un veido nanocaurulītes, nanodieģus un pēc tam arī nanošķiedras (skatīt 1.12. attēlu). Lietojot dažādas struktūras izejvielas, iegūto nanostruktūru kristalītu izmēri ir robežās no 4 – 80 nm. Mazāki kristalītu izmēri ir paraugiem, kas iegūti no TiO₂ nanopulveriem, bet lielākie izmēri novēroti, lietojot Ti foliju, kur tie sasniedz 50 – 80 nm.



1.12. att. **TiO₂ nanocaurulišu veidošanās princips, lietojot hidrotermālo sintēzes metodi** [102].

1.5.4. Mikroviļņu sintēzes metode

Mikroviļņu starojums ir nejonizējoša elektromagnētiskā starojuma spektra daļa ar viļņu garumu robežās no 1 mm līdz 1 m (frekvence robežās 300 GHz – 300 MHz). Mikroviļņu starojumu sintēzes iekārtā iegūst lietojot specifisku elektroierīcīmagnetronu. Šādu terminu A. V. Halls ieviesa jau 1921.gadā.

Mikroviļņu starojuma enerģija tieši iedarbojas uz molekulām, strauji veicinot to sakaršanu, jo šķīduma karsēšana notiek tilpumā. Šķīdinātāji mikroviļņu enerģiju absorbē dažādi. Polāri šķīdinātāji ar lielu dipola momentu izdala lielāku siltuma daudzumu nekā nepolāri, jo molekulām ir saskaņota kustība ar elektrisko lauku, kurā tās atrodas, tas, savukārt, veicina intensīvu molekulu rotāciju un šķīdinātāja sasilšanu [103].

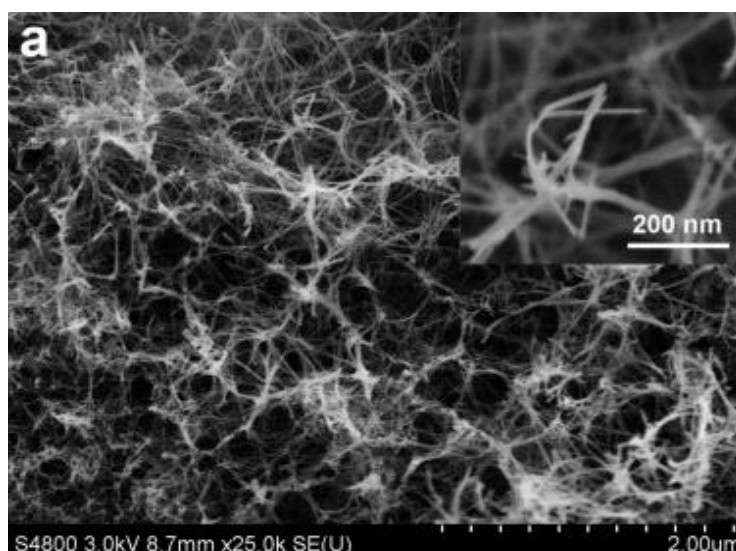
Mikroviļņu reaktoru izmantošana kļuvusi par vienu no ērtākajām metodēm nanomateriālu sintēzē. Pēc darbības principa metode ir līdzīga hidrotermālās sintēzes metodei, taču atšķiras ar īso reakciju laiku [9]. Metodes pamatā ir mikroviļņu starojuma izmantošana noslēgtā sistēmā un lielas enerģijas pievade reakcijas videi, kā rezultātā daļiņas strauji kustās, sasilst un veido paaugstinātu spiedienu [104].

Mainot izejvielu kopējo tilpumu reaktorā un mikroviļņu jaudu, iespējams kontrolēt temperatūru un spiedienu. Mikroviļņu starojuma jauda, atkarībā no izmantotās iekārtas uzbūves, ir no dažiem kilovatiem līdz vairākiem megavatiem.

Metodē limitējošas ir izmantojamo reaģentu fizikālās īpašības - reaģenti nedrīkst būt elektromagnētisko starojumu atstarojoši, kādi ir, piemēram, metāli. Mikroviļņu starojuma, spiediena un maisīšanas ietekmē, iespējams iegūt dažādas morfoloģijas nanodaļiņas, tai skaitā nanošķiedras un nanovadus [46, 104–107].

TiO₂ nanovadu un šķiedru sintēzē ērti izmantot 10 M NaOH šķīdumu. Par izejvielu lieto nanoizmēru anatāzu vai P25 nanopulveri. Noteikts, ka mikroviļņu metodē dažādas morfoloģijas nanodaļiņas veidojas arī, ja sārma koncentrācija ir mazāka, tomēr kvalitatīvu nanovadu un nanošķiedru veidošanās norit tikai koncentrētā sārma šķīdumā. Sintēze realizēta 150 °C temperatūrā [108]. Kvalitatīvas TiO₂

nanošķiedras un nanovadus ar kristalītu izmēru 5 – 10 nm iegūst, ja mikroviļņu starojuma jauda ir 500 W un spiediens reaktorā 0,5 – 3,0 MPa. Šādos apstākļos nanošķiedras un nanovadi veidojas 40 – 70 minūtes ilgā sintēzes procesā. Tomēr, šķiedru sastāvā ir arī dažādi titanāti, tāpēc tās nepieciešams apstrādāt ar 1 M HCl 24 h. Iegūto nanošķiedru un nanovadu SSA ir 165 m²/g. Minētajos apstākļos iegūtās nanošķiedras attēlotas 1.13. attēlā.



1.13. att. TiO₂ nanovadu un nanošķiedru SEM attēli (iegūšanas apstākļi 3.0 MPa, 40 min, 500 W). Paraugš pēc iegūšanas 2 h kasēts 450 °C temperatūrā [46].

Apstrādājot P25 nanopulveri 0,1 M HF klātbūtnē mikroviļņu reaktorā 195 °C 5 h iegūti kubiskas formas TiO₂ nanokristāli [109]. Savukārt, karsējot mikroviļņu reaktorā titāna organisko savienojumu šķīdumus, iegūsti sfēriskas formas TiO₂ nanodaļiņas ar kristalītu izmēru 50 nm [110].

1.5. Metilēnzilā sadalīšanās lietojums fotokatalītisko īpašību pētījumos

Ikvienas vielas molekulām ir raksturīgs individuāls, stingri noteikts elektronu enerģētisko līmeņu izkārtojums. Līmeņi ar zemāku enerģiju ir aizņemti, bet ar augstāku enerģiju – tukši vai daļēji aizpildīti. Elektrons var pāriet no aizpildīta enerģētiskā līmeņa uz neaizpildītu, taču, lai tas notiktu, tam jāpiešķir precīzi tāds enerģijas daudzums ΔE , kāda ir starpība starp abu līmeņu enerģijām. Šādu enerģijas daudzumu vielai var pievadīt gaismas kvanta veidā, ja tā enerģija precīzi atbilst elektronu līmeņu enerģiju starpībai molekulā:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \text{ kur:} \quad (1.17.)$$

ΔE ir enerģijas līmeņu starpība;

h – Planka konstante $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $p_e \cdot \lambda = h$; $p_e = m_e \cdot c$;

p_e – elektrona impulss;

m_e – elektrona masa;

v – gaismas frekvence;

c – gaismas ātrums;

λ – gaismas viļņa garums.

Tā kā enerģētisko līmeņu starpība katras vielas molekulām ir stingri noteikta, molekulas absorbēs viena noteikta garumu gaismas viļņi. Kvantu mehānikas pamatprincipi nosaka, gan to, ka ir atļautas elektronu pārejas starp vairākiem enerģijas līmeņiem, gan arī to, ka dažas no pārejām nav iespējamās. Tādējādi katrai vielai var būt ne tikai viens, bet vairāki raksturīgi viļņa garumi, ko tā absorbē un kas veido vielas absorbcijas spektru.

Bugēra-Lamberta-Bēra likums nosaka, ka gaismas absorbcija vielā ir proporcionāla absorbējošā slāņa biezumam un vielas molārajai koncentrācijai.

$$A = a \cdot l \cdot C, \text{ kur} \quad (1.18.)$$

A – gaismas absorbcija ,

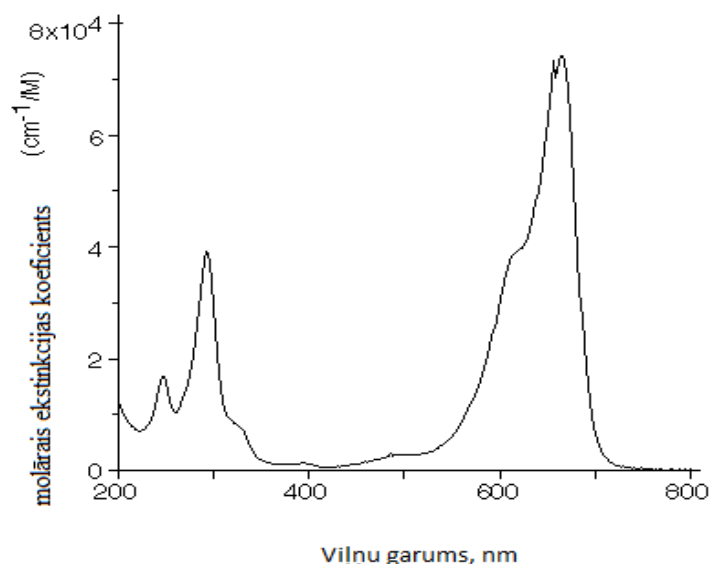
C – vielas koncentrācija šķīdumā, mol/L,

l – absorbējošā slāņa biezums, cm,

a – molārais absorbcijas koeficients, l/mol·cm.

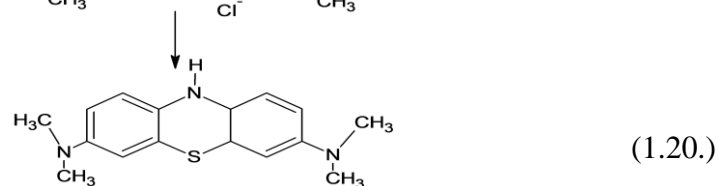
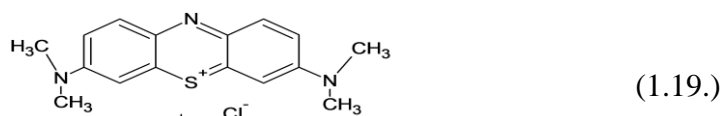
Molārais absorbcijas koeficients rāda, cik liela ir absorbcija, ja vielas koncentrācija ir 1 mol/L un slāņa biezums – 1 cm.

Vielas fotokatalītisko spēju novērtēšanai populārākais no paņēmieniem ir organisko krāsvielu ūdens šķīdumu sadalīšana. Metodē izmanto organisko krāsvielu, piemēram, MB, kas, fotokatalizatora un UV vai VIS starojuma ietekmē degradējas vai reducējas par tās leiko formu, kas ir bezkrāsaina [111]. Reakcijā novērojama šķīduma krāsas intensitātes maiņa, tāpēc precīzu krāsvielas koncentrāciju iespējams noteikt fotometriski. Tā kā MB gaismas absorbcijas koeficienta maksimums novērojams gaismas viļņim ar garumu 664 nm, tad pie šī viļņa garuma jāveic arī mērījumi (skatīt 1.14. attēlu). Pēc noteiktajiem absorbcijas koeficientu vērtībām, iespējams aprēķināt precīzu MB koncentrāciju šķīdumā konkrētā laika momentā.



1.14. att. Metilēnzilā absorbcijas koeficienta lielums atkarībā no gaismas viļņa garuma. $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ [10].

Metilēnzilais (ūdens šķīdums zils)



Metilēnzilā leikoforma (ūdens šķīdums bezkrāsains).

Fotokatalītisko īpašību novērtēšanas metodika, lietojot MB, aprakstīta ISO 10678:2010 "Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue" [112] un LVS CEN/TS 16599:2014 "Fotokatalīze. Apstarošanas nosacījumi fotokatalītisko īpašību testēšanai pusvadītāju materiāliem un šo nosacījumu mērīšana" [113] standartos (skatīt arī pielikumu 1). Tāpēc pamatota ir šīs krāsvielas lietošana arī darbā iegūto paraugu fotokatalītisko īpašību novērtēšanai. Liela nozīme ir šķīduma pH, jo no tā atkarīgs reducēšanās reakcijas mehānisms [10]. Iepriekšminētie standarti TiO₂ gadījumā rekomendē izmantot MB šķīdumu ar pH 5,5, jo tas samazina blakus reakciju norisi, kuras neietekmē fotokatalizatora klātbūtne [12].

Metilēnzilais jeb 3,7-bis(Dimetilamino)-fenohiazīnija-5 hlorīds (molekulformula C₁₆H₁₈N₃SCl) ir bieži izmantots reaģents vielu fotokatalītisko īpašību pētīšanā. Tā

kristālhidrāts $C_{16}H_{18}N_3S \cdot nH_2O$ ar molmasu 319,85 g/mol ir zaļgan-pelēka kristāliska viela, tā šķīdums ūdenī ir intensīvi zilā krāsā jau pavisam nelielā koncentrācijā. Spektrofotometrijā metilēnzilā šķīdumu izmanto ar koncentrāciju $0,2-2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l [10].

Literatūrā apskatītas arī citu organisko krāsvielu - metiloranža, rodamīna B lietojums fotokatalītisko īpašību pētījumos, tomēr metodika neatkarīgi no izvēlētās krāsvielas ir praktiski vienāda [114, 115].

Modificēti TiO_2 fotokatalizatori spēj reducēt arī Cr^{4+} jonus. Lietojot šī metāla jonus saturošos krāsainos šķīdumus, reducēto Cr^{4+} jonu koncentrāciju iespējams noteikt ar spektrofotometrijas metodi [116].

MB leikoformu var reducēt tālāk līdz kā gala produkti rodas CO_2 un H_2O . TiO_2 fotokatalizatori var reducēt arī daudzas citas organiskas vielas, kā, piemēram, fenolu un tā atvasinājumus veicinot vides piesārņojuma problēmu risināšanu [117, 118]. Tomēr efektīvai un ekonomiski pamatotai vides attīrīšanai ir nepieciešami fotokatalizatori ar paaugstinātu fotokatalītisko aktivitāti.

Pētījumi par MB sadalīšanos UV un VIS gaismas ietekmē modificētu TiO_2 fotokatalizatoru klātbūtnē parādīja, ka to aktivitāte UV starojumā ir ļoti augsta un tie spēj noārdīt līdz pat 100% MB. Tomēr objektīvai rezultātu salīdzināšanai traucē precīzi nenorādītie vai nepilnīgi norādītie mērījumu apstākļi. Bieži netiek norādīta vai ir atšķirīga informācija par katalizatora daudzumu, apstarotās vielas virsmas laukumu, (gadījumos, kad fotokatalizators atrodas uz substrāta), attālumu no starojuma avota, starojuma jaudas. Turklāt atšķiras arī laika intervāls, kādā katalizators spēj noārdīt krāsvielu, sasniedzot 90-100% efektivitāti. Atkarībā no katalizatora sagatavošanas, šis laika intervāls var būt no dažām minūtēm līdz pat 24 stundām [96, 119, 120].

Līdzīgas problēmas ir arī pētījumos, kuros lietots VIS starojuma avots. Sadalītā MB daudzums ir robežās no dažiem procentiem, līdz pat 90-100% [121–123]. Dažos gadījumos par VIS starojuma avotu izmantota Saules gaisma [124–126]. Šāda gaismas avota lietošana ļauj fotokatalizatora efektivitāti pārbaudīt apstākļos, kādos to lieto ikdienā, taču šādi mērījumi neļauj iegūt atkārtojamus un salīdzināmus rezultātus, jo Saules starojums Zemi dažādos tās punktos sasniedz ar dažādu intensitāti, traucē arī klimatiskie apstākļi

1.6. Modificēti TiO₂ fotokatalizatori

Tīram TiO₂ anatāzam fotokatalītiskā aktivitāte ir raksturīga tikai UV starojuma ietekmē. Tā kā UV starojums ir tikai aptuveni 5% no Saules starojuma, bet aptuveni 45% ir redzamā gaisma, tad lietderīgāks būtu fotokatalizatoru lietojums tieši redzamās gaismas diapazonā. Lai to panāktu, nepieciešams samazināt aizliegtās zonas platumu, kas tīram TiO₂ anatāzam ir ~3,2 eV. To iespējams izdarīt, TiO₂ anatāza kristālrežģī skābekļa vakanču vietās nelielā daudzumā ievadot atsevišķus citu elementu atomus vai molekulas. Šādu atomu vai molekulu atrašanās vietās rodas elektronu slazdi, uz kuriem notiek elektronu pārnese no valences zonas, pievadot enerģiju, kas ir mazāka nekā enerģija, kas nepieciešama, lai elektrons no valences zonas nokļūtu vadītspējas zonā [12, 127–129].

1.6.1. TiO₂ modificēšana ar zeltu

TiO₂ modificēšanai ar Au, par zelta avotu izvēlas HAuCl₄, ko reducē ar NaBH₄ [130]. Atkarībā no lietojuma un izvēlētās modificēšanas metodes zelta daudzums paraugos ir no 0,1 wt% līdz pat 10 wt%. Nanovadu pārklāšanai ar zeltu ērti lietot izsmidzināšanas metodi, kas ļauj iegūt fotokatalizatorus ar modifikatora kristalītu lielumu tajos 3 – 30 nm [117]. Vairākos literatūras avotos fotokatalīzei efektīvākais zelta saturs TiO₂ fotokatalizatorā ir norādīts atšķirīgs un ir robežās no 1,5 – 4 wt%, tomēr jaunāki pētījumu rezultāti uzrāda augstāko aktivitāti paraugiem, kas satur 0,5 wt% zelta ar kristalītu lielumu 3 nm [131].

TiO₂ pārklāšanai ar zelta nanodaļiņām lieto arī NaAuCl₄, to reducējot UV starojumā. Šādi iespējams iegūt modifikatoru ar kristalītu lielumu no 8 – 60 nm, turklāt, palielinot NaAuCl₄ koncentrāciju, palielinās Au kristalītu izmēri [132]. Ērti lietot arī uzputināšanas metodi, jo tā 10⁻⁵ mbar vakuumā īsā laikā ļauj uznest uz TiO₂ nanostrukturām nanoizmēra zelta daļiņas. Pārklātās nanostrukturās uzrāda augstāku fotokatalītisko aktivitāti [133].

1.6.2. TiO₂ modificēšana ar palādiju

Palādija nanodaļiņu uznesšanai uz TiO₂ virsmas lieto impregmēšanas metodi. Palādija(II)acetilacetonāta šķīdumā 3 h disperģē TiO₂ nanopulveri, tad maisa 12 h un iegūtās nogulsnes reducē, karsējot H₂/N₂ atmosfērā 300 °C temperatūrā 3 h. Noteikts, ka palādija nanodaļiņu izmērs ir aptuveni 11 nm. Iegūtais fotokatalizators ar 1% Pd saturu uzrāda augstu efektivitāti sadalot metiloranžā šķīdumu. Šāds fotokatalizators uzrāda relatīvi augstu aktivitāti, iegūstot ūdeņradi etilspirta sadalīšanas procesā.

Ūdeņraža izdalīšanās ātrums ir atkarīgs no UV starojuma veida. UV-B starojumā ūdeņraža izdalīšanās ātrums sasniedz 9300 $\mu\text{mol/g h}$, bet UV-A starojumā 5200 $\mu\text{mol/g h}$ [134].

Ērtāku un ātrāku metodi piedāvā Kristina Lavorato et.al, kas par palādijs avotu lieto PdCl_2 un tā reducēšanai lieto nātrija borhidrīdu NaBH_4 . Lai gan ar šādu metodi iegūto palādijs nanodaļiņu izmērs ir 15 – 27 nm, fotokatalizators uzrāda augstu efektivitāti fenilacetona hidrogenēšanas reakcijai UV un VIS starojumā [135].

Palādijs saturošo savienojumu reducēšanai ērti lietot UV starojumu. Šādi iegūtam TiO_2 fotokatalizatoram ar 2% Pd saturu un palādijs daļiņu izmēru 24 nm aizliegtās zonas platums ir 2,08 eV [136]. Citiem pētniekiem, ar UV starojumu reducējot PdCl_2 , izdevies iegūt uz TiO_2 virsmas palādijs nanodaļiņas ar kristalītu izmēru 5 – 10 nm [137].

1.6.3. TiO_2 modificēšana ar volframa (VI) oksīdu

TiO_2 modificēšana ar WO_3 ļauj uzlabot tā fotokatalītiskās īpašības, jo arī WO_3 uzrāda fotokatalītiskas īpašības. Viens no modificēšanas paņēmieniem ir hidrotermālās metodes izmantošana. Nātrija volframātu (Na_2WO_3) izšķīdina sālskābes šķīdumā un šķīdumā ievieto stikla plāksnīti, kas pārklāta ar TiO_2 . Maisījumu 24 h karsē autoklāvā 120 °C. Šādi uz TiO_2 substrāta virsmas iegūst taisnstūrveida WO_3 stienīšus, kas orientēti perpendikulāri substrāta virsmai [138].

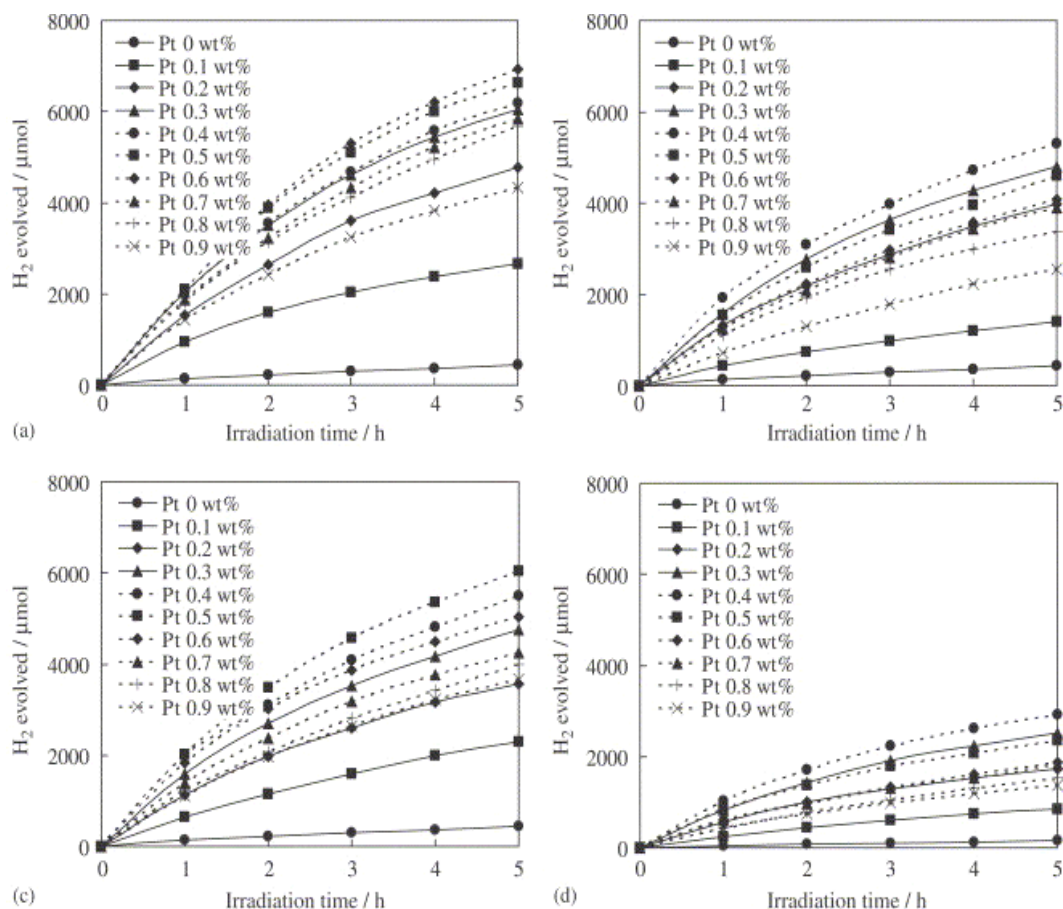
WO_3 var uznest uz TiO_2 virsmas, $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2$ maisījumu karsējot 120 °C temperatūrā 12 stundas. Šādi pagatavots fotokatalizators ar W wt% 10%, ļauj 2 h sadalīt līdz pat 95% metiloranžā šķīduma UV starojumā [139, 140].

WO_3 var uznest uz TiO_2 nanocaurulišu virsmas, kas iegūtas ar anodēšanas metodi, peroksivolframskābi H_2WO_4 saturošā elektrolītā apstrādājot TiO_2 nanostruktūras vismaz 45 minūtes [141].

1.6.4. TiO_2 modificēšana ar platīnu

Augstu fotokatalītisko aktivitāti UV starojumā uzrāda ar Pt modificētu TiO_2 fotokatalizatori, kuru sastāvā ir 0,1 – 0,6 wt% platīna [142, 143], tomēr rezultāti atkarībā no lietotās katalizatora pagatavošanas metodes ir stipri atšķirīgi. Attēlā 1.15. uzrādīti rezultāti ar platīnu modificētu TiO_2 fotokatalizatoru aktivitātes mērījumiem, lietojot fotokatalizatorus ūdeņraža iegūšanai. Redzams, ka labākos rezultātus uzrāda ar vienas stadijas sola-gela metodi iegūtais TiO_2 paraugs, kura sastāvā ir 0,6 wt% platīna, kamēr ar impregmēšanas un fotoizgulsnēšanas metodēm iegūtie paraugi ar vienādu

platīna daudzumu ir mazāk aktīvi. Jāatzīmē, ka arī īpatnējā virsma paraugiem ir atšķirīga un ir robežās no 52 – 90 m²/g, bet kristalītu lielumi ir 11,49 – 13,43 nm.



1.15. att. Platīna koncentrācijas ietekme uz iegūtā ūdeņraža daudzumu atkarībā no laika, lietojot dažādus fotokatalizatorus: Pt/TiO₂ iegūts ar vienas stadijas sol-gel metodi (a); Pt/TiO₂ iegūts ar impregmēšanas metodi (b); Pt/TiO₂ iegūts ar fotoizgulsnēšanas metodi (c); Pt/P-25 (d) (fotokatalizators 0,2 g; 200 ml H₂O; 20 ml metanols, 300 W Hg spuldze) [143].

Ar 2,1 wt% platīna modificēti TiO₂ fotokatalizatori uzrāda salīdzinoši augstu aktivitāti ūdeņraža ieguvē, sadalot organiskos savienojumus - metanolu, glicerīnu, formaldehīdu, etilēnglikolu. Reakcijas iznākums ir no 75% līdz 98,3% no teorētiski iespējamā daudzuma, ūdeņraža iegūšanas ātrums līdz 15,12 μmol·h⁻¹. Jāatzīmē, ka uzdotie rezultāti ir katalizatoram ar īpatnējo virsmu tikai 15,2 m²/g, bet paraugam ar īpatnējo virsmu virs 200 m²/g, aktivitāte ir daudz zemāka [144]. Tomēr šī aktivitāte ir nepietiekama, lai šādu katalizatoru ekonomiski izdevīgi lietotu rūpniecībā.

TiO₂ nanošķiedrām, kas iegūtas ar elektrospininga metodi un modificētas ar 0,3 – 2 wt% Pt, augstākā fotokatalītiskā aktivitāte ir paraugam, kas satur 1 wt% Pt, un kura SSA ir 14,3 m²/g. Jāatzīmē, ka šādi iegūtām nanošķiedrām diametrs ir relatīvi liels ~300 nm, bet garums vairāki mikrometri. Rezultāti liecina, ka modificētiem TiO₂ paraugiem

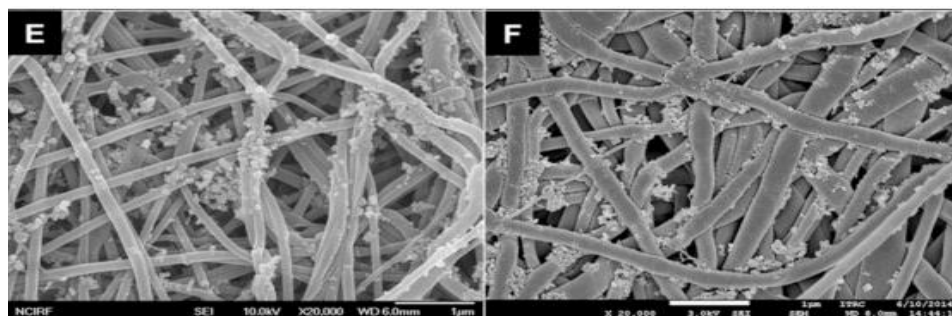
aizliegtās zonas platums samazinājies līdz 3.0 – 2.4 eV, atkarībā no platīna daudzuma [145].

TiO₂ modificēšanai ar platīnu lieto dažādas metodes. Modifikātoru iespējams uznest gan dažādu TiO₂ nanostruktūru sintēzes laikā, gan arī jau uz gatavas nanostruktūras. Kā galveno platīna avotu lieto platīnskābes hlorīda hekza hidrātu H₂PtCl₆·6H₂O. Atkarībā no izvēlētas metodikas, to reducē ar nātrija borhidrīdu NaBH₄ vai lietojot UV starojumu, vai arī iegūstot gēlu un to karsējot 500 °C [146–148]. Ar šīm metodēm iespējams modificēt gan pulverveida TiO₂, gan arī nanocaurulīšu, nanoporu un nanošķiedru TiO₂ struktūras. Literatūrā aprakstītas modificētas TiO₂ nanocaurulītes ar diametru 130 nm un platīna daļiņu kristalītu lielumu 5-10 nm, kas redzamajā gaismā spēj 2 h noārdīt līdz pat 84% metiloranžo [148]. Līdzīgus rezultātus uzrāda arī paraugi, kas modificēti ar Au – Pt [149], tomēr šajos eksperimentos lietotie gaismas avoti ir ar lielu jaudu un organiskās krāsvielas daudzums šķīdumā ir mazs, tāpēc nevar objektīvi salīdzināt rezultātus ar citu pētījumu rezultātiem.

1.6.5. TiO₂ modificēšana ar sudrabu

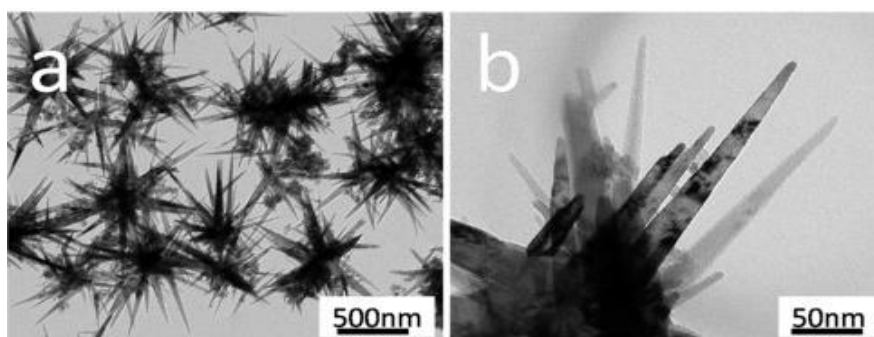
TiO₂ modificēšana ar sudrabu iespējama, lietojot tādas pat metodes, kādas lieto, modificējot ar platīnu. Vairumā pētījumu par Ag avotu lieto AgNO₃ [150–152], lieto arī AgBF₄, to reducējot ar hidrazīnu [1]. Tā kā arī AgNO₃ UV starojumā sadalās, tad viena no ērtākajām TiO₂ virsmas modificēšanas metodēm ar sudraba daļiņām ir tieši fotoķīmiskā izgulsnēšanas metode. Iespējams lietot arī metālu uzputināšanas metodi, uznesot Ag uz titāna dioksīda substrāta. Metode nodrošina sudraba daļiņu ar kristalītu izmēru 10-15 nm uzklāšanu uz TiO₂ virsmas. Lietojot šādu fotokatalizatoru, iespējams iznīcināt līdz pat 80% *E. coli* baktēriju trīs stundu laikā. Noteikts, ka Ag⁺ jonu klātbūtne samazina TiO₂ aizliegtās zonas platumu par 0,64 eV [153].

Ar sudrabu modificēti TiO₂ nanovadi un nanošķiedras ir iegūti ar elektrospininga metodi (skatīt attēlu 1.16.). Lietojot šo metodi, TiO₂ vispirms modificē ar Ag un tikai tad iegūst nanostruktūras. Vidējais nanošķiedru diametrs ir 163 ± 21 nm.



1.16. att. Ar elektrospinninga metodi iegūto TiO₂ nanošķiedru, kas modificētas ar sudraba daļiņām SEM mikrofotogrāfijas: E-nekarsēts paraugs; F-paraugs karsēts 500°C [154].

Ar hidrotermālo metodi vienas stadijas sintēzē iegūtas nanostruktūras, kas sastāv no TiO₂ adatām, kas modificētas ar sudraba daļiņām (skatīt attēlu 1.17.). Šādu struktūru SSA ir robežās no 15,1 līdz 64,0 m²/g, palielinoties īpatnējās virsmas lielumam, palielinās arī to fotokatalītiskā aktivitāte. Pētījuma autori Ag daudzumu novērtē uzdodot izmantotā AgNO₃ masu. Paraugam, kura pagatavošanai lietoti 0,1125 g AgNO₃, ir nedaudz augstāku fotokatalītiskā aktivitāte kā paraugam, kas iegūts lietojot 0,45 g AgNO₃ un šāds katalizators sadala līdz pat 95% rodamīna B krāsvielas UV-VIS starojumā.



1.17. att. Ar hidrotermālo metodi sintezēto TiO₂ nanostruktūru, kas modificētas ar Ag daļiņām, SEM mikrofotogrāfijas [152].

Kompozīti fotokatalizatori sistēmā Ag_xAu_{1-x}/TiO₂, kur x ir robežās no 0 līdz 1, paraugs kur x = 0,6, uzrāda paaugstinātu fotokatalītisko aktivitāti, salīdzinot ar divkomponentu paraugiem. Sadalot rodamīna B šķīdumu, fotokatalītiskā aktivitāte katalizatoriem samazinās sekojošā secībā:

Ag_{0.6}Au_{0.4}/TiO₂>Ag_{0.4}Au_{0.6}/TiO₂>Ag_{0.2}Au_{0.8}/TiO₂>Ag_{0.8}Au_{0.2}/TiO₂>Ag/TiO₂>Au/TiO₂>P25. Sakarība parāda, ka modifikatoru kombinēšana var dot labākus rezultātus kā individuāla modifikatora lietošana [155].

1.6.6. TiO₂ modificēšana ar sēru un slāpekli

TiO₂ fotokatalizatoru aktivitāti uzlabo, to modificēšana arī ar sēru un slāpekli. Ērta modificēšanas metode ir paraugu karsēšana modifikatoru saturošā gāzes plūsmā. Šādi iespējams apstrādāt gan nanopulveru paraugus, gan arī nanocaurulīšu un nanoporu pārklājumus. Lai paraugu modificētu ar sēru, lieto H₂S gāzes plūsmu un paraugu karsē 380 °C, bet modificēšanai ar slāpekli lieto N₂ plūsmu un paraugus karsē 500 °C

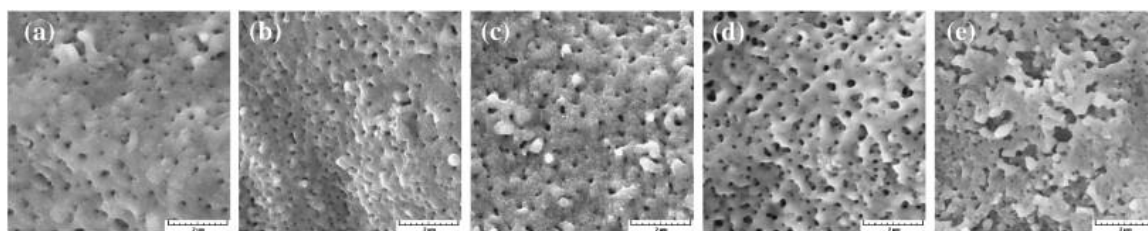
temperatūrā. Palielinoties karsēšanas laikam, palielinās modifikatora saturs, kas saistās uz TiO₂ virsmas [10].

Ar sēru modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumu iegūst ar PEO metodi apstrādājot titāna foliju 0,05 M nātrija sulfātu Na₂SO₄ vai nātrija tiosulfātu Na₂S₂O₂ saturošos elektrolītos. Spriegumu izvēlas lielāku par 100 V un tas var pārsniegt pat 550 V, jo palielinoties spriegumam palielinās arī modifikatora daudzums TiO₂ pārklājumā. Atkarībā no sprieguma 3 minūšu ilgā eksperimentā iegūst 15 μm vai 25 μm biezu TiO₂ pārklājumu ar vidējo poru diametru 700 nm. Palielinoties spriegumam, palielinās arī anatāza un rutila saturs paraugos. XRF analīzē noteiktais sēra saturs ir no 0,18-0,52 wt% [76]. Aizliegtās zonas platums ar PEO metodi iegūtajiem TiO₂ fotokatalizatoriem, kas modificēti ar sēru, ir atkarīgs no pieliktā sprieguma - jo tas lielāks, jo mazāks ir aizliegtās zonas platums (skatīt tabulu 1.3.).

Tabula 1.3. Ar PEO metodi iegūto TiO₂ fotokatalizatoru, kas modificēti ar sēru, aizliegtās zonas platums atkarībā no sintēzē lietotā sprieguma [82].

Sintēzes spriegums, V	350	400	450	500	550
Aizliegtās zonas platums, eV	2,6	2,52	2,48	2,39	2,29

Lietojot PEO procesā elektrolītu, kas satur Na₂S₂O₃·5H₂O ar koncentrāciju 10 g/L, iegūst pārklājumu ar poru izmēru 40 – 100 nm. Atkarībā no izvēlēta sprieguma atšķiras pārklājuma kvalitāte. Paraugi, kas iegūti lietojot 450-500 V spriegumu, ir homogēni pārklāti ar porainu TiO₂ slāni, bet pārējos gadījumos novērojami morfoloģijas defekti un nevienmērīgs poru izvietojums uz virsmas (skatīt attēlu 1.18.).



1.18. att. Ar PEO metodi iegūto ar sēru modificēto TiO₂ fotokatalizatoru, SEM mikrofotogrāfijas; sintēzes spriegums: (a) 350, (b) 400, (c) 450, (d) 500 un (e) 550 V [81].

PEO metode realizējama arī sērskābi saturošos elektrolītos [156]. 0,275 M H₂SO₄ un 0,02 M Ti₂(SO₄)₃ saturošā elektrolītā izlādes strāva ar blīvumu 5 A/dm² nodrošina homogēnu nanoporu pārklājumu ar poru diametru 50-200 nm atkarībā no sprieguma 220 – 400 V [157].

Ar sola - gēla metodi sērskābes šķīdumā, iegūst ar α -S modificētu TiO₂ nanopulveri ar aizliegtās zonas platumu līdz 2,8 eV [158].

Ar sēru modificētu TiO₂ nanopulveri iegūst arī ar sola - gēla metodi, par izejvielām lietojot tetra-n-butiltitanātu un dimetilsulfoksīdu. Pēc 240 min metiloranžā fotokatalītiskā sadalīšanās pakāpe sasniedz 93,8%, kas ir par 71,8% lielāka nekā P25 TiO₂ fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā [159]. Lietojot sola - gēla metodi, iespējams iegūt arī porainus ar sēru modificētus pārklājumus, kur anatāza kristalītu izmēri ir 3 nm, bet SSA – 179,3 m²/g un poru tilpums - 0,13 cm³/g. Fotokatalizatoram ir augsta fotokatalītiskā aktivitāte redzamajā gaismā [160, 161].

Kombinējot sola - gēla metodi ar hidrotermālo metodi, iegūst ar sēru modificētajām TiO₂ nanodaļiņām ir ļoti liela īpatnējā virsma - līdz pat 290 m²/g, kristalītu izmēri ir robežās 4,8–10 nm, un Saules gaismā tas noārda līdz pat 100% iprīta 2 h laikā, kamēr nemodificēts TiO₂ šo savienojumu noārda 4 h laikā. Sēra saturs paraugā ir 0,1% [162].

1.6.7. TiO₂ modificēšana ar eiropija (III) oksīdu.

Maz pētīta ir ar retzemju metāliem modificētu TiO₂ fotokatalizatoru fotokatalītiskā aktivitāte. Ar Eu₂O₃ modificēts TiO₂ plaši pētīts sakarā ar tā luminescentajām īpašībām. Par Eu avotu lieto Eu(NO₃)₃. Lietojot sola - gēla metodi, vispirms iegūst gēlu, ko pēc tam termiski 550 °C sadala, iegūstot ar Eu modificētu TiO₂. Procesa veikšana PEG600 (polietilglikolu) saturošā elektrolītā palielina fotokatalizatora SSA. Fotokatalizatora kristalītu izmēri ir 10 nm. Labākās luminescentās īpašības uzrāda paraugs ar 10 mol% Eu, ko ierosinot ar 395nm gaismas avotu, novērojama intensīva luminiscence ar viļņu garuma maksimumu 618 nm [163]. Tomēr šādi modificētiem paraugiem nav pētīta to fotokatalītiskā aktivitāte.

Lietojot PEO metodi ar 180 V lielu spriegumu starp elektrodiem 1,5 M H₂SO₄/0,5 g Eu(NO₃)₃ elektrolītā, uz Ti folijas iegūts ar N un Eu modificēts TiO₂. Pārklājuma SSA ir 4,22 g/m², poru tilpums 0,008 m³/g. Paraugs spēj noārdīt 90% anilīnzilo 3 h laikā, lietojot 100 W UV starojuma avotu [164].

Ar Eu un Y modificēts TiO₂ fotokatalizators, kura sastāvā ir 1,5 wt% retzemju metālu (Y:Eu=2:3) sadala 86% MB šķīduma UV starojuma ietekmē, kā arī sadala 53% fenola redzamās gaismas ietekmē 2 h laikā [165].

1.7. TiO₂ fotokatalizatoru praktiskais lietojums

Mūsdienās fotokatalizatoru lietojums ir perspektīvs ar alternatīvām enerģijas ieguves metodēm un vides aizsardzību saistītajās jomās. TiO₂ izmanto gan saules paneļu ražošanā (Gratzela šūnās) [166, 167], kas Saules enerģiju pārveido elektroenerģijā, gan arī ūdeņraža enerģētikā, kur UV un VIS starojumā elektrolīzes procesā sadalot ūdeni, iegūst ūdeņradi. Solāro elementu, kas izgatavoti no dažādi modificēta TiO₂, efektivitāte redzamās gaismas starojumā ir augusi no 7% 1991.gadā līdz 12 – 13% šobrīd, turklāt, lietojot šādus solāros elementus tiešā Saules starojumā, to efektivitāte ir gandrīz 2 reizes augstāka nekā redzamās gaismas starojumā, jo Saules starojums ietver arī UV starojuma spektrālo daļu. Ūdeņraža iegūšana, lietojot TiO₂ fotokatalizatorus, pēdējos gados ir plaši pētīta, tomēr šobrīd zināmo fotokatalizatoru aktivitāte VIS starojumā ir relatīvi zema, nodrošinot vien dažus $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ H₂ iegūšanu [168, 169].

TiO₂ lieto arī, lai sadalītu kaitīgos organiskos savienojumus mazāk kaitīgos savienojumos pirms to novadīšanas notekūdeņos un apkārtējā vidē [117].

TiO₂ katalizatori spēj saistīt un reducēt gāzes, piemēram, slāpekļa, sēra un oglekļa oksīdus, mazinot vides gaisa piesārņojumu, kas ir viena no lielākajām problēmām pasaules metropolēs [170–172].

Perspektīvs ir TiO₂ lietojums saistībā ar ūdeņraža iegūšanas tehnoloģijām, jo fosilā kurināmā krājumi uz Zemes strauji samazinās un nepieciešams cits lēts un videi draudzīgs kurināmā veids. Tā kā sadegot ūdeņradim, veidojas tikai ūdens tvaiki, tad tā lietošana iekšdedzes dzinējos, ievērojami uzlabotu apkārtējās vides stāvokli.

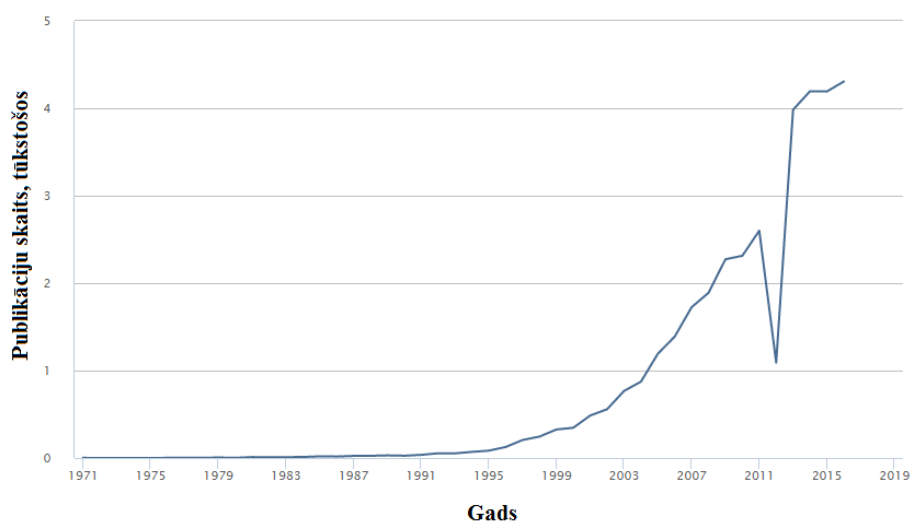
Tā kā TiO₂ plaši lieto arī citās rūpniecības jomās un tā ieguve mērāma miljonos tonnu gadā, tad izejvielu pašizmaksa fotokatalizatoriem, kas pagatavoti uz TiO₂ bāzes ir relatīvi zema [173].

Titāna dioksīdu ļoti plaši izmanto rūpniecībā par baltās krāsas pigmentu, jo tam ir viens no augstākajiem atstarošanās koeficientiem $n = 2,61$ [174]. No TiO₂ izgatavo vairāk nekā 4 miljonus krāsu toņu. To izmanto papīra rūpniecībā, būvmateriālu rūpniecībā. Pateicoties tam, ka tā ir ļoti stabila krāsviela bez izteikti toksiskām īpašībām, to izmanto arī pārtikas rūpniecībā. Titāna dioksīds ir viens no nedaudzajiem UV starojuma filtriem, kas efektīvi pasargā no Saules staru kaitīgās ietekmes cilvēka ādu, tāpēc to plaši izmanto parfimērijas ražošanā [10]. TiO₂ piemīt arī virsmas pašattīrošs efekts, ko izmanto būvmateriālu, ielu seguma un krāsu ražošanā [12].

Ar Cu un Fe modificēti TiO₂ fotokatalizatori lietojami metāna gāzes sintēzē, ko tālāk iespējams izmantot par kurināmo [175, 176]. Noskaidrots, ka TiO₂ fotokatalizatori spēj noārdīt arī kancerogēnos organiskos savienojumus, piemēram, toluolu, trihloretilēnu, metanolu, acetonu [177].

1.8. TiO₂ pētījumu vispārējs raksturojums

Zinātnisko publikāciju skaits, kurās ir atslēgas vārdi “titāna dioksīds”, gan “fotokatalīze”, strauji palielinās jau kopš pagājušā gadsimta deviņdesmitajiem gadiem, 2011. gadā sasniedzot aptuveni 2500 publicētu oriģinālrakstu gadā, 2016. gadā jau aptuveni 4200 publicētu rakstu gada laikā (*1.19. attēls*). Kopējais rakstu apjoms pārsniedz 30 000 un SCOPUS datu bāzē atrodama informācija par vairāk nekā 95 dažādiem patentiem [178].



1.19. att. Zinātnisko publikāciju skaits par TiO₂ un fotokatalīzi pa to publicēšanas gadiem (pēc SCOPUS datubāzes datiem) [178].

Neskatoties uz plašajiem pētījumiem, līdz šim zināmo fotokatalizatoru lietderības koeficients redzamajā gaismā ir nepietiekams, lai tos lietotu iekšdedzes dzinēju darbināšanai nepieciešamā ūdeņraža ražošanai vai selektīvai vides piesārņojuma noārdīšanai. Pārskatot dažādus literatūras avotus, var secināt, ka tajos uzdotos datus bieži nav iespējams savstarpēji salīdzināt, jo trūkst informācijas par apstākļiem, kādos veikti mērījumi un kā notikusi rezultātu apstrāde. Šādi uzdoti rezultāti neļauj secināt, kuru metodi lietojot iegūst TiO₂ ar vispiemērotāko morfoloģiju aktīvu fotokatalizatoru izgatavošanai. Nav iespējams savstarpēji salīdzināt paraugu fotokatalītisko aktivitāti, kas iegūti kā pārklājumi uz titāna substrāta, piemēram, anodēšanas vai PEO procesos, ar pulverveida paraugiem, kas iegūti ar sola-gēla, kausēto sāļu, hidrotermālo vai citām

sintēzes metodēm. Minēto iemeslu dēļ nav redzama skaidra sakarība starp kristalītu izmēriem paraugos, īpatnējās virsmas lieluma ietekmi uz fotokatalītisko aktivitāti, kā arī nav iespējams novērtēt modifikatoru lomu aktivitātes uzlabošanā. Lai tālākie pētījumi būtu produktīvi, par vienu no darba uzdevumiem izvirzīts ar dažādām metodēm iegūto paraugu aktivitātes noteikšana vienādos apstākļos.

Pētījumos aprakstītas daudz un dažādas modificētu TiO₂ nanopulveru iegūšanas metodes, tomēr šādu materiālu lietojumu praksē apgrūtina problemātiskā fotokatalizatora nanodaļiņu atdalīšana no apstrādātā šķīduma. Praktiskāki lietojumā ir uz virsmas fiksēti TiO₂ fotokatalizatori. Perspektīvas mērķa sasniegšanai ir anodēšanas, PEO un mikroviļņu sintēzes metodes, kas apvienotas ar fotokatalizatora ķīmiskā sastāva modificēšanu. Fotokatalītiskās aktivitātes paaugstināšanā efektīva ir TiO₂ modificēšana ar Au, Pt, Pd, Ag, WO₃, S, Eu₂O₃ nanodaļiņām, tomēr aktivitāte ir atkarīga arī no modifikatora satura, TiO₂ morfoloģijas un daļiņu izmēriem.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotie reaģenti un aparatūra

2.1.1. Izmantotie reaģenti

- Titāna folija 0,25 mm bieza, tīrība 99,7%, Sigma-Aldrich, kat.nr. 267503-25.2G
- Titāna(IV)oksīds $\geq 99,7\%$, Aeroxide P25 nanopulveris, daļiņu izmēri < 25 nm, Sigma-Aldrich, kat. nr. 637254-100G, Lot: MKBK2771V CAS: 13463-67-7
- Titāna (IV)oksīds (anatāzs) $\geq 99,5\%$, nanopulveris, daļiņu izmēri < 21 nm, Sigma-Aldrich, kat. nr. 718467-100G, Lot:MKBR084V, CAS: 13463-67-7
- Kālija hidroksīds, tīrība p.a., Lachema, kat. nr. CT CEB 1439-78
- Kālija hidroksīds, granulas, tīrība puriss p.a., $\geq 85\%$, Sigma-Aldrich, kat.nr. 30603-1KG; Lot: SZBE3460V, CAS: 1310-58-3
- Amonija sulfāts, ķīmiski tīrs (хч), Reahim, 010288, ГООТ 3769-73
- Sudraba nitrāts, ķīmiski tīrs (хч), Reahim
- Fluorūdeņražskābe 38%, īpaši tīra (оч), Reahim, 200629
- Dzelzs sulfīds, ķīmiski tīrs (хч), Reahim, Lot: 70035
- Sērskābe 95-97%, tīrība puriss, Fluka, kat.nr. 07208, Lot: 60650
- Sālsskābe 38%, tīrība puriss p.a., Sigma-Aldrich, kat.nr. 30721, Lot: SZBA2450, CAS: 7647-01-0
- Slāpekļskābe 65%, tīrība puriss p.a., Sigma-Aldrich, kat.nr. 30709, Lot: 92230
- Kālija karbonāts 99,0%, bezūdens, tīrība puriss p.a., Lach-Ner, kat.nr. 30927, CAS: 209-529-3
- Acetons $\geq 99\%$, tīrība puriss, Sigma-Aldrich, kat.nr. 24201-2.5L-R, Lot: SZBA292SV, CAS: 67-64-1
- Etanols, tīrība $\geq 96,4\%$, SIA Kalsnava
- Etilēnglikols, ķīmiski tīrs (хч), Reahim
- Glicerīns, ķīmiski tīrs (хч), Reahim
- Metilēnzilais, tīrība $\geq 98,5\%$, Reidel de Haen, kat. nr. 28514, Lot 28514, CAS: 122965-43-9
- Zelta stieple 99,99%
- Palādija pulveris 99,99%, rafinēts
- Nātrija borhidrīds, Sigma-Aldrich, kat.nr. 71320-25G, CAS: 16940-66-2, Lot: STBB7820V

- Formaldehīds 37%, tīrība A.C.S reāģ., Sigma-Aldrich, kat. nr. 25,254-9, Lot: S31414-405, CAS: 50-00-0
- Amonija hidroksīds 26%, tīrība puriss, Sigma-Aldrich, kat. nr. 05003, Lot: SZBA0130
- Alumīnija oksīds, Īpatnējās virsmas standarts, BAM-PM-104 (ar īpatnējo virsmu $79,8 \pm 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$)

2.1.2. Aparatūra un laboratorijas aprīkojums

- Mikroviļņu reaktors Masterwave BRT (Anton Paar) - maksimālā jauda 1700 W, maksimālā temperatūra 250 °C, max. spiediens 30 bar
- Spektrofotometrs 6300 (Jenway); mērījumu diapazons 320 līdz 1000 nm, izšķirtspēja 1 nm, precizitāte $\pm 2 \text{ nm}$
- Kvarca-dzīvsudraba UV spuldze SVD-120A no FEK-56-PM, ar starojuma spektra diapazonu 185 – 365 nm, jauda 120 W.
- Luminiscences spuldze Tornado (Philips), 23 W (starojuma spektra maksimumi pie 404; 435; 485; 548 un 608 nm), 1570 lm
- Potenciostats: "TEC 88"; 0-30 V; 0 – 2,5 A; d=1 V ; d=0,1 A;
- Potenciostats paštaisīts 0 – 200 V, 0-10 A
- Multimetrs III 4313.2 ; 0 – 10 A; 0 – 1000 V ; d=0,001 A;
- Cauruļkrāsns TY16-681.144-86 (Suol); maksimālā temperatūra 1300 °C, maksimālā jauda 1,7 kW
- Laboratorijas svāri: Vicon (Acculab), maksimālais svēršanas svārs 610 g, d=0,01 g
- Analītiskie svāri GH252 (AND), max. 220 g, d = 0,1/0,01 mg
- Magnētiskais maisītājs ar sildvirsmu: Biosan MSH 300
- Hronometrs (Agat); 0 - 30 min; d = 0,2 s
- Mērcilindri: 50; 100 ml; d=0,5 ml; 500; 1000 ml (polipropilēns) d=2 ml
- Pipetes: 1ml, d = 0,025 ml; 10 ml, d = 0,1 ml
- Mufelkrāsns AAF 1100 (Carbolite), maksimālā temperatūra 1100 °C
- Lineāls: 30 cm; d = 0,5 mm
- ELGOO PEO v3 (Applied Electronics labs) bipolārs barošanas bloks ar programmējamu impulsa un pauzes garumu, 0-750 V, 5 A, $999 \cdot 10^{-1}$ līdz $1 \cdot 10^{-6}$ s.

mērījumu rezultātu attēlošana un parametru ievade notiek lietojot datora interfeisu LPEO v2.8 (Applied Electronics labs)

- SSA noteikšanas iekārta uz gāzu hromatogrāfa XROM-3 bāzes ar integratoru II-2
- Rentgenstarojuma difrakcijas spektrometrs Advance D8 (Bruker AXS) ar datu apstrādes programmām EVA, Topas 4.1 un PDF-2
- Viļņu dispersijas rentgensfluorescences spektrometrs S4 Pioneer (Bruker AXS)
- pH metrs InoLab 730 ar stikla elektrodu Sentix 81, WTW, pH 0-14, 0-100 °C
- Korunda un malahīta piestas un piestālas
- Dejonizēta ūdens sagatavošanas sistēma Crystal 7 (Adrona)
- Skenējošais elektronu mikroskops SEM Lyra (Tescan) darba spriegums 15 kV. Paraugi novietoti uz paraugu galdiņa, fiksējot tos ar oglekļa lentu, kam virspuse pārklāta ar strāvu vadošu līmi
- Skenējošais elektronu mikroskops Mira LMU (Tescan)
- Transmisijas elektronu mikroskops Tecnai G2 F20 (FEI) darba spriegums 20 kV. Paraugi novietoti uz kodināta oklekļa sietiņa AGS147-4 (Agar Scientific)
- Uzputināšanas iekārta SEM paraugu sagatavošanai
- Ultraskaņas vanna UR1 (Retsch)
- Žāvkapis
- Mufelkrāsns LE 6/11/B150 (Nabertherm); maksimālā temperatūra 1100 °C
- Dimanta pasta TY-2-037-506-85
- Ūdens smilšpapīrs P260; P600; P1000, P2000, FAS Union
- Centrifūga T24 (Janetzki); 0-20000 apgriezieni minūtē
- pH testa strēmeles pH 0-6 (Macherey Nagel), kat. nr. 92115
- pH testa strēmeles pH 7-14 (Sigma), kat. nr. P4411, Lot: 010B164411
- Pārklājuma biezuma mērītājs Lantek CM 8826F, izšķirtspēja 0,1 μm mērījumu diapazonā 0 – 99,9 μm; 0,5 μm mērījumu diapazonā 100 – 1000 μm.

2.2. Titāna folijas anodēšana

TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma iegūšanai uz titāna virsmas, lieto anodēšanas metodi. Titāna anodēšanu veic teflona traukā ar tilpumu 250 mL. Izmanto titāna foliju (0,25 mm bieža, tīrība 99,7%) ar darba virsmas izmēriem 1 x 4 = 4 cm². Elektroda virsmu pulē ar 1μm dimanta pastu, attauko ar acetonu. Tad kodina 1 M HF, skalo ar dejonizētu ūdeni un žāvē gaisā. Par katodu izmanto platīna foliju ar virsmas laukumu $S = 2 \times 9,07 = 18,07 \text{ cm}^2$. Attālumu starp elektrodiem ieregulē 2 cm. Pagatavo 200 ml

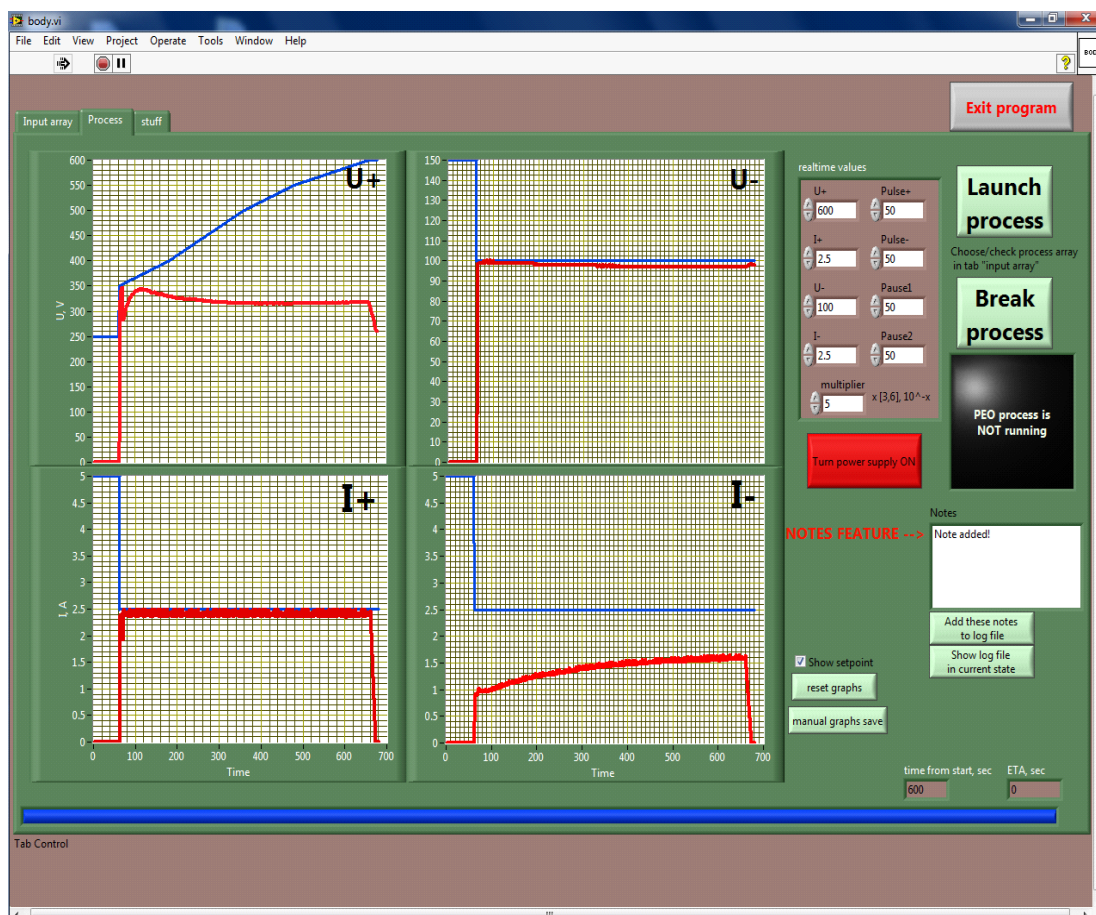
elektrolīta ūdens šķīdumu, kas sastāv no 26,56 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,7 ml 38% HF un 50 ml etilēnglikola. Šāds elektrolīta sastāvs izvēlēts balstoties uz iepriekšējiem pētījumiem bakalaura darba izstrādes ietvaros [179]. Anodēšanas procesā izmanto strāvas avotu ar konstantu spriegumu 20 V. Anodēšanas laiks 5 min – 2 h.

Reakcijas laikā titāna folija maina krāsu no sudrabotas uz violetu, rozā, dzeltenu un zaļu. Uz elektrodiem strauji izdalās nelieli gāzu burbulīši. Pēc anodēšanas titāna foliju skalo dejonizētā ūdenī. Lai iegūtu anatāza kristālisko fāzi, paraugu karsē gaisā 500 °C temperatūrā 2 stundas.

2.3. Titāna folijas oksidēšana mikroplazmā

Titāna dioksīda nanoporu pārklājuma sintēzi mikroplazmā veic, izmantojot izlādi starp Ti foliju un Pt elektrodu. Sintēzei lieto dažādus strāvas avotus. Atkarībā no izvēlētajā strāvas avota atšķiras trauka tilpums, kādā veic sintēzi. Lietojot potenciostatu ar maksimālo spriegumu 200 V un strāvas stiprumu 10 A, sintēzi veic 250 mL teflona traukā. Lietojot bipolāru strāvas avotu ar maksimālo spriegumu 750 V un strāvas stiprumu 5 A, sintēzi veic 1 L stikla reaktorā ar ūdens dzesēšanu. Abos gadījumos elektrolītu maisa ar magnētisko maisītāju. Titāna foliju sagatavo tā pat kā anodēšanas metodē.

Eksperimentu ilgumu izvēlas robežās no 1 minūtes līdz 30 minūtēm. Kā elektrolītu lieto H_2SO_4 vai KOH ar dažādām koncentrācijām, kam pievieno glicerīnu. Spriegumu izvēlas robežās no 100 līdz 600 V. 2.1. attēlā redzams bipolāras PEO iekārtas programmatūras interfeiss. Programma reālā laikā reģistrē un attēlo sprieguma un strāvas stipruma izmaiņas, kā arī ļauj iegūtās vērtības salīdzināt ar uzstādītajām. Impulsu garumu, kā arī laika intervālu starp impulsiem, iespējams izvēlēties sākot no 10^{-7} s. TiO_2 vienlaicīgai modificēšanai ar sēru lieto dažādas koncentrācijas natrija tiosulfāta šķīdumus. Bet TiO_2 nanoporu pārklājuma vienlaicīgai modificēšanai ar Eu_2O_3 elektrolīta sastāvā iekļauj arī $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

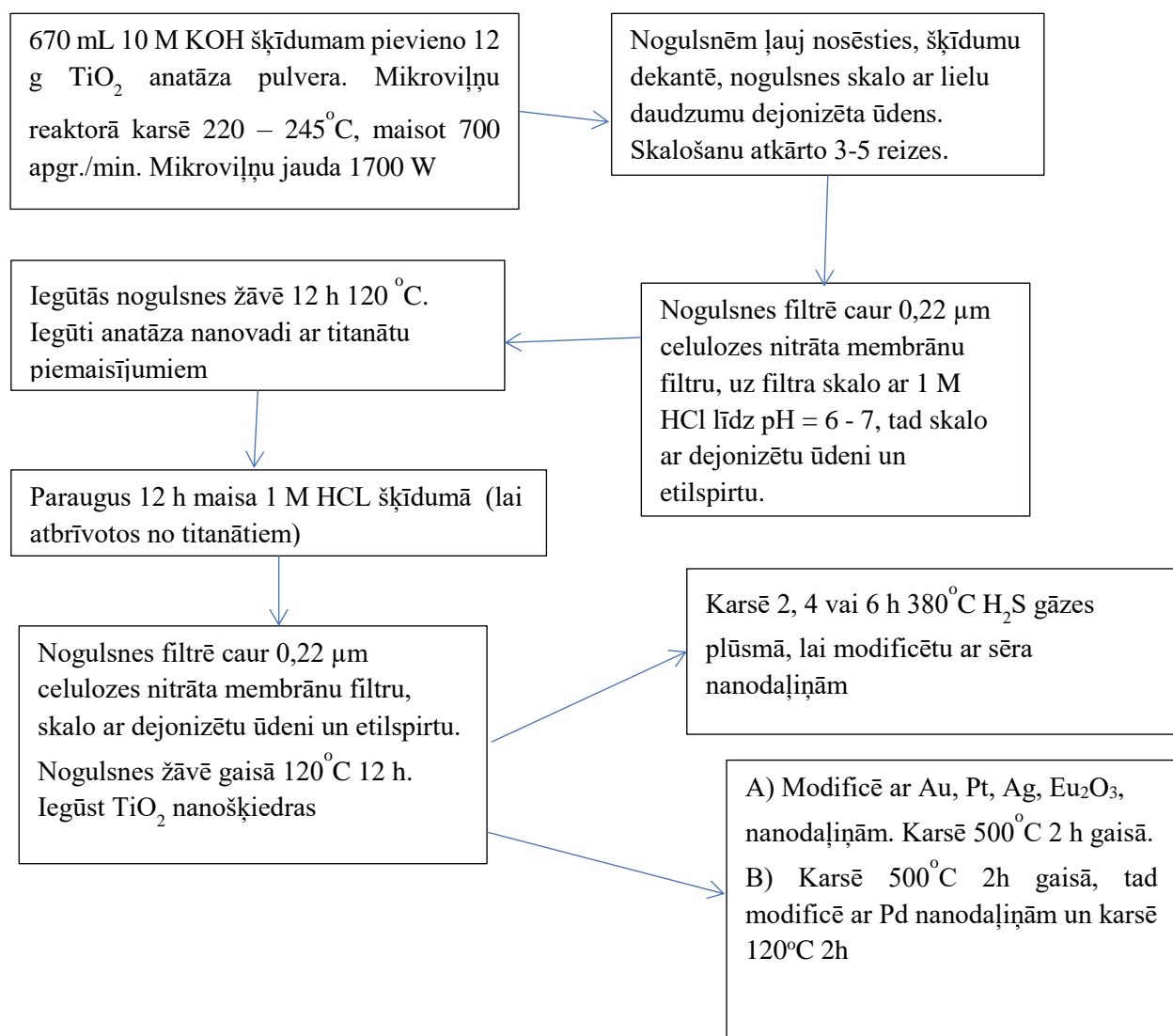


2.1.att. Datorprogrammas interfeiss PEO procesa parametru ievadei un iegūto datu uzkrāšanai.

2.4. TiO₂ nanovadu sintēze mikroviļņu reaktorā

Sintēzi veic Anton Paar BRT MASTERWAVE mikroviļņu reaktorā, izmantojot teflona reakcijas kameru ar tilpumu 1 litrs. Pagatavo 670 ml suspensiju, kas sastāv no 10 M KOH šķīduma, kurā izšķīdina noteiktu daudzumu TiO₂ anatāza vai TiO₂ P25 nanopulvera. Nanošķiedru sintēzi veic 220 – 245 °C temperatūrā, kas nodrošina 15,4 – 29,1 bar spiedienu, mikroviļņu starojuma jauda ir 1700 W. Suspensiju maisa ar ātrumu 700 apgriezieni/min. Reakcijas ilgumu izvēlas intervālā no 30 minūtēm līdz 1 stundai. Pēc sintēzes, suspensiju atdzesē līdz 55 °C un pārnes porcelāna vārglāzē. Daļiņām ļauj sedimentēties. Sārma šķīdumu dekantē, nogulsnes atšķaida ar dejonizētu ūdeni. Vairākas reizes atkārti sedimentācijas - dekantēšanas procesu, lai atbrīvotos no sārma klātbūtnes paraugā. Nogulsnes filtrē caur nitrocelulozes membrānu filtru, ar poru diametru 1 μm, vairākas reizes skalo ar 1 M HCl šķīdumu līdz pH ir robežās 6 – 7. Tad skalo ar 96 % etanolu. Iegūtās nogulsnes žāvē 120 °C 12 h.

Sintēzē kā blakus produkti nelielā daudzumā rodas dažādi kālija titanātu piemaisījumi, lai no tiem atbrīvotos, nelielu daudzumu iegūtā nanošķiedru parauga maisa vismaz 12 h 6 M HCl istabas temperatūrā, tad skalo ar ūdeni līdz pH ir robežās 6-7. Iegūtās nanošķiedras karsē 500 °C 2 stundas.



2.2.att. TiO₂ nanošķiedru sintēzes un to tālākas apstrādes shēma.

2.5. TiO₂ modificēšana

2.5.1. TiO₂ modificēšana ar zeltu

Paraugu modificēšanai ar zelta nanodaļiņām, lieto divas dažādas metodes. Pirmajā kā reducētāju izmanto UV starojumu, otrā kā reducētāju lieto nātrija borhidrīda vai formaldehīda šķīdumu.

Pagatavo zelta hlorīda šķīdumu ar koncentrāciju 0,23 mg/L, šķīdinot 0,2310 g 99,99% zelta stieples karaļūdenī.

Pirmajā metodē noteiktu daudzumu zelta hlorīda pārnēs 100 ml mērkolbā, izšķīdina dejonizētā ūdenī, atšķaida līdz 100 mL un pārnēs kvarca vārglāzē. Iegūtajam šķīdumam pievieno 1,00 g TiO₂ nanošķiedru parauga. Iegūto suspensiju maisa 30 minūtes, tad kvarca vārglāzi novieto 11 cm no UV gaismas avota un 40 minūtes apstaro ar UV starojumu. UV starojuma ietekmē Au⁺ katjoni reducējas un TiO₂ pārklājas ar zelta nanodaļiņām. Iegūto suspensiju filtrē caur 1 μm nitrocelulozes membrānfiltru, skalo ar dejonizētu ūdeni un etanolu. Iegūtās nogulsnes žāvē gaisā 110 °C temperatūrā 12 stundas, pēc tam karsē gaisā 500 °C temperatūrā 2 stundas. Iegūtajiem paraugiem raksturīga violeta krāsa.

Līdzīgi ar zeltu modificē anodētās titāna plāksnītes. Plāksnīti nostiprina statīvā un 1 cm² lielu tās laukumu iegremdē AuCl₃ šķīdumā, apstaro 40 minūtes ar UV starojumu. Pēc eksperimenta plāksnīti skalo ar dejonizētu ūdeni, žāvē gaisā 120 °C temperatūrā 12 stundas, pēc tam karsē gaisā 500 °C temperatūrā 2 h.

Otrajā metodē 1,00 g TiO₂ pielej 25 mL etilspirta un disperģē ultraskaņas vannā 1h. Suspensijai pievieno 30 ml dejonizēta ūdens un silda 50 – 55 °C 1 h. Noteiktu daudzumu AuCl₃ šķīduma atšķaida ar 10 mL dejonizēta ūdens un pievieno 0,5 mL 0,18 M K₂CO₃. Šķīduma pH ieregulē 6,5, lietojot amonija hidroksīda šķīdumu. Iegūto šķīdumu pievieno TiO₂ suspensijai un ieregulē pH vērtību 6,5 – 7,0, lietojot atšķaidītu amonija hidroksīdu. Iegūto suspensiju maisa un silda 1 stundu 50 – 55 °C. Tad mazām porcijām pievieno nātrija borhidrīda vai formaldehīda šķīdumu, veidojas tumšas nogulsnes, maisīšanu un sildīšanu turpina vēl 1 stundu. Iegūto suspensiju filtrē caur 1 μm nitrocelulozes membrānfiltru, skalo ar dejonizētu ūdeni un etanolu. Iegūtās nogulsnes žāvē gaisā 120 °C temperatūrā 12 stundas, tad karsē 2 h 500 °C temperatūrā. Metodi lieto arī lai modificētu uz titāna substrāta esošo nanocaurulīšu pārklājumus.

2.5.2. TiO₂ modificēšana ar platīnu

TiO₂ modificēšanai ar platīnu lieto divas dažādas metodes. Pirmajā kā reducētāju izmanto UV starojumu, otrā kā reducētāju lieto nātrija borhidrīda šķīdumu.

Pirmajā metodē noteiktu daudzumu H₂PtCl₆·6H₂O pārnēs 100 mL mērkolbā, šķīdina dejonizētā ūdenī, atšķaida līdz 100ml un pārnēs kvarca vārglāzē. Iegūtajam šķīdumam pievieno 1,00 g TiO₂ nanošķiedru vai komerciāli iegādātā nanopulvera. Iegūto suspensiju maisa 30 minūtes, vienu stundu disperģē ultraskaņas vannā. Kvarca vārglāzi ar suspensiju novieto 11 cm no 120 W UV gaismas avota un 40 minūtes apstaro ar UV starojumu. UV starojuma ietekmē PtCl₆²⁻ anjoni reducējas un TiO₂ pārklājas ar

platīna nano daļiņām. Iegūto suspensiju filtrē caur 1 μm nitrocelulozes membrānfiltru, skalo ar dejonizētu ūdeni un etanolu. Iegūtās nogulsnes žāvē gaisā 110 °C temperatūrā 12 stundas, pēc tam karsē gaisā 500 °C temperatūrā 2 stundas. Iegūtajiem paraugiem raksturīga pelēka krāsa.

Otrajā metodē 1,00 g TiO₂ pielej 25 mL etilspirta un disperģē ultraskaņas vannā 1 h. Suspensijai pievieno 30 ml dejonizēta ūdens un silda 50 – 55 °C 1 stundu. Noteiktu daudzumu H₂PtCl₆·6H₂O šķīdina 10mL dejonizētā ūdenī un pievieno 0,5 mL 0,18 M K₂CO₃. Šķīduma pH ieregulē 6,5, lietojot amonija hidroksīda šķīdumu. Iegūto šķīdumu pievieno TiO₂ suspensijai un ieregulē pH vērtību 6,5 – 7,0, lietojot atšķaidītu amonija hidroksīdu. Iegūto suspensiju maisa un silda 1 stundu 50 – 55 °C. Tad mazām porcijām pievieno nātrija borhidrīda vai formaldehīda šķīdumu, veidojas tumšas nogulsnes, maisīšanu un sildīšanu turpina vēl 1 stundu. Iegūto suspensiju filtrē caur 1 μm nitrocelulozes membrānfiltru, skalo ar dejonizētu ūdeni un etanolu. Iegūtās nogulsnes žāvē gaisā 120 °C temperatūrā 12 stundas, tad karsē 2 stundas 500 °C temperatūrā.

Līdzīgi ar platīnu modificē anodētās un ar PEO metodi apstrādātas titāna plāksnītes. Plāksnīti nostiprina statīvā un 1 cm² tās virsmu iegremdē PtCl₆²⁻ anjonu saturošā šķīdumā, ko reducē ar nātrija borhidrīdu kā nanošķiedru modificēšanas gadījumā. Pēc eksperimenta plāksnīti skalo ar dejonizētu ūdeni, žāvē gaisā 110 °C temperatūrā 12 stundas, pēc tam karsē gaisā 500 °C temperatūrā 2 stundas.

2.5.3. TiO₂ modificēšana ar sudrabu

TiO₂ modificēšanai ar sudrabu lieto divas dažādas metodes.

Pirmajā metodē noteiktu daudzumu AgNO₃ pārnes 100 ml mērkolbā, izšķīdina dejonizētā ūdenī, atšķaida līdz 100 mL un pārnes kvarca vārglāzē. Iegūtajam šķīdumam pievieno 1,00 g TiO₂ nanošķiedru parauga. Iegūto suspensiju maisa 30 minūtes, tad kvarca vārglāzi novieto 11 cm no UV gaismas avota un 40 minūtes apstaro ar UV starojumu. UV starojuma ietekmē Ag⁺ katjoni reducējas un TiO₂ pārklājas ar sudraba nanodaļiņām. Iegūto suspensiju filtrē caur 1 μm nitrocelulozes membrānfiltru, skalo ar dejonizētu ūdeni un etanolu. Iegūtās nogulsnes žāvē gaisā 120 °C temperatūrā 12 stundas, pēc tam karsē gaisā 500 °C temperatūrā 2 stundas. Iegūtajiem paraugiem raksturīga pelēka krāsa.

Otrajā metodē 1,00 g TiO₂ pielej 25 mL etilspirta un disperģē ultraskaņas vannā 1 h. Suspensijai pievieno 30 mL dejonizēta ūdens un silda 50 – 55 °C 1 stundu. Noteiktu daudzumu AgNO₃ šķīduma atšķaida ar 10 mL dejonizēta ūdens un pievieno 0,5 mL

0,18 M K_2CO_3 . Šķīduma pH ieregulē 6,5, lietojot amonija hidroksīda šķīdumu. Iegūto šķīdumu pievieno TiO_2 suspensijai un ieregulē pH vērtību 6,5 – 7,0, lietojot atšķaidītu amonija hidroksīdu. Iegūto suspensiju maisa un silda 1 stundu 50 – 55 °C. Tad mazām porcijām pievieno nātrija borhidrīda vai formaldehīda šķīdumu, veidojas tumšas nogulsnes, maisīšanu un sildīšanu turpina vēl 1 stundu. Iegūto suspensiju filtrē caur 1 μ m nitrocelulozes membrānfiltru, skalo ar dejonizētu ūdeni un etanolu. Iegūtās nogulsnes žāvē gaisā 120 °C temperatūrā 12 stundas, tad karsē 500 °C 2 stundas.

Līdzīgi ar sudrabu modificē anodētās un ar PEO metodi apstrādātas titāna plāksnītes. Plāksnīti nostiprina statīvā un 1 cm^2 tās virsmu iegremdē Ag^+ jonus saturošā šķīdumā, ko apstrādā ar nātrija borhidrīdu kā nanošķiedru modificēšanas gadījumā. Pēc eksperimenta plāksnīti skalo ar dejonizētu ūdeni, žāvē gaisā 110 °C temperatūrā 12 stundas, pēc tam karsē gaisā 500 °C temperatūrā 2 stundas.

2.5.4. TiO_2 modificēšana ar palādiju

$PdCl_2$ šķīdumu ar koncentrāciju 2,29 mg/mL iegūst šķīdinot karaļūdenī noteiktu daudzumu metāliska Pd pulvera. Pēc parauga izšķīdināšanas, iegūto šķīdumu ietvaicē, lai atbrīvotos no HNO_3 . Pievieno dažus pilienus HCl, ietvaicē līdz mitriem sāļiem. Šo procesu atkārtoti trīs reizes, pēc tam pārnes 100 mL mērkolbā un uzpilda to līdz atzīmei. 1,00 g TiO_2 pielej 25 ml etilspirta un disperģē ultraskaņas vannā 1 h. Suspensijai pievieno 30 mL dejonizēta ūdens un silda 50 – 55 °C 1 stundu. Noteiktu daudzumu $PdCl_3$ šķīduma atšķaida ar 10 mL dejonizēta ūdens un pievieno 0,5 mL 0,18 M K_2CO_3 . Šķīduma pH ieregulē 6,5, lietojot amonija hidroksīda šķīdumu. Iegūto šķīdumu pievieno TiO_2 suspensijai un ieregulē pH vērtību 6,5 – 7,0, lietojot atšķaidītu amonija hidroksīdu. Iegūto suspensiju maisa un silda 1 stundu 50 – 55 °C. Tad mazām porcijām pievieno nātrija borhidrīda vai formaldehīda šķīdumu, veidojas tumšas nogulsnes, maisīšanu un sildīšanu turpina vēl 1 stundu. Iegūto suspensiju filtrē caur 1 μ m nitrocelulozes membrānfiltru, skalo ar dejonizētu ūdeni un etanolu. Iegūtās nogulsnes žāvē gaisā 120 °C temperatūrā 12 stundas. Iegūst ar Pd nanodaļiņām modificētus nanopulverus un nanošķiedras.

Šo metodes lieto arī lai modificētu uz titāna substrāta esošo nanocaurulīšu un nanoporu pārklājumus.

2.5.5. TiO_2 modificēšana ar sēru

TiO_2 modificēšanai ar sēru lieto divas metodes.

Pirmajā metodē, lietojot PEO paņēmieni $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ elektrolītā ar koncentrāciju 40 g/L, uz titāna folijas virsmas veidojas porains TiO_2 pārklājums, kas vienlaicīgi tiek modificēts ar sēra nanodaļiņām. Darba spriegums izvēlēts 100 V laika sintēzes ilgums 1 – 8 minūtes. Lieto vienpolāru barošanas avotu. Kā otru elektrodu lieto platīnu.

Paraugu modificēšanai ar sēru lieto arī paraugu karsēšanas metodi modifikatoru saturošā gāzes plūsmā. Iegūtos nanošķiedru paraugus karsē attiecīgi 2; 4 un 6 stundas H_2S gāzes plūsmā 380 °C. Sērūdeņraža gāzes iegūšanai izmanto Kippa aparātu, kurā norit reakcija starp dzelzs(II) sulfīdu un 1 M sālskābi.

2.5.6. TiO_2 modificēšana ar Eu_2O_3

Paraugu modificēšanai ar Eu_2O_3 lieto trīs dažādas metodes.

1) Ar ķīmiskās izgulsnēšanas metodi Eu_2O_3 nanodaļiņas izgulsnē uz TiO_2 nanostrukturām no $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ar koncentrāciju 2 mg/mL, ko iegūst šķīdinot noteiktu daudzumu Eu_2O_3 atšķaidītā slāpekļskābē. Izgulsnēšanai lieto formaldehīda šķīdumu.

2) Lai modificētu TiO_2 nanoporu pārklājumu, PEO procesu veic $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ elektrolītā ar koncentrāciju 2 mg/mL. Spriegumu izvēlas no robežās 150 līdz 500 V, eksperimenta ilgums 5 – 30 min.

3) Lai modificētu TiO_2 nanoporu pārklājumu, vispirms uz titāna virsmas katodiski uznes $\text{Eu}(\text{OH})_3$ slānīti. Kā elektrolītu lieto $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Spriegums izvēlēts 20 V, eksperimenta laiks 5 – 30 min. Kā otru elektrodu lieto platīna foliju. Tad veic PEO procesu 2 mg/mL KOH šķīdumā, kam pievienoti pēc tilpuma 10 % glicerīna. Lieto impulsu režīmu, spriegums 200 V. Eksperimenta laiku izvēlas robežās 5 – 30 min.

2.5.7. TiO_2 modificēšana ar WO_3

TiO_2 nanocaurulīšu modificēšanai ar WO_3 lieto 2 metodes.

- 1) Titāna plāksnīti pirms anodēšanas notīra, attauko un ieberž ar metāliska W pulveri. Pēc tam veic anodēšanu kā aprakstīts iepriekš nodaļā 2.2. Pēc anodēšanas plāksnīti karsē 2 h 500 °C.
- 2) Veic Ti plāksnītes anodēšanu 30 min kā aprakstīts 2.2. nodaļā, tad plāksnīti noskalo ar dejonizētu ūdeni un veic 15 min anodēšanu elektrolītā, ko iegūst 0,6 – 6 g W pulvera izšķīdinot 80 mL 30% H_2O_2 , pievienojot 120 mL 96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ un atšķaidot ar dejonizētu ūdeni līdz 250 mL. Iegūtos paraugus karsē 2 h 500 °C.

2.6. Iegūto TiO₂ fotokatalizatoru īpašības

2.6.1. Fotokatalītisko īpašību pārbaude

Paraugu fotokatalītiskā aktivitāte novērtēta, sadalot metilēnzilo ūdens šķīdumā. Mērījumiem izmantots metilēnzilā ūdens šķīdums ar koncentrāciju 0,0225 mmol/L (7,2 mg/L). Katru reizi pirms eksperimenta nomēra gaismas absorbciju MB šķīdumā, lai noteiktu MB sākotnējo koncentrāciju c_0 . Metilēnzilā ūdens šķīdumu, kam pievienots 0,1 g analizējamā fotokatalizatora nanopulvera, 30 minūtes maisa tumsā, lai novērtētu MB absorbciju uz parauga virsmas bez gaismas ietekmes. Tad vārglāzi ar paraugu novieto 11 cm attālumā no UV vai VIS starojuma avota, un turpina maisīt. Ik pēc noteikta laika ar pipeti ņem ~3 mL parauga. Suspensiju centrifugē 5 minūtes ar ātrumu 4000 apgr./min. un dekantētajam šķīdumam kvarca kivetē ar spektrofotometru mēra gaismas absorbciju (Abs) pie viļņa garuma 664 nm, kas atbilst metilēnzilā gaismas absorbcijas maksimumam.

Līdzīgi rīkojas arī modificētu nanocaurulišu un nanoporu pārklājumu gadījumā. Staīvē nostiprina titana plāksnīti ar nanostruktūru pārklājumu un ~1 cm² tās virsmas iegremdē MB šķīdumā, kuru maisa ar magnētisko maisītāju. Ik pēc noteikta laika ar pipeti ņem aptuveni 3 mL parauga, pārnes šķīdumu kvarca kivetē ar optiskā ceļa garumu 10mm un mēra gaismas absorbciju.

Nanošķiedru pārklājuma gadījumā paraugus, kas novietoti uz titāna plāksnītes, fiksē rāmītī ar skrūvi. Mērījumus veic tā pat kā nanocaurulišu un nanoporu pārklājumu gadījumā.

Metilēnzilā sadalīšanas pakāpi aprēķina, izmantojot fotometriski noteikto gaismas absorbcijas izmaiņu noteiktā laika intervālā. Sakarības aprakstītas vienādojumos 2.1. un 2.2.

$$c_t = A_t \cdot c_0 / A_0 \quad (2.1.)$$

$$S\% = c_t / c_0 \cdot 100\% \quad (2.2.)$$

c_t – metilēnzilā koncentrācija, mmol/L, pēc laika t , min;

c_0 – metilēnzilā sākuma koncentrācija, mmol/L;

S% - metilēnzilā sadalīšanas pakāpe,

%; A_t – parauga absorbcija, Abs laikā t , min;

A_0 – sākuma absorbcija, Abs, $t=0$, min.

Katalizatora koncentrācija reakcijas laikā ir nemainīga, tāpēc MB fotokatalītiskās sadalīšanas reakcijas kinētiku raksturo pseido-pirmās pakāpes vienādojums, kas nosaka, ka pirmās pakāpes reakciju ātrums ir tieši proporcionāls izejvielas koncentrācijai un tas ir atkarīgs no izejvielas koncentrācijas pirmajā pakāpē. Šo sakarību apraksta vienādojums 2.3.:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k_1 c \quad (2.3.)$$

kuru pārveidojot lineārā formā, iegūst vienādojumu (2.4.):

$$\ln c - \ln c_0 = -k_1 \tau \quad (2.4.)$$

No vienādojuma 2.4. iegūst vienādojumu 2.5., kuru lieto pseido-pirmās pakāpes ātruma konstantes aprēķināšanai:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c}{c_0}, \quad (2.5.)$$

kur c – MB koncentrācija laikā τ , mmol/L;

c_0 – MB sākuma koncentrācija, mmol/L;

k_1 – pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstante, s^{-1}

τ – laiks, s [13].

2.6.2. Īpatnējās virsmas noteikšana

Paraugu īpatnējās virsmas noteikšanai izmanto BET metodi. Mērījumus veic 196 °C temperatūrā, kas ir šķidrā slāpekļa vārīšanās temperatūra. Lieto gāzu hromatogrāfu HROM-3 un integratoru I2.

Pulverveida paraugu iesvaru $0,1500 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ iepilda U-veida caurulītē, lai tas aizpildītu ne vairāk kā pusi no U-veida caurulītes apakšējā daļā esošā paplašinājuma tilpuma. Tas nepieciešams, lai nodrošinātu brīvu gāzes plūsmu U – veida caurulītē. Tad U –veida caurulīti pievieno hromatogrāfam. Darba gāzes plūsmu, lietojot rotometru, ieregulē 50 mL/min. Vismaz 15 minūtes ļauj darba gāzei ļauj attīrīt U veida caurulīti, tad to uz 5 minūtēm iegremdē šķidrā slāpekļī, bet pēc iegremdē traukā ar ūdeni, kurš sasilis līdz istabas temperatūrai. Pašrakstītājs reģistrē argona desorbcijas maksimumu un integrators uzrāda maksimuma laukumu.

Parauga īpatnējās virsmas laukumu aprēķina pēc formulas:

$$S_{\bar{p}} = \frac{V_m \cdot N \cdot a}{m \cdot 22400}$$

$S_{\bar{p}}$ – īpatnējās virsmas laukums, m^2/g ;

V_m – gāzes slāņa tilpums vienas molekulas biezuma slānim;

N – Avogadro skaitlis;

a – adsorbāta molekulas efektīvais šķērsriezuma laukums, m²;

m – parauga masa, g.

Iegūto rezultātu pareizību pārbauda, lietojot kalibrēšanas standartu BAM-PM-104 (alumīnija oksīds ar īpatnējo virsmu $79,8 \pm 0,4$ m²/g).

Paraugu īpatnējās virsmas mērījumiem veic 3 atkārtotu mērījumu sēriju, par patieso pieņemot vidējo iegūto rezultātu.

2.6.3. Morfoloģijas analīze ar skanējošo elektronu mikroskopu

Paraugu morfoloģijas pētījumos izmantoti SEM sistēmas Lyra (Tescan) un Mira LMU (Tescan) ar darba spriegumu 15 kV. Paraugiem, kas iegūti uz titāna substrāta virsmas, ar metāla šķērēm nogriež nelielu gabaliņu un analizējamo paraugu novieto uz paraugu galdiņa, fiksējot to ar oglekļa lentu, kam virspuse pārklāta ar strāvu vadošu līmi. Pulverveida un šķiedru paraugus izber uz polietilēna plēves un ar priekšmetu galdiņa lipīgo daļu tiem pieskaroties, fiksē tos uz virsmas. Pirms ievietošanas SEM, paraugu virsmu pārklāj ar dažus angstrēmus biezu zelta slānīti, uzputinot to ar uzputināšanas iekārtu.

Lai modificētajos paraugos izceltu dārgmetālu nanodaļiņas, lieto BSE (*Back scattering electrons*) detektoru. Dārgmetālu nanodaļiņas tiek attēlotas baltā krāsā.

2.6.4. Morfoloģijas analīze ar transmisijas elektronu mikroskopu

TiO₂ nanošķiedru morfoloģijas apskatei pirms un pēc modificēšanas lieto TEM sistēmu Tecnai G2 F20 (FEI) ar darba spriegumu 200 kV. Paraugu daļiņas disperģē etilspirtā un novieto uz kodināta oklekļa sietiņa AGS147-4 (Agar Scientific).

2.6.5. Rentgenstarojuma difrakcijas analīze un kristalītu izmēru noteikšana

Fāzu sastāva analīzi paraugos veic ar rentgendifraktometru D8 Advance (Bruker AXS). Datu apstrādei un iegūto rentgendifraktogrammu šifrēšanai lieto programmas EVA, Topas un PDF-2. Pulverveida paraugus saberž pietā un, lietojot stikla plāksnīti, iepresē kivetē. Parauga virsmu nolīdzina pēc iespējas gludāku. Paraugus, kas fiksēti uz titāna substrāta, nostiprina kivetē, lietojot plastilīnu.

Difraktometra darba režīmam izvēlas šādus parametrus:

- CuK_α Starojuma avots (rentgenlampas anods)
- Anodstrāva 40 mA, anodspriegums 40 kV

Izmanto sekojošas spraugas:

- 1) Diverģences V12 (12 mm, mainīga)
- 2) Pretizklīdes V12 (12 mm, mainīga)
- 3) Detektora (0,1 mm, fiksēta)

Mērījumu diapazons $10-75 \text{ } 2 \theta^\circ$, ar soli $0,020 \text{ } 2 \theta^\circ$ un skaitīšanas laiku uz vienu soli 1s.

Kristalītu izmēru noteikšanai datorprogrammā lietots Šērera vienādojums:

$$D_v = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

D_v – kristalītu izmēri, nm;

K – Šērera konstante (= 0,9);

λ_{CuK_α} – starojuma viļņu garums (=1,5418 Å);

β – refleksa pusplatums, rad;

θ – refleksa pozīcija.

Paraugiem, kuru retgendifraktogrammās modifikatora fāzēm atbilstošie maksimumi netika novēroti, vidējos kristalītu izmērus noteica lietojot SEM vai TEM.

2.6.6. Rentgenstarojuma fluorescences analīze

Elementu kvantitatīvai noteikšanai paraugos izmanto rentgenstaru fluorescences spektrometru S4 Pioneer (Bruker AXS).

Analizējamo pulverveida paraugu ievieto tērauda kivetē, kura iepriekš sagatavota attiecīgajam mērīšanas režīmam (*FastVac*), izmantojot 18 mm kivetes masku, kurā iestiprināta 12 μm polipropilēna plēve. Polipropilēna plēve novērš spektrometra optisko daļu bojājumus ar sīkdispersiem pulveriem vakuumēšanas procesā. Pārklājumu paraugus analizē bez polipropilēna plēves. Pēc tam analizējamo paraugu ievieto un nostiprina kivetē ar turētāju, lai izvairītos no parauga svārstībām uzņemšanas laikā.

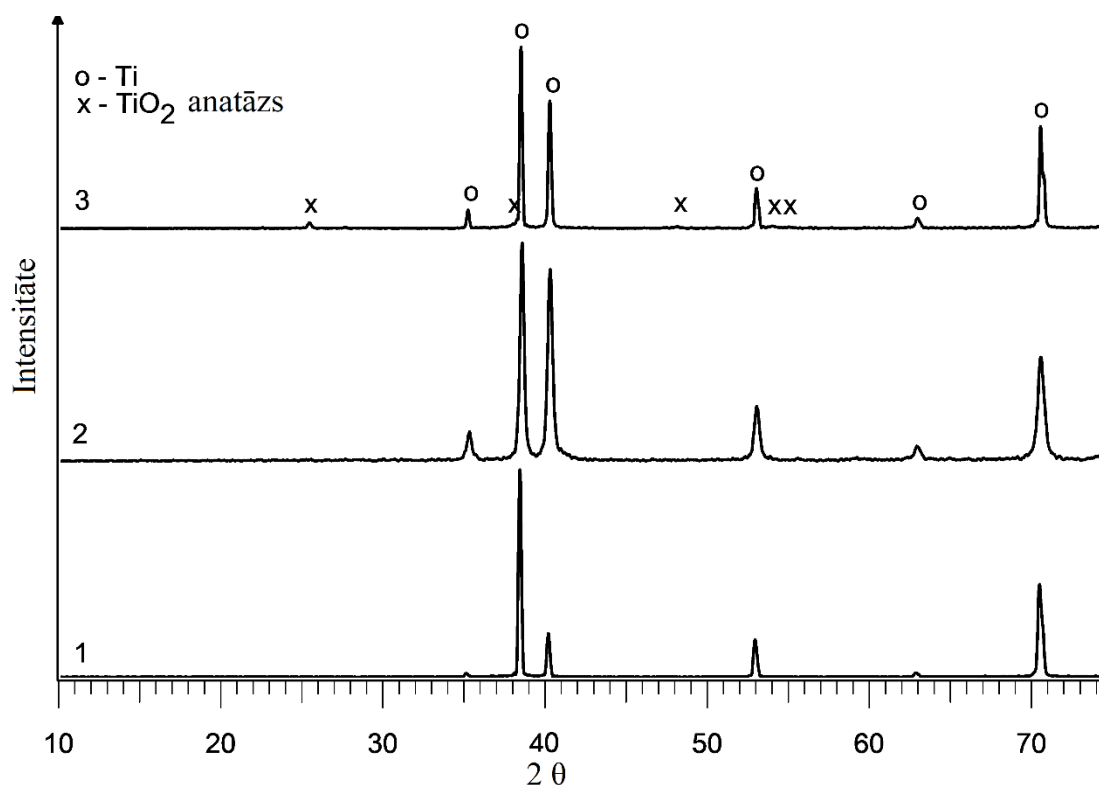
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Iegūtā nanostrukturētā TiO₂ īpašības

Izmantojot anodēšanas, PEO un mikroviļņu sintēzes metodes sekmīgi iegūti nanostrukturēti TiO₂ katalizatori ar dažādu morfoloģiju. Sīkāk ar katru metodi iegūto paraugu īpašības aprakstītas nodaļās 3.1.1 - 3.1.3.

3.1.1. Anodēšanas procesā iegūtā TiO₂ nanocaurulīšu pārklājuma īpašības

Veicot rentgendifrakcijas spektra analīzi (3.1. attēls), noteikts, ka titāna plāksnītei pirms un pēc anodēšanas novērojami tikai titānam, ar heksagonālo kristāla režģi, raksturīgie maksimumi pie 38; 40; 43 un 71 2 θ grādiem. Tas skaidrojams ar to, ka uz titāna virsmas iegūtais TiO₂ nanocaurulīšu pārklājums ir rentgenstarojuma amorfs un ir ļoti plāns. TiO₂ nanocaurulīšu pārklājumam, kas karsēts 500 °C 2 h redzami arī nelieli anatāzam raksturīgi maksimumi pie 25; 38; 46; 54 un 55 2 θ grādiem.

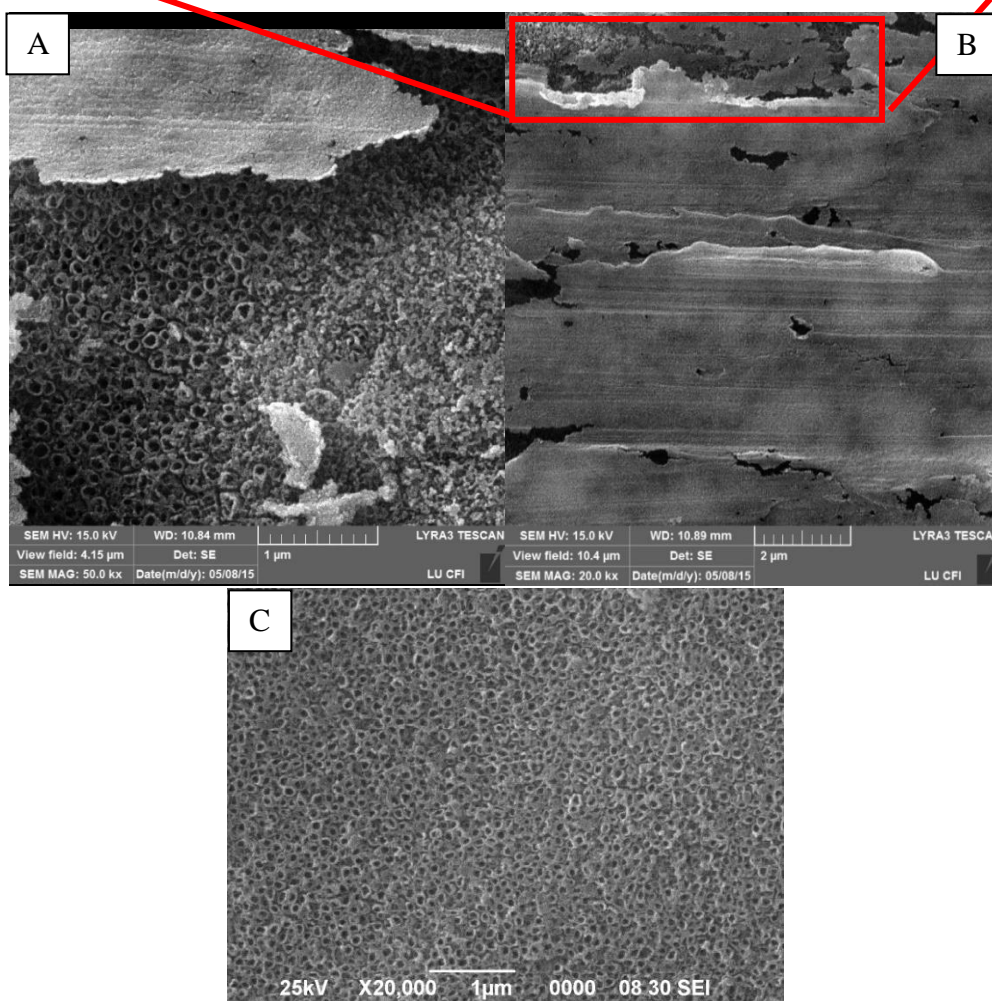
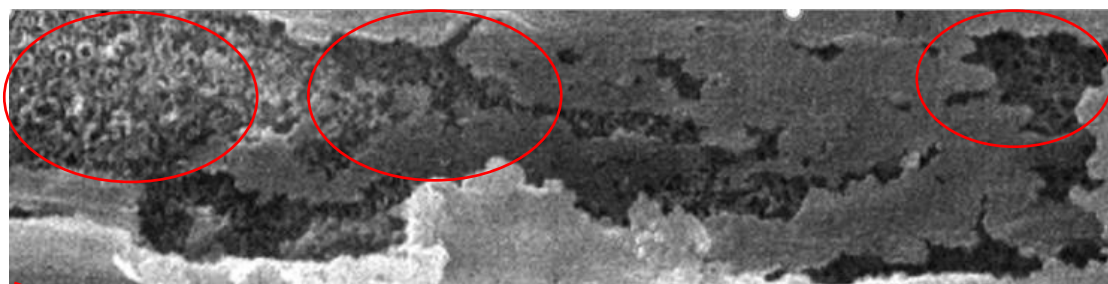


3.1.att. Ar anodēšanas metodi iegūtu TiO₂ nesēju XRD attēli: 1) titāna plāksnīte pirms apstrādes; 2) titāna plāksnīte pārklāta ar TiO₂ nanocaurulīšu pārklājumu; 3) titāna plāksnīte pārklāta ar TiO₂ nanocaurulīšu pārklājumu, karsēta 500 °C 2 h.

Tabula 3.1. Anodēšanas laika ietekme uz nanocaurulišu pārklājuma veidošanos.

Laiks, min	Iegūtas nanocaurulītes	Redzami virsmas defekti (SEM)	TiO ₂ slāņa biezums, μm
5	Jā	Jā	5,3
10	Jā	Jā	7,2
15	Jā	Jā	9,7
30	Jā	Nav	12,2
45	Jā	Nav	16,4
60	Jā	Nanocaurulišu virsmu vietām pārklāj oksīda slānis	22,0
120	Jā	Nanocaurulišu virsmu pārklāj oksīda slānis, nanocaurulītes redzamas tikai atsevišķās vietās	33,5

Neatkarīgi no anodēšanas ilguma visiem paraugiem konstatēts, ka uz to virsmas ir izveidojies nanocaurulišu pārklājums, tomēr vairumā gadījumu konstatēts, ka iegūti nehomogēni pārklājumi ar dažādiem virsmas defektiem. Vidējais nanocaurulišu diametrs visos gadījumos ir aptuveni vienāds un tas ir robežās 76 – 85 nm. Noteikts, ka optimālākais nanocaurulišu sintēzes ilgums ir 30 - 45 min. Anodējot titānu ilgāk, uz tā virsmas pakāpeniski veidojās blīvs titāna dioksīda pārklājums, kas aizsedz TiO₂ nanocaurulītes (skatīt attēlu 3.2.). Pēc 120 min gara anodēšanas procesa, caurulišu slānis ir pilnībā pārklāts ar homogēnu TiO₂ slāni. Tādējādi šāds paraugs nav derīgs fotokatalīzes tālākajiem pētījumiem. Anodēšanas procesā, palielinoties anodēšanas ilgumam, pieaug arī TiO₂ slāņa biezums un tas ir robežās no 5,3 līdz 33,5 μm. Paraugu atkarība no elektrolīta sastāva un sprieguma netika pētīta, jo pēc šiem parametriem optimālākā nanocaurulišu iegūšanas metode tika izstrādāta bakalaura darba ietvaros [179].



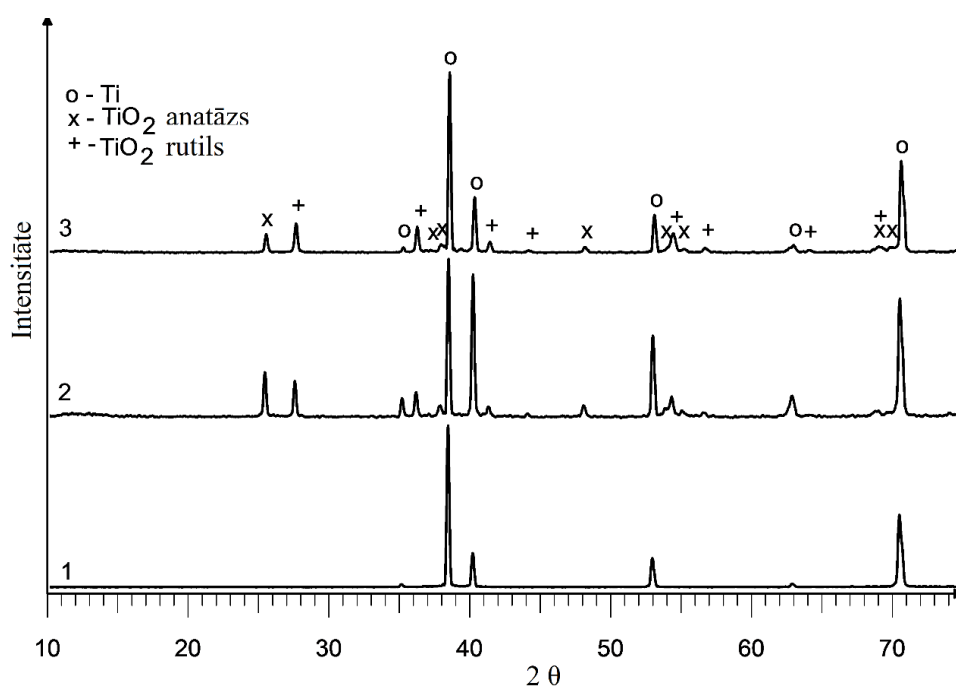
3.2. att. Laika ietekme uz anodēšanas procesu un TiO_2 nanocaurulišu pārklājuma veidošanos. A) nanocaurulišu pārklājumu vietām sedz blīvs TiO_2 slānis. Anodēšanas ilgums 60 min; B) nanocaurulišu pārklājumu praktiski visur sedz blīvs TiO_2 slānis, nanocaurulītes redzamas tikai atsevišķās vietās, anodēšanas ilgums 120 min. C) nanocaurulišu pārklājums bez izteiktiem virsmas defektiem. Anodēšanas ilgums 45 min.

3.1.2. PEO procesā iegūtā TiO_2 nanoporu pārklājuma īpašības

Veicot rentgendifrakcijas spektra analīzi titāna plāksnītei, kas pārklāta ar TiO_2 nanoporu pārklājumu (3.3. attēls), noteikts, ka materiāla sastāvā ir gan anatāza, gan rutila kristāliskā fāze. Rutilam raksturīgie maksimumi novērojami pie 27,5; 36; 42 un

52,3 2 θ grādiem. Arī 500 °C 2 h karsētam TiO₂ nanoporu pārklājumam uz titāna folijas sastāvā ir anatāza un rutila kristāliskās fāzes. Rutila fāzes veidošanās saistīta ar temperatūras paaugstināšanos mikrodzirksts izlādē. Difrakcijas spektrā redzami arī titānam raksturīgie maksimumi.

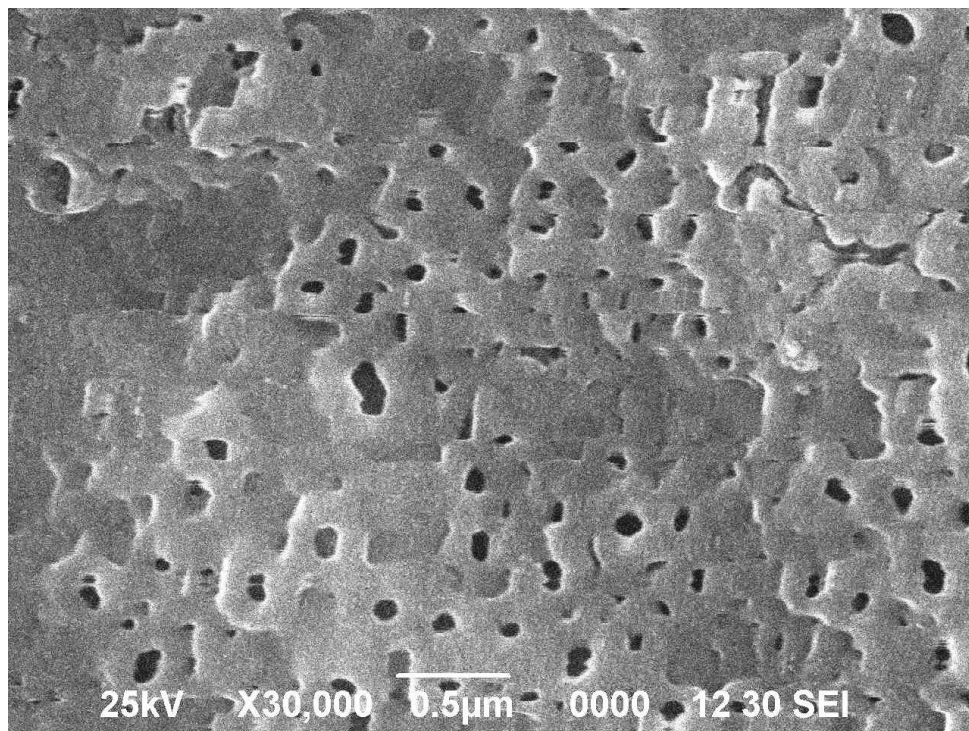
TiO₂ nanoporu pārklājuma vidējie kristalītu lielumi anatāzam ir 40 nm, bet rutilam 50 nm, paraugiem, kas iegūti lietojot līdzstrāvas avotu bez impulsu režīma. Relatīvi augstās kristalītu izmēru vidējās vērtības liecina par augstas temperatūras ietekmi uz parauga virsmu sintēzes laikā. Lietojot līdzstrāvas avotu ar programmējamu strāvas impulsu ilgumu, iegūti nanoporaini TiO₂ pārklājumi uz titāna virsmas, kur vidējie kristalītu lielumi anatāzam ir 30 nm, bet rutilam 40 nm. Strāvas padeve impulsu režīmā samazina parauga sakaršanu, tāpēc vidējie kristalītu izmēri ir mazāki.



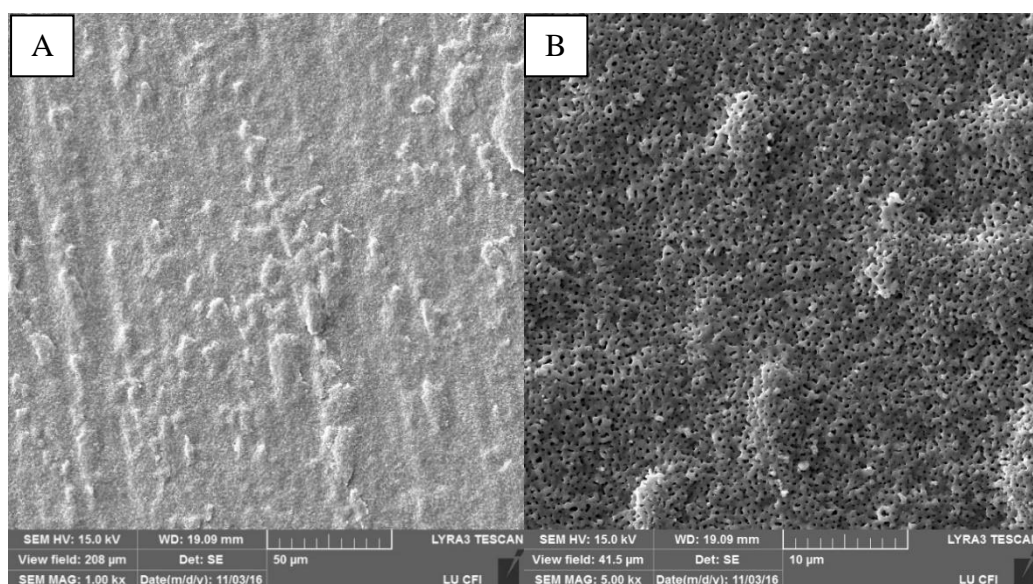
3.3.att. Ar PEO metodi iegūtu TiO₂ nesēju XRD attēli: 1) titāna plāksnīte pirms apstrādes; 2) titāna plāksnīte pārklāta ar TiO₂ nanoporu pārklājumu; 3) titāna plāksnīte pārklāta ar TiO₂ nanoporu pārklājumu, karsēta 500 °C 2 h.

SEM mikrofotogrāfijā (3.4. attēls) redzams, ka uz titāna folijas virsmas izveidojies porains pārklājums. Lielākā daļa no porām ir ar diametru robežās 100 – 350 nm, tomēr redzamas arī mazākas poras ar diametru 30 – 70 nm. 3.5. attēlā dažādos palielinājumos redzams, ka titāna folijas virsma ir homogēni pārklāta ar porainu oksīda slāni. Morfoloģijas attēlos redzami arī titāna folijas pulēšanas procesā radušies virsmas defekti, tomēr tie nav ietekmējuši poru veidošanās procesu oksīda slānī, turklāt šādi

defekti palielina fotokatalizatora virsmu. Noteikts, ka TiO_2 slāņa biezums paraugos ir robežās 38 - 127 μm (tabula 3.2.). Atsevišķiem paraugiem novērota parauga pamatnes šķīšana eksperimenta laikā, kā arī paraugiem uz virsmas izgulsnējušās kristāliskas daļiņas un novērojami citi virsmas defekti.



3.4.att. Ar PEO metodi iegūtu TiO_2 nanoporu pārklājuma mikrofotogrāfija.

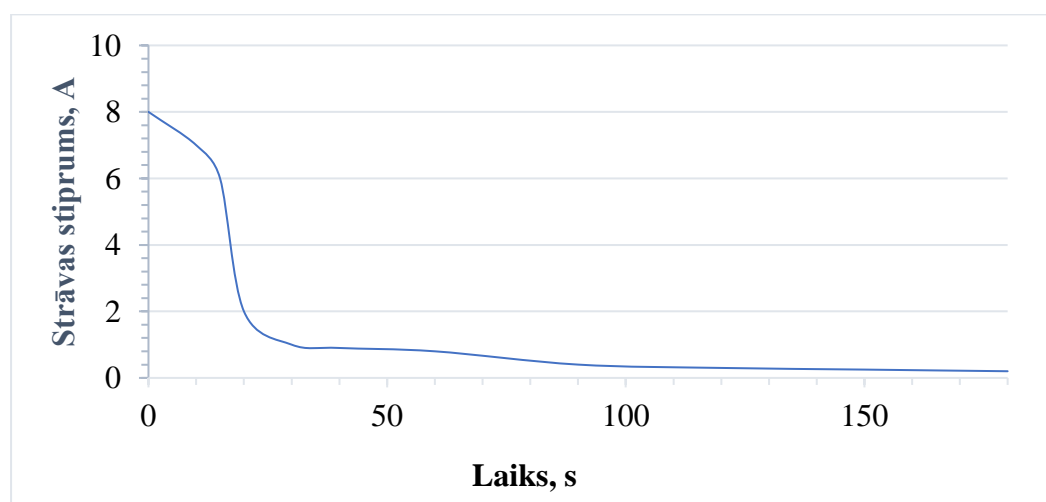


3.5.att. Ar PEO metodi iegūtu TiO_2 nanoporu pārklājuma mikrofotogrāfijas dažādos palielinājumos: A) 1000 reižu palielinājumā; B) 5000 reižu palielinājumā.

Tabula 3.2. PEO parametru ietekme uz poranina pārklājuma veidošanos.
Eksperimentu ilgums 3 minūtes.

Spriegums, V	Strāvu pievada impulsu veidā	Virsmas morfoloģijā novērojamas poras	Virsmas defekti	TiO ₂ slāņa biezums, μm	Nanoporu vidējais diametrs, nm
100	Nē	Nav	Ir	45	-
140	Nē	Ir	Ir	54	93
160	Nē	Ir	Nav	71	135
180	Nē	Ir	Plāksnītes malas nedaudz šķīst	62	183
200	Nē	Ir	Plāksnītes malas strauji šķīst	58	192
100	Jā	Nav	Ir	38	-
150	Jā	Ir	Nav	54	84
200	Jā	Ir	Nav	63	98
300	Jā	Ir	Nav	79	112
400	Jā	Nav	Ir	91	-
500	Jā	Nav	Ir	113	-
600	Jā	Nav	Ir	127	-

Attēlā 3.6. redzams, ka strāvas stiprums eksperimenta laikā ievērojami samazinās. Izvēloties spriegumu 160 V, strāvas stiprums eksperimenta sākumā sasniedz 8 A, bet pēc 3 minūtēm tas ir tikai 0,2 A. Šādas strāvas stipruma izmaiņas skaidrojamas ar straujo TiO₂ slāņa biezuma pieaugumu uz titāna virsmas, kas ievērojami palielina tā pretestību.



3.6. att. Strāvas stipruma atkarība no laika, PEO procesā lietojot vienpolāru strāvas avotu un 160 V spriegumu.

3.1.3. Mikroviļņu hidrotermālā sintēzē iegūto TiO₂ nanošķiedru īpašības

Lai atbrīvotos no KOH klātbūtnes paraugos, paraugus nepieciešams tos neitralizēt ar skābi. Paraugu neitralizēšanai ar sālsskābi piemērotāka ir iegūto paraugu skalošana uz filtra nevis visa tilpuma atšaidīšana ar noteiktas koncentrācijas sālsskābes šķīdumu, jo pielejot sālsskābes šķīdumu nanošķiedru suspensijai, novēroja, ka pārslveida daļiņas un šķiedru pavedieni izšķīst, veidojot pienveida suspensiju ar smalkām daļiņām. Tās nesedimentējas pat 24 h laikā un tās ir grūti atdalīt no šķīduma ar filtrēšanas metodi.

Sintēzes spiedienam pārsniedzot 19,3 bar, novēroja plāna šķiedru pārklājuma veidošanos uz reaktora cilindra sienām. Palielinot reakcijas ilgumu un spiedienu, ieguva biezākus nanošķiedru pārklājuma paraugus, kurus pēc reakcijas šķīduma noliešanas izžāvēja un ar pinceti atdalīja no sieniņām. Ar neapbruņotu aci pārklājumā saskatāmas atsevišķu šķiedru kopas, kuru orientācija telpā sakrīt ar maisīšanas virzienu. Pārklājums ir blīvs, bet mehāniski neizturīgs. Attēlā 3.7. parādīts iegūtais TiO₂ nanošķiedras pārklājums, pēc tā noņemšanas no mikroviļņu sintēzes reaktora sieniņas.



3.7. att. Ar mikroviļņu sintēzes metodi iegūtais TiO₂ nanošķiedru pārklājums novietots uz Petri plates (Petri plates diametrs 90 mm).

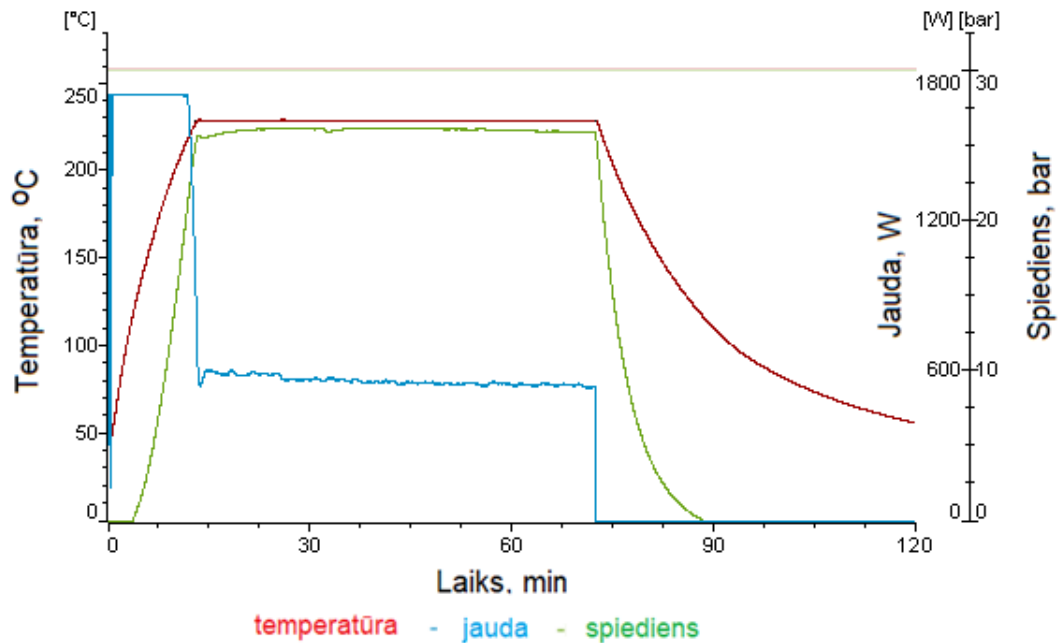
TiO₂ nanošķiedru sintēzē liela loma ir temperatūrai un spiedienam. Tabulā 3.3. apkopotas sakarības starp temperatūru, spiedienu un TiO₂ īpašībām. Noteikts, ka palielinoties reakcijas temperatūrai un spiedienam, uzlabojas TiO₂ nanošķiedru morfoloģija. Palielinoties spiedienam, ievērojami samazinās vidējie kristalītu izmēri un tie ir robežās no 10 – 45 nm. Pieaugot spiedienam, pieaug arī TiO₂ nanošķiedru paraugu īpatnējā virsma un tā ir robežās no 42,0 – 158,5 m²/g. Optimālie nanošķiedru sintēzes

apstākļi ir 240 - 245 °C un 27,3 - 29,1 bar spiedienā. Šādos apstākļos vidējais kristalītu izmērs ir robežās 10 – 20 nm, bet īpatnējā virsma sasniedz 151,9 līdz 158,5 m²/g.

Tabula 3.3. Temperatūras un spiediena ietekme uz TiO₂ nanošķiedru īpašībām.

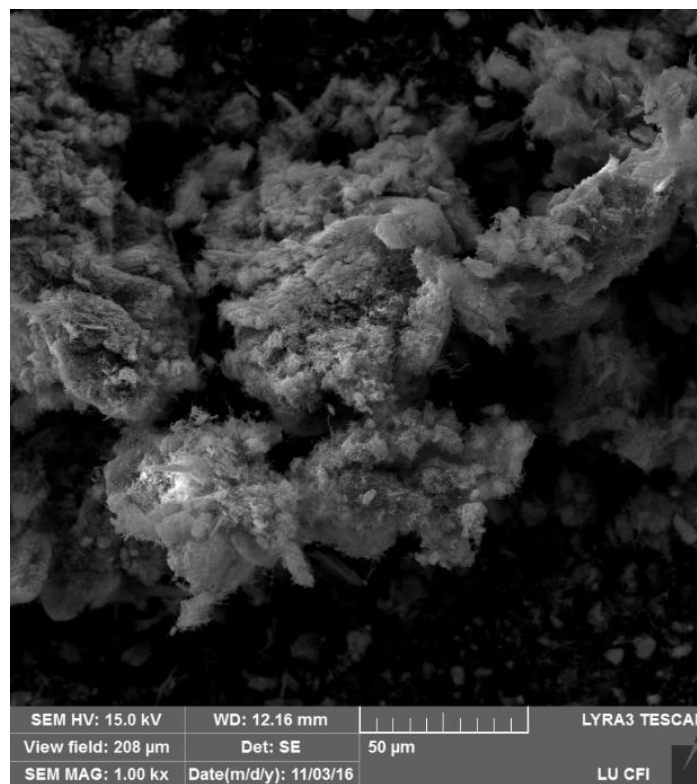
Temperatūra, °C	Spiediens, bar	TiO ₂ morfoloģija pēc sintēzes	Īpatnējā virsma, m ² /g	TiO ₂ vidējie kristalītu izmēri, nm
180	5,1	Nanokristālu aglomerāti	21,8	40 – 45
200	9,6	Nanokristālu aglomerāti, nedaudz nanošķiedras	42,0	30 – 35
210	12,2	Nanošķiedru un nanokristālu aglomerātu maisījums	67,4	25 – 30
220	15,4	nanošķiedras	98,7	25 – 27
230	21,9	nanošķiedras	129,0	20 – 25
240	27,3	nanošķiedras	151,9	15 – 20
245	29,1	nanošķiedras	158,5	10 – 15

Attēlā 3.8. parādīti sintēzes parametri mikroviļņu reaktorā nanošķiedru sintēzes laikā. Redzams, ka mikroviļņu jauda sintēzes procesa laikā nemitīgi mainās, un nodrošina konstantu temperatūru praktiski visu sintēzes laiku. Spiediens sintēzes laikā nedaudz mainās, tomēr izmaiņa nav lielāka par 0,5 bar.



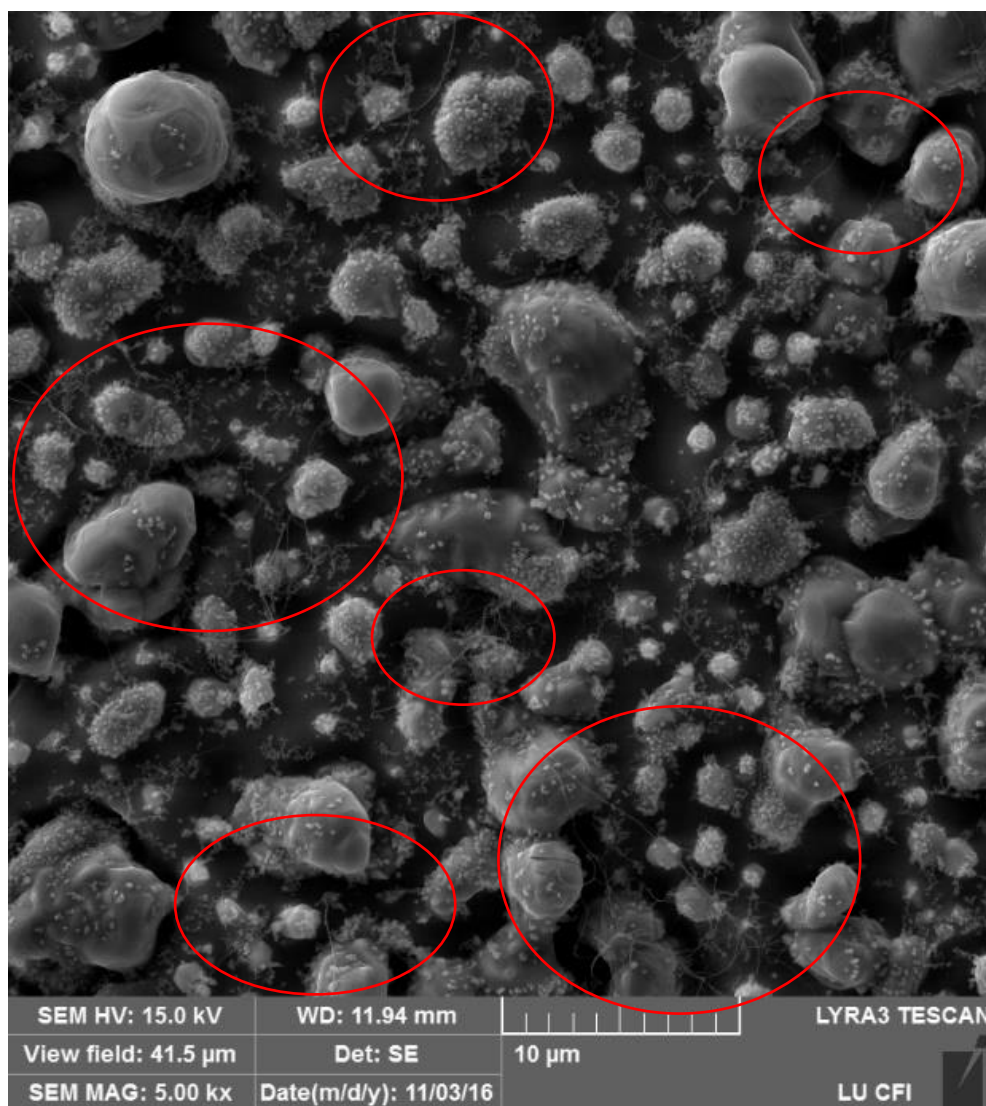
3.8. att. Ar mikroviļņu metodi iegūtu TiO₂ nanošķiedru sintēzes parametri.

SEM mikrofotogrāfijā 3.9. redzams, ka 180 °C temperatūrā mikroviļņu sintēzē, nanošķiedras nav izveidojušās. Spiediens eksperimentā sasniedza tikai 5,1 bar. TiO₂ daļiņas ir saķepušas kopā, veidojot aglomerātus.

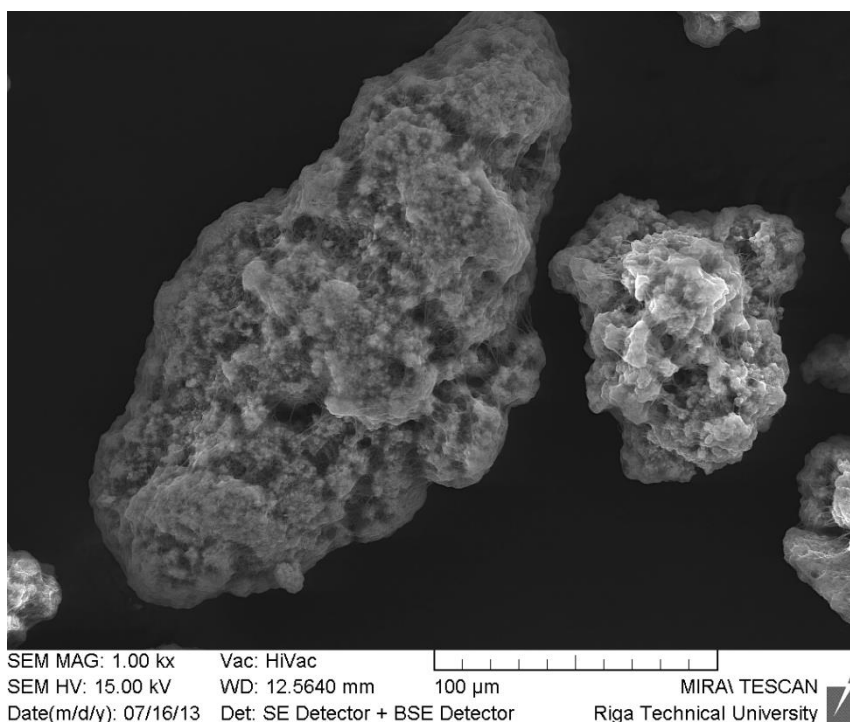


3.9. att. Mikroviļņu sintēzes rezultātā iegūtu TiO₂ daļiņu SEM mikrofotogrāfija. Sintēze veikta 180 °C temperatūrā, spiediens sasniedza 5,1 bar.

Attēlā 3.10. redzams, ka apstrādājot TiO₂ nanodaļiņas mikroviļņu starojumā 200 °C temperatūrā, izveidojušās neliels daudzums nanošķiedru (attēlā iezīmēti ar sarkanu), tomēr lielākā daļa izejvielas nanošķiedru struktūru nav ieguvusi. Kā reakcijas produkti izveidojušies relatīvi lieli TiO₂ kristāli ar daļiņu izmēru līdz pat 6 – 8 μm. SEM mikrofotogrāfijas (attēls 3.11.) liecina, ka TiO₂ veido aglomerātus, kas sastāv no atsevišķiem mazākiem kristāliem, kurus savā starpā sasaista nanošķiedras.

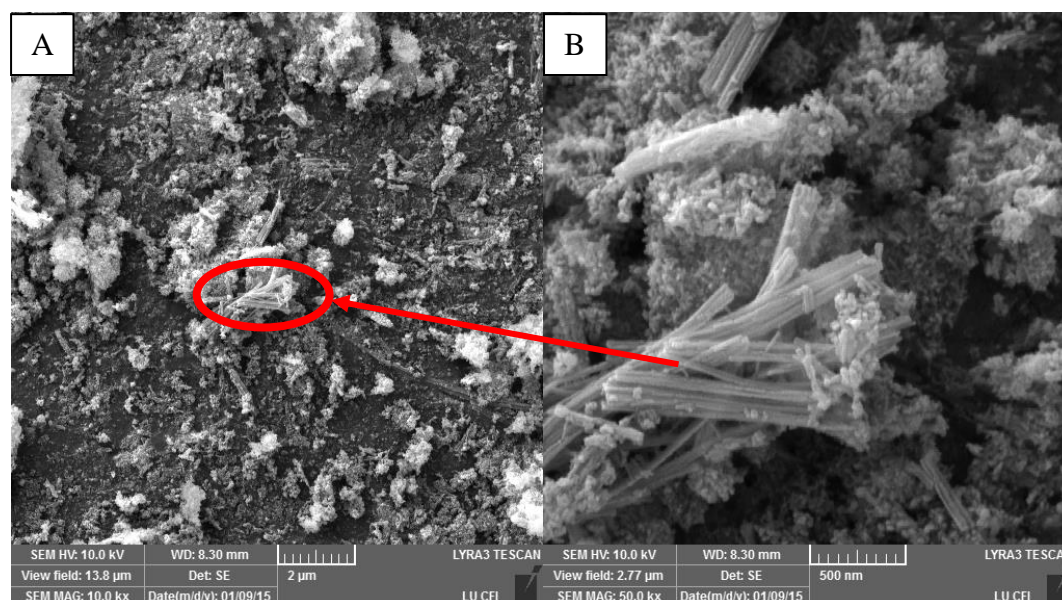


3.10. att. Mikroviļņu sintēzes rezultātā iegūtu TiO₂ daļiņu SEM mikrofotogrāfija. Sintēze veikta 200 °C temperatūrā, spiediens sasniedza 9,6 bar.



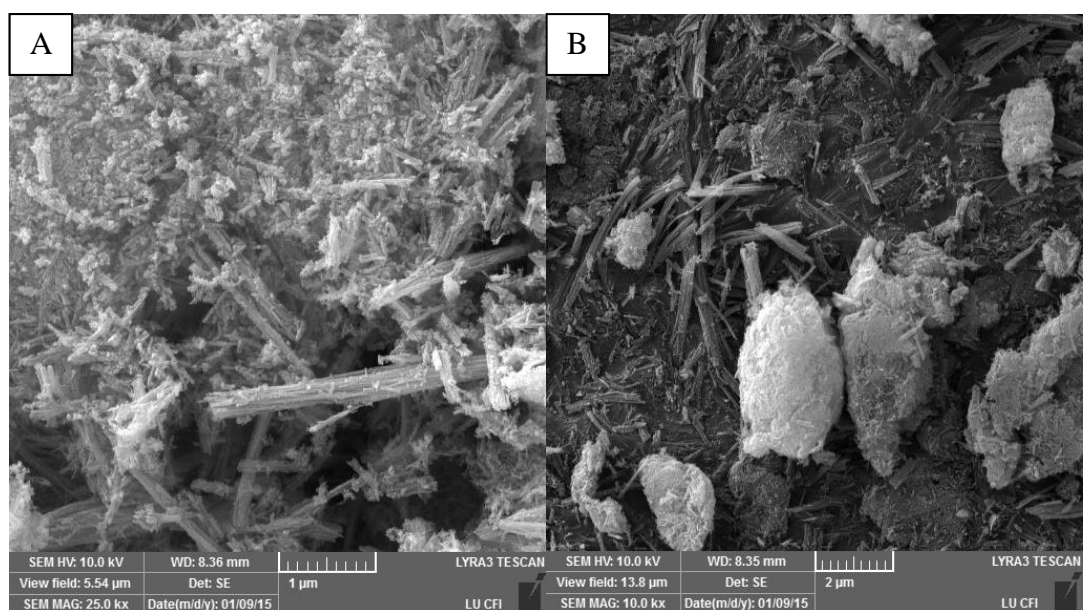
3.11. att. Mikroviļņu sintēzes rezultātā iegūtu TiO₂ daļiņu SEM mikrofotogrāfija.

Attēlā 3.12. redzams, ka 210 °C un 12,2 bar spiedienā mikroviļņu sintēzē TiO₂ nanošķiedras veidojas tikai nelielā daudzumā. Lielākā daļa iegūtā pulvera ir ar nanokristālu struktūru, kas saķepuši savā starpā un veido aglomerātus. Tātad spiediens ir bijis nepietiekams, lai veidotos kvalitatīvas nanošķiedras.



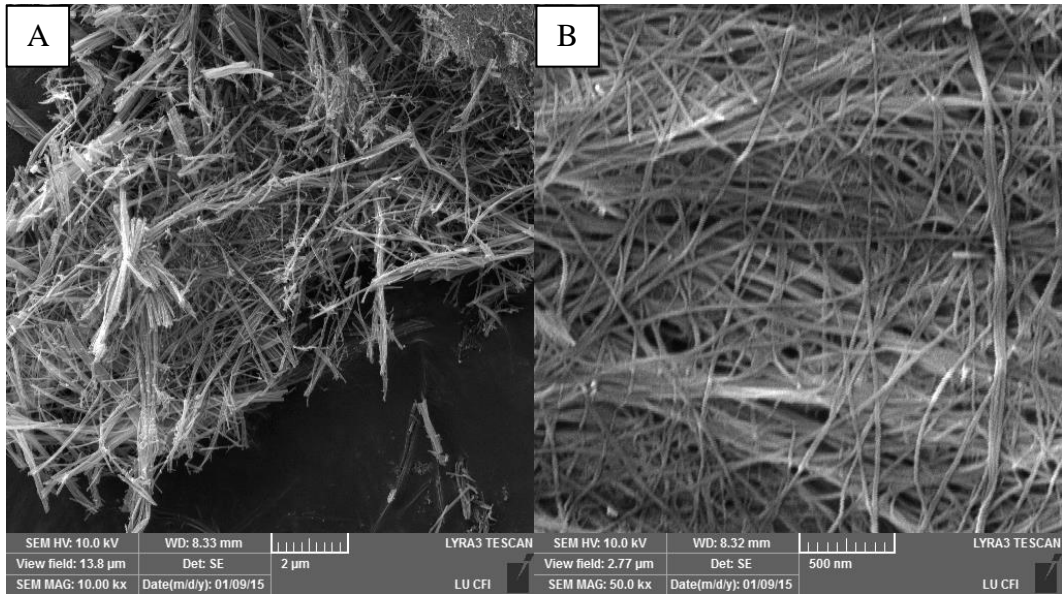
3.12. att. TiO₂ nanošķiedru morfoloģijas attēli dažādā palielinājumā: A) 10 000 reizes; B) 50 000 reizes. Paraugs iegūts 210°C un 12,2 bar spiedienā.

Palielinot sintēzes temperatūru līdz 220 °C, iegūto produktu SEM mikrofotogrāfijās (attēls 3.13.) redzams, ka ir izveidojušās nanošķiedras. Tomēr to struktūra ir ar defektiem, uz to virsmas redzami lūzumi un novietotas atsevišķas TiO₂ daļiņas (attēla A daļa), kas ir pārpalikumi no izejvielām. Novērojami atsevišķi lielāki aglomerāri (attēla B daļā), kuros saķepušas gan nanošķiedras, gan arī izejvielu pārpalikumi Spiediens sintēzes laikā sasniedza 15,4 bar.



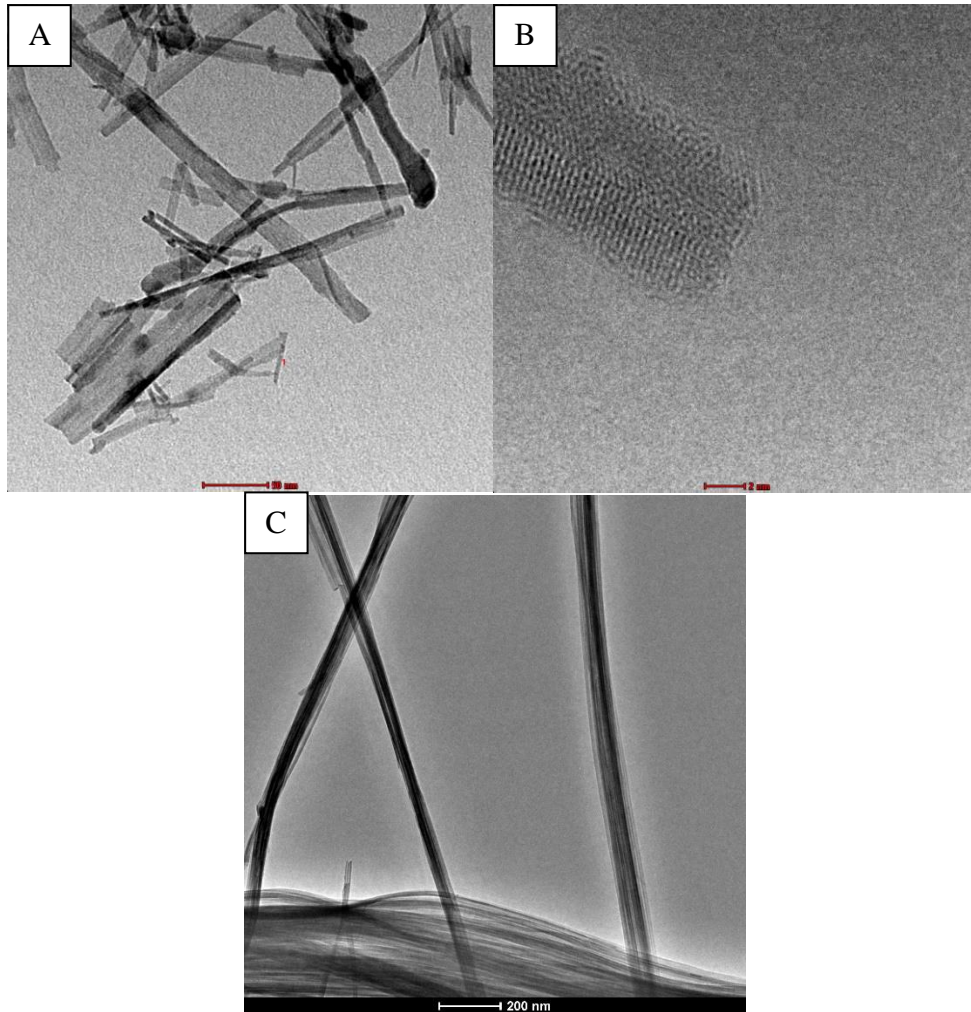
3.13. att. TiO₂ nanošķiedru un izejvielu pārpalikumu SEM mikrofotogrāfijas. Paraugs iegūts ar mikroviļņu sintēzes metodi 220 °C un 15,4 bar spiedienā. A) TiO₂ nanošķiedras pārklātas ar izejvielu atlikumiem; B) TiO₂ nanošķiedras saķepušas ar izejvielu pārpalikumiem un veido aglomerātus.

Palielinot temperatūru līdz 230 °C, spiediens mikroviļņu sintēzē sasniedza 21,9 bar. Rezultātā uz mikroviļņu reaktora sieniņām ieguva plānu TiO₂ nanošķiedru pārklājumu un šķīdumā veidojās TiO₂ nanošķiedru suspensija. Tomēr TiO₂ pārklājums ir par plānu, lai to kvalitatīvi varētu atdalīt no reaktora virsmas pilnā apmērā. 3.14. attēla daļā A redzamas no suspensijas iegūtas TiO₂ nanošķiedras, bet attēla daļā B redzamas nanošķiedras, kas noņemtas no reaktora sieniņas. Morfoloģijas attēli apliecina, ka iegūtas kvalitatīvas TiO₂ nanošķiedras.



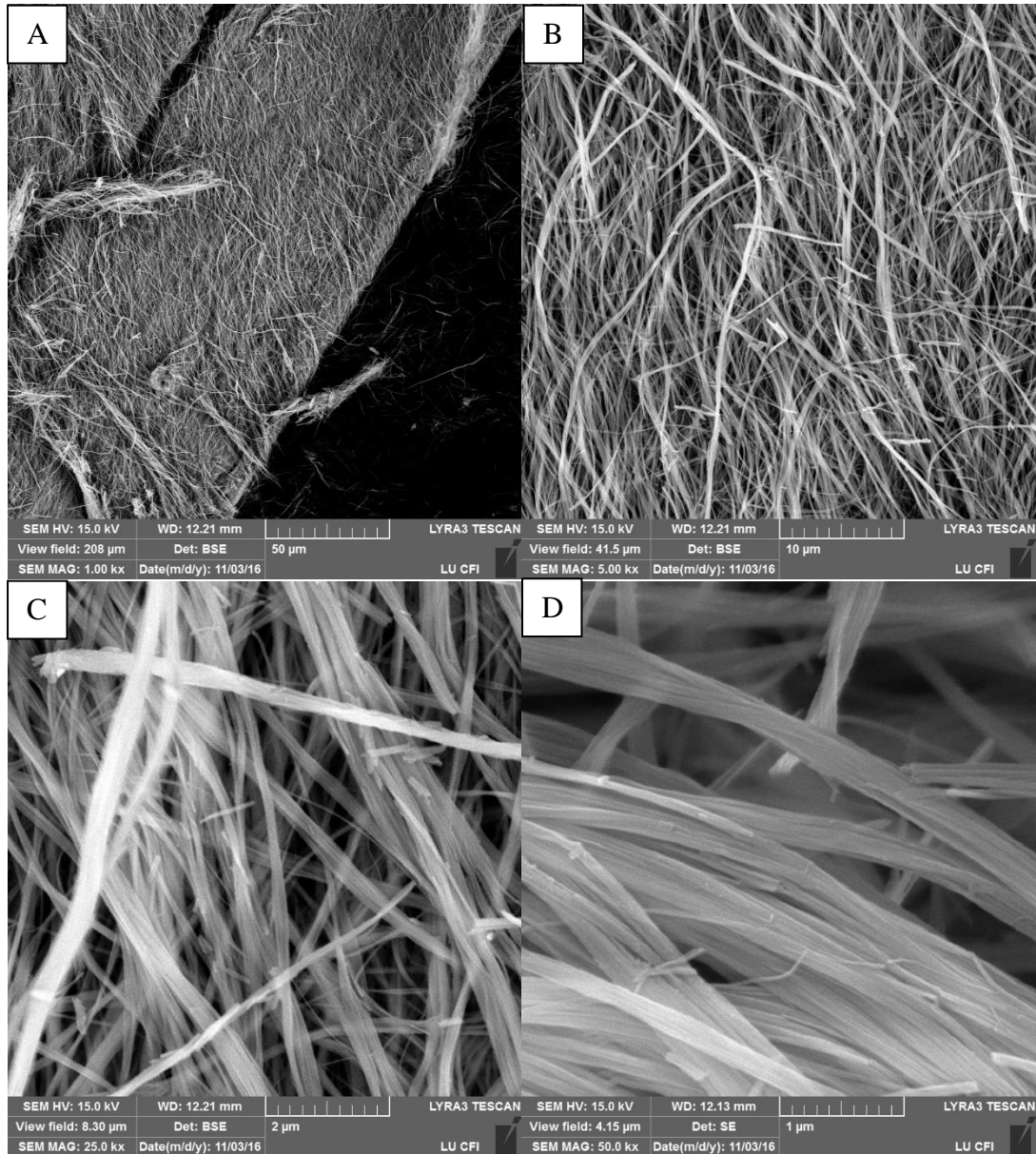
3.14. att. TiO₂ nanošķiedru SEM mikrofotogrāfijas: A) nanošķiedras iegūtas no suspensijas; B) nanošķiedras iegūtas uz reaktora sienīņas. Sintēzes temperatūra 230 °C, spiediens sasniedz 21,9 bar.

SEM mirofotogrāfijās redzams, ka nanošķiedras ir ar dažādu garumu, kas ir robežās no dažiem desmitiem nanometru līdz pat vairākiem desmitiem mikronu, bet daļiņu diametrs ir robežās no 25 – 130 nm. Tomēr apskatot šo paraugu TEM mikrofotogrāfijas (attēls 3.15.), redzams, ka iepriekš SEM attēlos apskatītās daļiņas sastāv no varākām kopā savītām individuālām nanošķiedrām (attēla C daļa) un ir ar ievērojami mazāku daļiņu diametru sākot ar 5 – 7 nm.



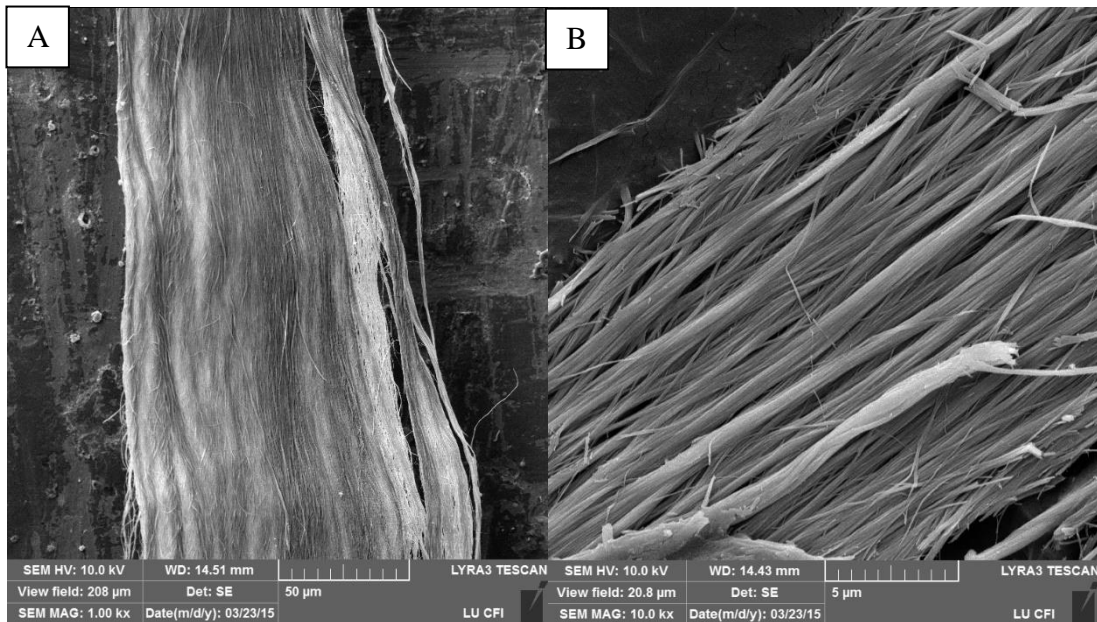
3.15. att. TiO₂ nanošķiedru TEM mikrofotogrāfijas dažādos palielinājumos: A) mēroga skala 50 nm; B) mēroga skala 2 nm; C) mēroga skala 200 nm.

Sintēzes temperatūru palielinot līdz 240 °C spiediens sasniedza 27,3 bar. 3.16. attēlā redzamajās SEM mikrofotogrāfijās, parādīts, ka šķiedrām, kas iegūtas uz reaktora sieniņām, novietojums telpā iegūst noteiktu orientāciju. Šķiedru pavedienu novietojuma virziens vairumam šķiedru ir šķīduma maisīšanas virzienā.



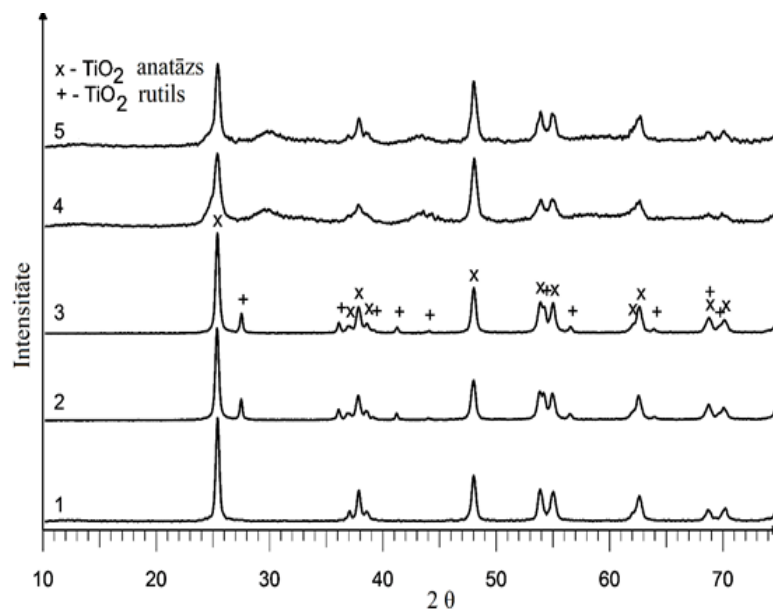
3.16.att. Ar mikroviļņu sintēzes metodi iegūtu TiO₂ nanošķiedru SEM mikrofotogrāfijas dažādos palielinājumos: A) 1000 reizes; B) 5000 reizes; C) 25 000 reizes un D) 50 000 reizes. Redzamās šķiedras iegūtas uz reaktora sienām.

Palielinot sintēzes temperatūru līdz 245 °C, novērojama TiO₂ nanošķiedru orientācijas telpā uzlabošanās. Attēlā 3.17. attēlotas TiO₂ nanošķiedru SEM mikrofotogrāfijas. Šķiedras, kuras iegūtas uz reaktora sienām, ir sakārtotas noteikā virzienā, kas sakrīt ar šķīduma maisīšanas virsienu. Nav novērojami izejvielu pārpalikumu piemaisījumi nanošķiedru struktūrā. Individuālu nanošķiedru garums var sasniegt 500 µm.



3.17.att. Ar mikroviļņu sintēzes metodi iegūtu TiO₂ nanošķiedru, kas iegūtas uz reaktora sienīnām, SEM mikrofotogrāfijas dažādos palielinājumos.

Attēlā 3.18. redzami TiO₂ nanošķiedru un to izejvielu rentgenstaru difraktometrijas analizē iegūtie rezultāti. TiO₂ P25 nanopulvera spektrā redzami anatāza un rutila maksimumi saglabā savu intensitāti arī pēc pulvera karsēšanas 500 °C 2 h.

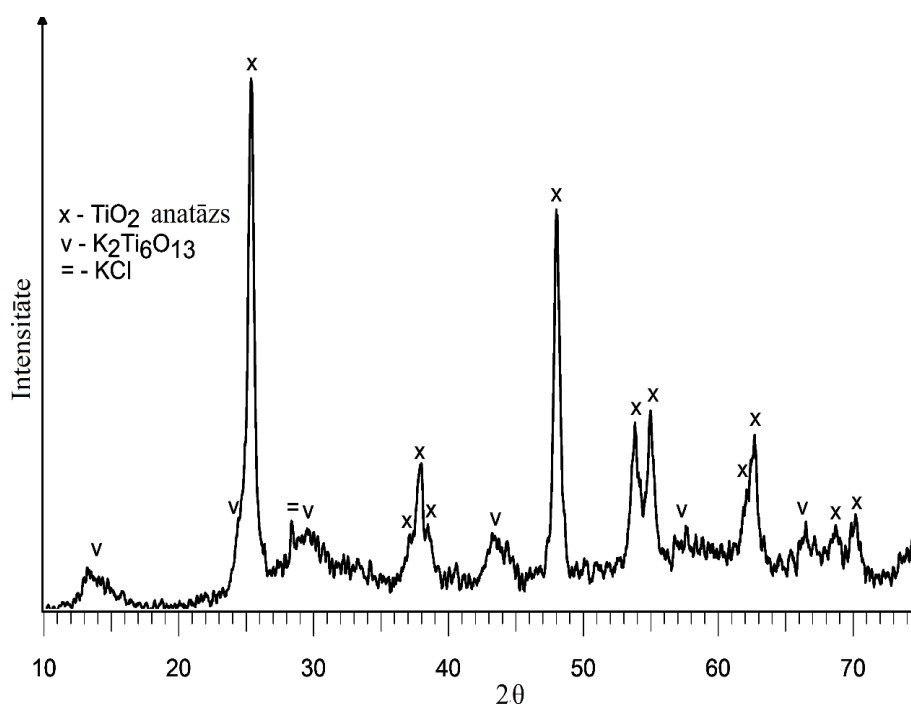


3.18.att. Ar mikroviļņu sintēzes metodi iegūtu TiO₂ nanošķiedru un izejvielu XRD attēli: 1) TiO₂ anatāza nanopulveris (Sigma-Aldrich); 2) TiO₂ P25 nanopulveris (Sigma-Aldrich); 3) TiO₂ P25 nanopulveris (Sigma-Aldrich) karsēts 500 °C 2 h; 4) TiO₂ nanošķiedras pagatavotas no anatāza nanopulvera, karsētas 500 °C 2 h; 5) TiO₂ nanošķiedras pagatavotas no P25 nanopulvera, karsētas 500 °C 2 h.

TiO₂ nanošķiedru paraugiem pēc karsēšanas 500 °C 2 h ir raksturīgi anatāza maksimumi, bet difraktogrammās nav rutilam raksturīgie maksimumi, arī gadījumā, kad par izejvielu nanošķiedru mikroviļņu sintēzē izmanto anatāza - rutila nanopulveru maisījumu TiO₂ P25. Zīmju veidā, atsevišķos paraugos, novēro arī dažādu kālija titanātu klātbūtni. TiO₂ P25 pulvera vidējais kristalītu lielumu 25 nm, ir nemainīgs arī pēc pulvera karsēšanas 500 °C 2 h.

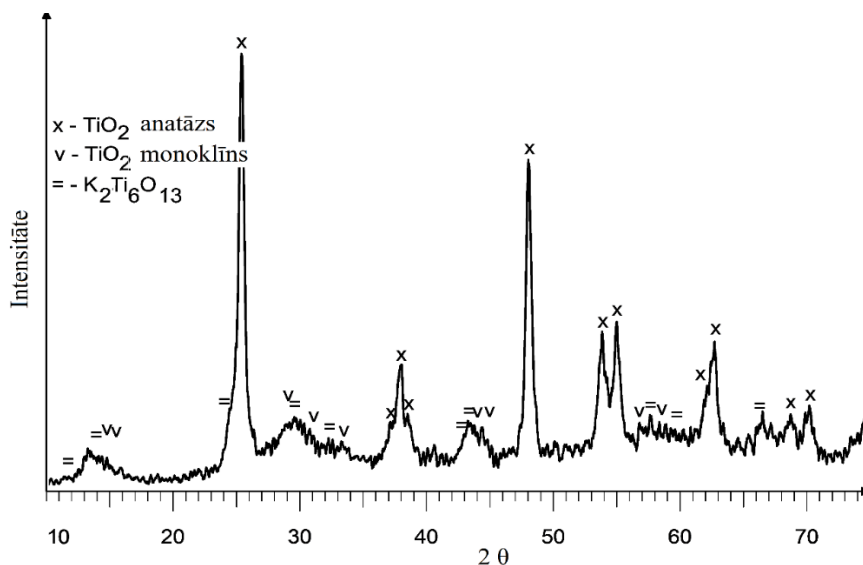
Vidējais kristalītu izmērs TiO₂ nanošķiedrām, kas pagatavotas no P25 nanopulvera, ir 20 nm, bet TiO₂ nanošķiedrām, kas iegūtas no anatāza nanopulvera 15 nm. Tātad piemērotāks TiO₂ nanošķiedru sintēzei ar mikroviļņu metodi ir tieši anatāza nanopulveris, kura kristalītu izmērs 25 – 30 nm.

Attēlā 3.19. demonstrēta nepilnīgi mazgāta TiO₂ nanošķiedru parauga rentgenstaru difraktogramma. Paraugs skalots ar atšķaidītu sālsskābi tikai uz filtra, turklāt nav pietiekami noskalots ar ūdeni, lai atbrīvotos no KCl, kas veidojas neitralizējot sārmu. Uzskatāms silvīta maksimums novērojams pie 23,5 2 θ grādiem. Šādam paraugam raksturīgi arī kālija titanāta K₂O₆Ti₁₃ maksimumi pie 13,0; 29,5; 43,5 un 67,5 2 θ grādiem. TiO₂ nanošķiedru paraugiem, kas apstrādāti 12 h ar atšķaidītu sālsskābi, kālija titanāta klātbūtne ir ievērojami mazāka vai tā nav vispār.



3.19. att. Ar mikroviļņu sintēzes metodi iegūtu TiO₂ nanošķiedru XRD. Paraugs skalots ar atšķaidītu HCl tikai uz filtra, tāpēc nav pilnībā atdalīts KCl un K₂Ti₆O₁₃.

TiO₂ nanošķiedru paraugos novērojama arī monoklīna TiO₂ fāzes veidošanās (attēls 3.20.), turklāt šīs fāzes raksturīgie maksimumi pārklājas ar K₂O₆Ti₁₃ maksimumiem, tāpēc arī pēc paraugu apstrādes sālsskābē 12 h un karsēšanas 500 °C 2 h, paraugu rentgenstaru difrakcijas ainā redzamas intensitātes maksimumu grupas intervālos 28,0 – 35,0; 41,5 – 45,5 un 55,75 – 61,5 2 θ grādi. TiO₂ monoklīnās fāzes saturs paraugā pieaug palielinoties temperatūrai un spiedienam reakcijas vidē. Izmainot reakcijas apstākļus, citas izmaiņas fāžu sastāvā netika novērotas.



3.20.att. Ar mikroviļņu sintēzes metodi iegūtu TiO₂ nanošķiedru rentgenstaru difrakcijas spektrs, pirms mazgāšanas sālsskābē.

3.2. Modificēto TiO₂ fotokatalizatoru īpašības

3.2.1. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanostruktūru īpašības

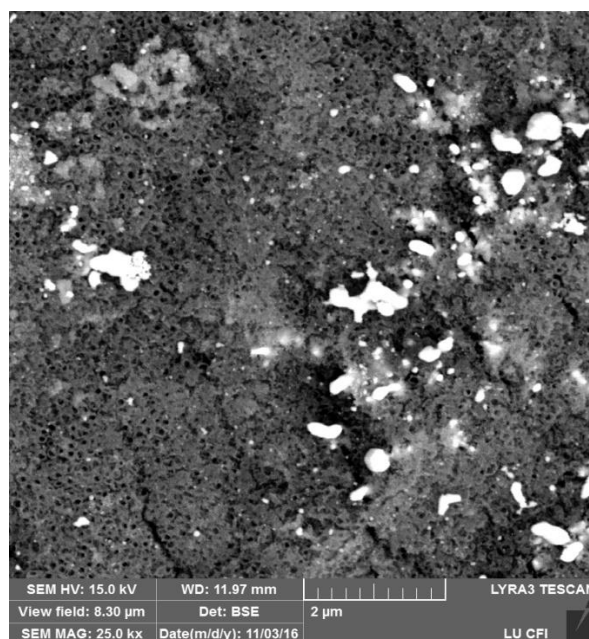
Zelta nanodaļiņu uznešanai uz TiO₂ fotokatalizatoru virsmas pārbaudīja divas dažādas metodes. Pirmajā metodē kā reducētāju izmantoja UV starojumu, otrajā metodē kā reducētāju lietoja nātrija borhidrīdu.

Ar UV starojumu reducējot zelta hlorīda šķīdumu, zelta daļiņas izgulsnējās uz trauka sieniņām (attēls 3.21.), turklāt tas traucēja pilnīgu šķīduma reducēšanu, jo izveidojies zelta amalgāmas slānis, kas traucē UV starojumam piekļūt šķīdumam un samazina Au saturu uz TiO₂ nanošķiedrām.



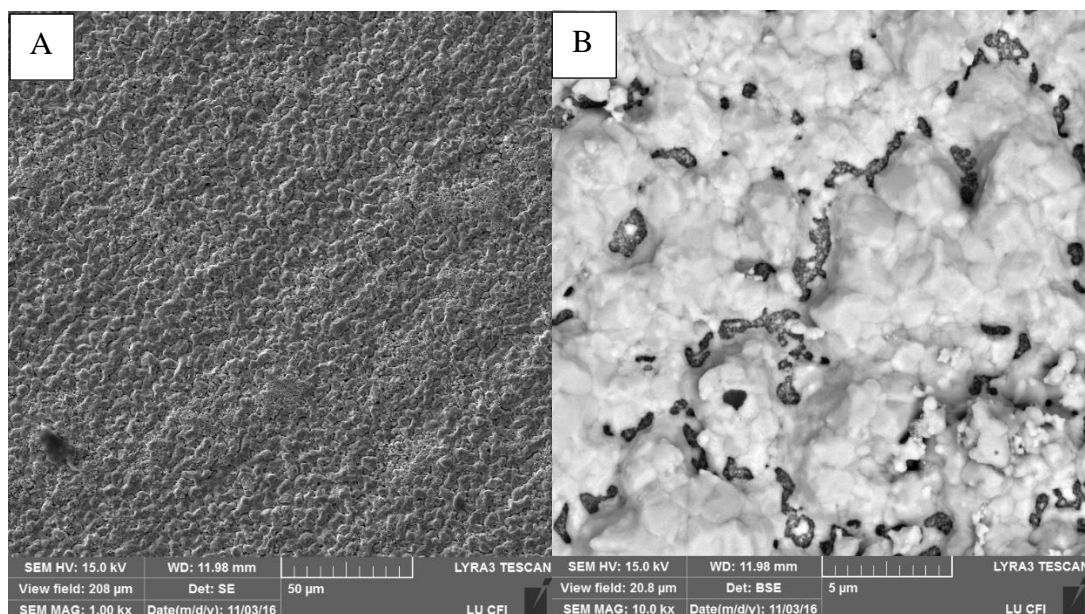
3.21. att. TiO₂ nanošķiedru modificēšana ar zeltu, lietojot UV starojumu. Uz kvarca vārglāzes sieniņām izveidojusies Au amalgāma, kas apgrūtina UV starojuma piekļuvi šķīdumam.

Apskatot ar zeltu modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma SEM mikrofotogrāfiju (attēls. 3.22.), redzams, ka zelts uz TiO₂ nanocaurulišu virsmas veido zelta daļiņu kristālus, kuru izmēri atsevišķos gadījumos sniedz 1 μm. Šada izmēra modifikatora daļiņu veidošanās nav vēlama, jo pārklāj pārāk lielu TiO₂ slāņa laukumu, tā samazinot fotokatalizatora īpatnējo virsmu. Zelta daļiņu izvietojums pa katalizatora virsmu ir nevienmērīgs, kas arī negatīvi ietekmē tā darbību.



3.22. att. Ar zeltu modificēts TiO₂ nanocaurulišu pārklājums, kas iegūts lietojot UV starojumu.

Zelta saturam paraugā sasniedzot 10 %, novērojama pilnīga fotokatalizatora virsmas pārklāšanās ar zelta slāni. Attēls 3.23. uzskatāmi parāda, ka modificējot fotokatalizatoru virsmu ar cēlmetālu metālu daļiņām, ir nelietderīgi izgatavot paraugus ar pēc iespējas lielāku modifikatora saturu tajos, jo šādiem fotokatalizatoriem praktiski pilnībā ir bloķēta gaismas kvantu piekļuve TiO₂ daļiņām. Attēla 3.23. B daļā, lietojot BSE detektoru, baltā krāsā izcelts zelta slānis uz parauga virsmas.



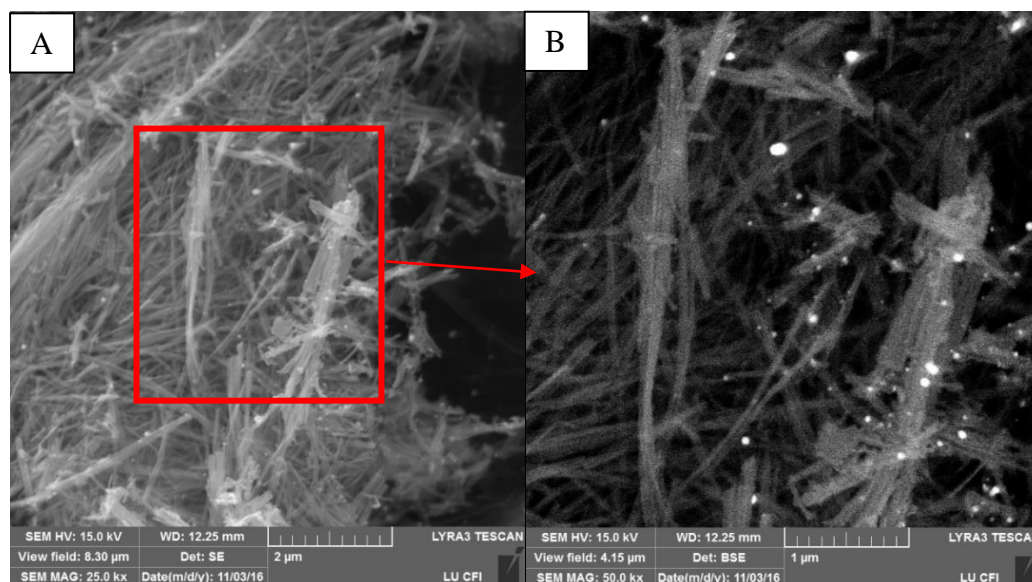
3.23. att. Ar zeltu pārklāta TiO₂ nanoporu pārklājuma, kas iegūts lietojot UV starojumu SEM mikrofotogrāfija: A) mēroga skala 50 μm, izmantots SE detektors; B) mēroga skala 5 μm, izmantots BSE detektors.

Nemot vērā iepriekš minētos faktus, secināts, ka zeltu saturošu savienojumu reducēšana ar UV starojumu nav piemērota metode zelta nanodaļiņu uznešanai uz TiO₂ nanostrukturētu fotokatalizatoru virsmas un tālāk netika pētīta.

Kvalitatīvi ar zeltu modificēti fotokatalizatori iegūti, lietojot kā reducētāju NaBH₄. To īpašības aprakstītas nodaļās 3.2.1.1. – 3.2.1.3.

3.2.1.1. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanošķiedru īpašības

Rentgenstaru fluorescences analīzē noteikts, ar ķīmiskās reducēšanas metodi uz TiO₂ nanošķiedru virsmas iegūtas zelta daļiņas. Apskatot ar zelta nanodaļiņām modificētu TiO₂ nanošķiedru SEM mikrofotogrāfijas (attēls 3.24. A daļa), redzams, ka, lietojot SE detektoru, zelta daļiņas ir grūti identificējamas, jo krāsu kontrasts nanošķiedrām un modifikatora daļiņām ir ļoti tuvs.

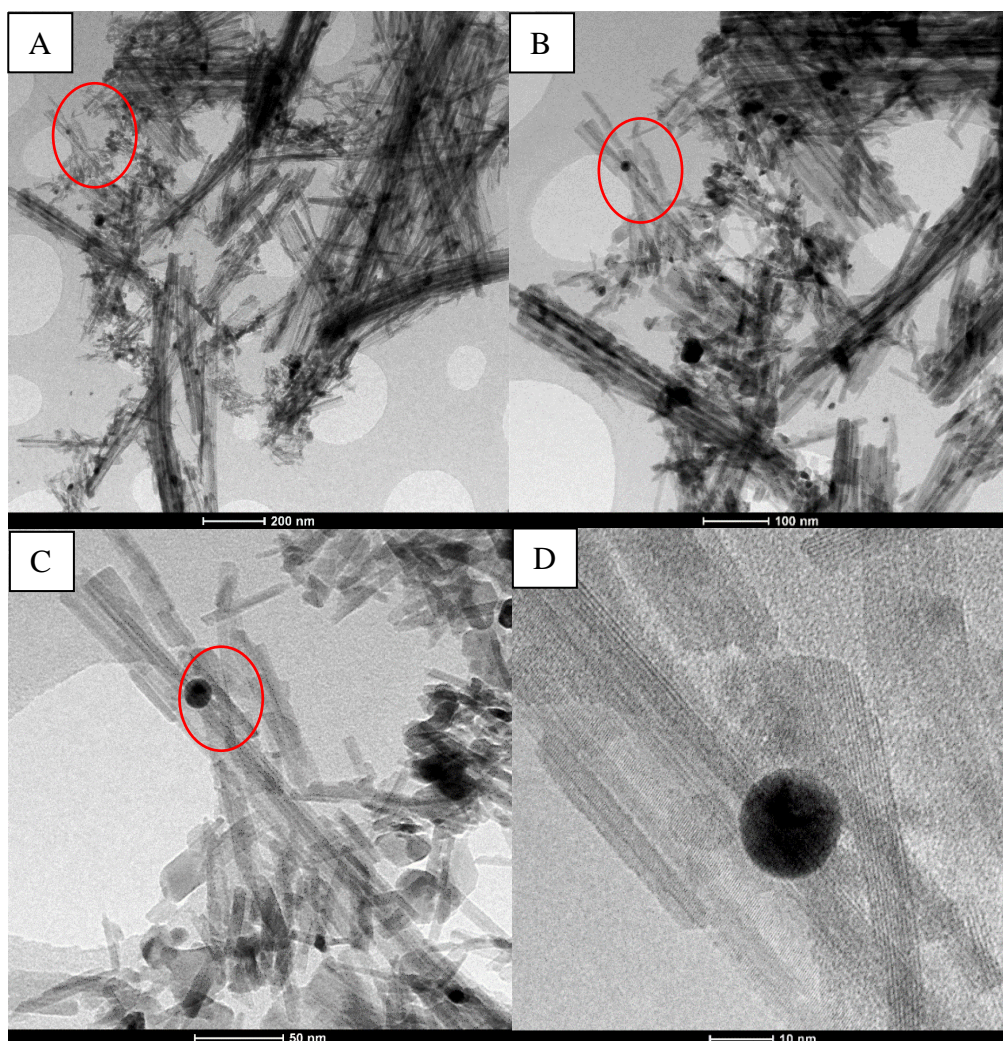


3.24. att. Ar zelta nanodaļiņām modificētu TiO₂ nanošķiedru mikrofotogrāfijas, kas iegūtas lietojot dažādus SEM detektorus: A) SE detektors; B) BSE detektors.

Lietojot BSE detektoru, kas izceļ metālu daļiņas un tās ir izgaismo baltā krāsā, redzams, ka nanošķiedru virsmu klāj relatīvi liels skaits atsevišķu zelta nanodaļiņu, turklāt to izmēri ir atšķirīgi. Šī iemesla dēļ kristalītu izmērus uzdod kā to izmēru vidējo vērtību. Paraugiem, kuru vidējos kristalītu izmērus nebija iespējams noteikt no XRD spektriem, tos noteica lietojot SEM un TEM.

TEM mikroattēlos (attēls 3.25.) demonstrēta uz TiO₂ nanošķiedras virsmas fiksēta zelta nanodaļiņa dažādos palielinājumos. Attēla 3.25. D daļā redzams, ka uz TiO₂ nanošķiedras fiksētās zelta nanodaļiņas kristalītu izmērs ir 12 nm, kas iekļaujas ar

XRD metodi noteiktajā kristalītu vidējajās vērtības intervālā 10 – 15 nm. Attēla D daļā redzams, ka nanošķiedras diametrs ir aptuveni 7 nm.



3.25. att. Ar zelta nanodaļiņām modificētu TiO₂ nanošķiedru TEM mikrofotogrāfijas dažādos palielinājumos. Mēroga skala A) 200 nm; B) 100 nm; C) 50 nm un D) 10 nm.

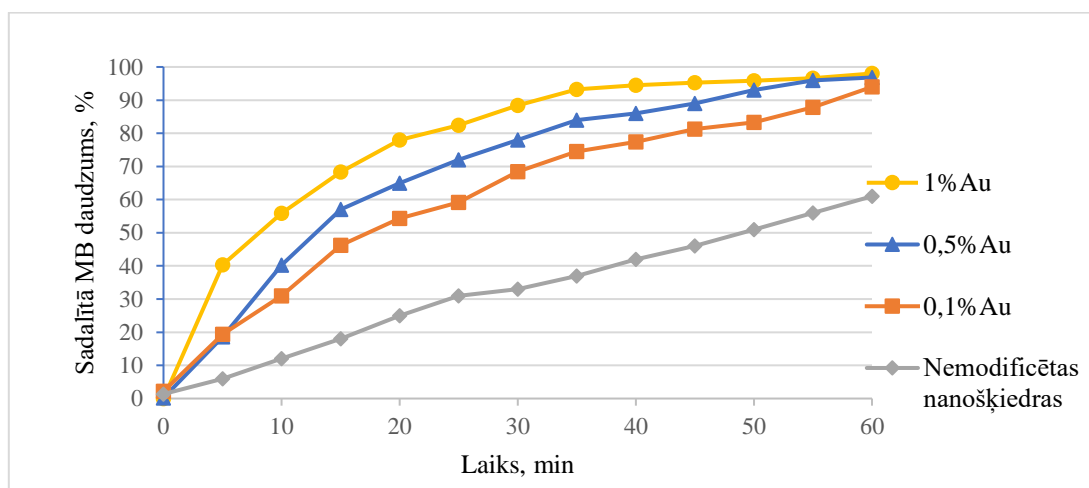
Tabulā 3.4. apkopoti rezultāti par ar zelta nanodaļiņām modificēto TiO₂ nanošķiedru īpašībām.

Noteikts, ka ar zeltu modificētajos paraugos zelta daļiņu vidējie kristalītu izmēri ir 10 – 15 nm, bet īpatnējā virsma ir 73,1 – 80,5 m²/g. Ar XRF metodi noteikts, ka zelta saturs paraugos ir attiecīgi 0,12; 0,50 un 0,95%, kas ir tuvu izvēlētajām modifikatora satura vērtībām.

3.4. Tabula. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu īpašības. Modificēti fotokatalizatori iegūti kā reducētāju lietojot nātrija borhidrīdu.

Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Īpatnējā virsma, m ² /g	Vidējais kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ -NŠ-0,1% Au-ĶR	0,12	80,5	10
TiO ₂ -NŠ-0,5% Au-ĶR	0,50	76,4	10 – 12
TiO ₂ -NŠ-1% Au-ĶR	0,95	73,1	10 – 15

Pārbaudot ar zeltu modificēto TiO₂ nanošķiedru fotokatalizatoru fotokatalītisko aktivitāti UV starojumā, noteikts, ka iegūtie paraugi stundas laikā spēj sadalīt līdz pat 98,03% MB šķīduma, kamēr nemodificētas TiO₂ nanošķiedras šajā pašā laika intervālā spēj sadalīt tikai 61,00% MB šķīduma. Apskatot ar zelta nanodaļiņām modificēto paraugu fotokatalītiskās aktivitātes mērījumu rezultātu grafiku (attēls 3.26.), redzams, ka visi pārbaudītie ar zeltu modificētie paraugi uzrāda augstu fotokatalītisko aktivitāti un to sadalītā MB daudzums pēc vienas stundas ir attiecīgi – 93,97% paraugam ar 0,1% Au saturu, 96,83% paraugam ar 0,5% Au saturu un 98,03% paraugam ar 1% Au saturu. Lai arī gala rezultāti ir visai līdzīgi, eksperimentu laikā novērojama visai liela atšķirība starp rezultātiem. Jau 5. minūtē paraugs ar 1% Au saturu ir sadalījis par vairāk nekā 20% lielāku MB daudzumu kā abi pārējie ar zeltu modificētie fotokatalizatoru paraugi.

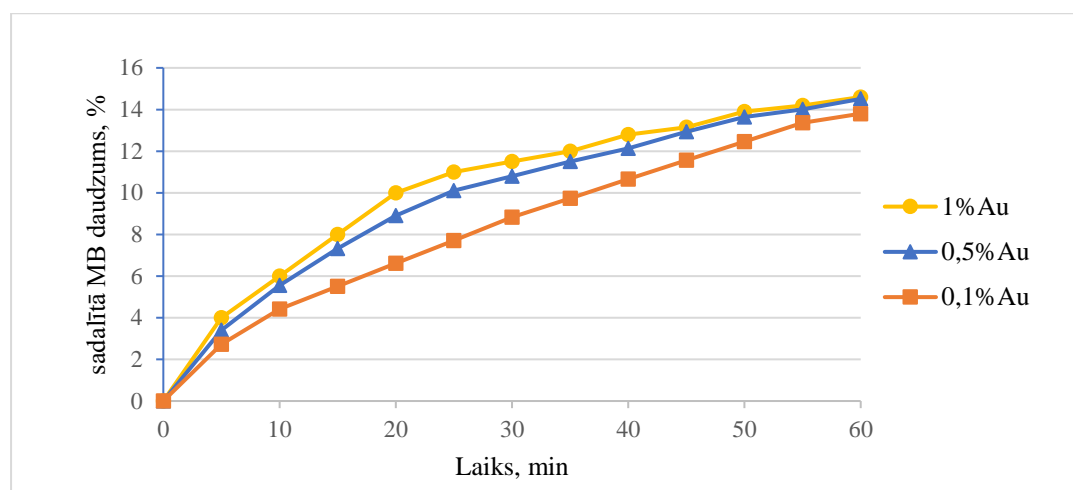


3.26. att. Ar zelta nanodaļiņām modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

Vēl lielāka atšķirība starp uzrādītajiem rezultātiem ir pēc 35 minūtēm, kad paraugs ar zelta saturu 1% uzrāda par 56,27% labāku rezultātu, salīdzinot ar nemodificētu TiO₂

nanošķiedru paraugu, turklāt ar zeltu modificētais paraugs šajā laikā jau ir sadalījis 93,27% MB.

Attēlā 3.27. demonstrēti fotokatalītiskās aktivitātes rezultāti VIS starojumā. Redzams, ka fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā ir daudz zemāka, kā UV starojumā, tomēr visi ar zeltu modificētie nanošķiedru paraugi spēj sadalīt MB arī VIS starojumā. Augstāko rezultātu uzrāda paraugs ar plānoto 1% Au saturu, kas vienā stundā spēj sadalīt 14,60% MB, kamēr paraugs ar 0,5% Au spēj sadalīt 14,51 % MB, paraugs ar 0,1% Au – tikai 13,80%. Jāatzīmē, ka pēc pirmajām 20 minūtēm atšķirība starp paraugiem ar zelta saturu 1% un 0,1% ir 3,38%, tomēr vēlāk šī atšķirība starp rezultātiem atkal samazinās.



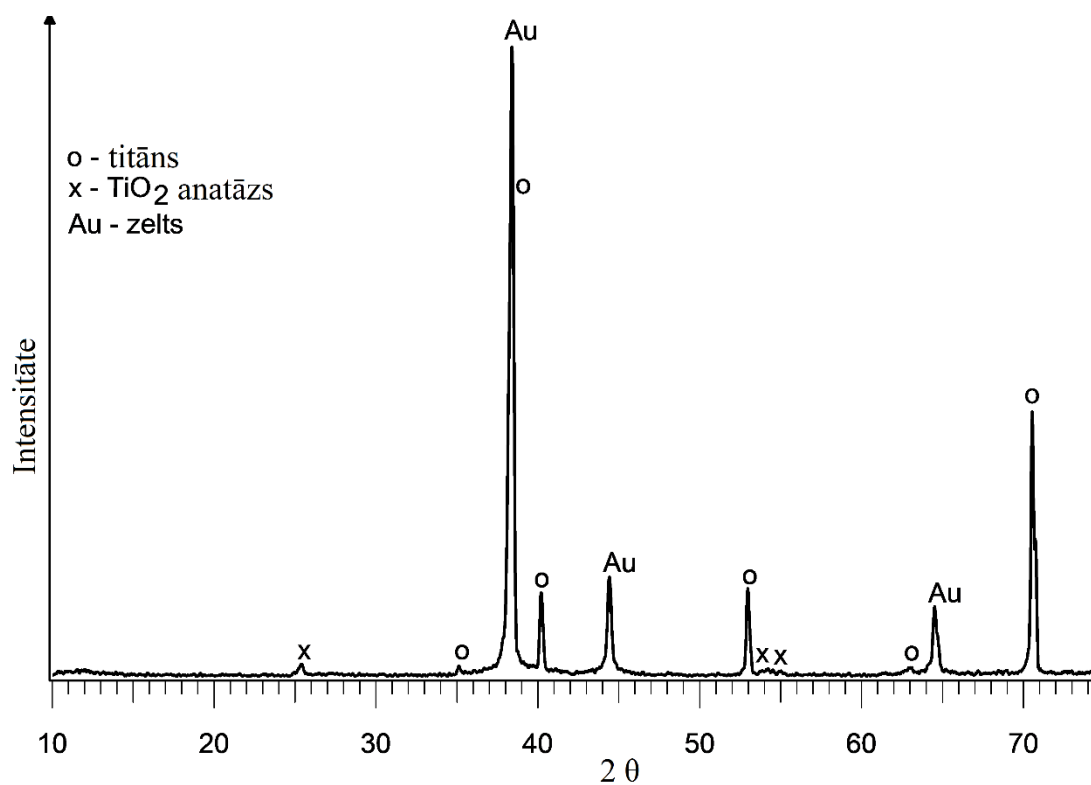
3.27. att. Ar zelta nanodaļiņām modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

3.2.1.2. Ar zeltu modificēta TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma īpašības

Apkopojot ar zelta nanodaļiņām modificētu TiO₂ nanocaurulišu īpašību pētījumu rezultātus, kas parādīti 3.5. tabulā, redzams, ka ar ķīmiskās izgulsnēšanas metodi iegūtie fotokatalizatori satur attiecīgi 0,09; 0,50 un 0,97 % zelta ar vidējo kristalītu izmēru 10 – 15 nm. Redzams, ka pieaugot zelta saturam paraugā, nedaudz palielinās arī zelta nanodaļiņu kristalītu izmēri. Apskatot ar 1% Au modificēta TiO₂ nanocaurulišu parauga XRD spektru, 3.28. attēlā redzami zeltam raksturīgie maksimumi pie 44,5 un 64,5 2 θ grādiem, kā arī pie 38,3 2 θ grādiem, kur tas pārklājas ar titānam raksturīgo maksimumu.

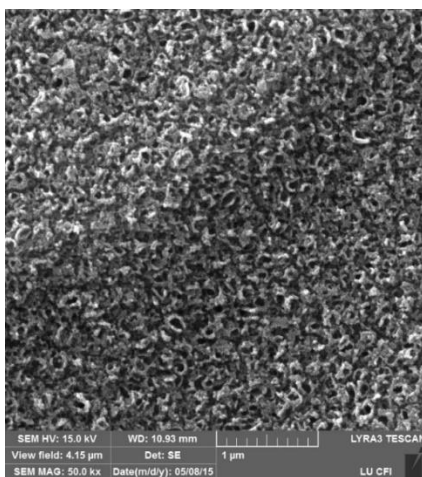
3.5.Tabula. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanocauruliņu paraugu īpašības. Modificēti fotokatalizatori iegūti ar anodēšanas metodi, zelta uznešanai kā reducētāju lietojot nātrija borhidrīdu.

Parauga nosaukums	Au saturs, %	Vidējais zelta kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ -AN-0,1% Au-ĶR	0,09	10
TiO ₂ -AN-0,5% Au-ĶR	0,50	12
TiO ₂ -AN-1% Au-ĶR	0,97	10 – 15



3.28. att. Ar 1% Au modificēta uz titāna virsmas fiksēta TiO₂ nanocauruliņu pārklājuma rentgenstaru difrakcijas spektrs.

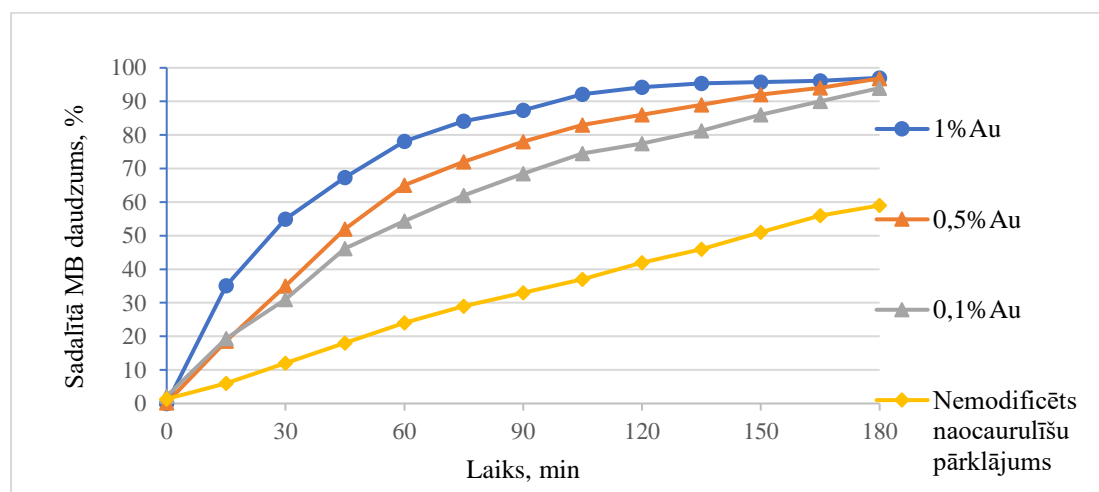
Aplūkojot ar 1% Au modificētu nanocauruliņu pārklājuma SEM mikrofotogrāfiju, 3.29. attēlā redzams, ka zelta daļiņas veido kristālus, kas novietojas nanocauruliņu galos, saglabājot nanocauruliņu formu, bet neaizsedzot nanocauruliņu galus. Šajā gadījumā tas ir pozitīvi, jo saglabājas fotokatalizatora lielā īpatnējā virsma.



3.29. att. Ar 1% Au modificēta uz titāna virsmas fiksēta TiO₂ nanocaurulīšu pārklājuma SEM mikrofotogrāfija (mēroga skala 1 μm).

Fotokatalītiskās aktivitātes mērījumu rezultāti ar Au modificētiem nanocaurulīšu pārklājumu paraugiem, kas fiksēti uz titāna folijas apkopoti 3.30. un 3.31. attēlos.

UV starojumā paraugi uzrāda augstu fotokatalītisko aktivitāti un aktīvākais no tiem spēj sadalīt 97,01% MB trīs stundās. Pēc pirmās stundas fotokatalītiskās aktivitātes atšķirība starp ar 1% un 0,1% Au modificētiem paraugiem ir 23,74%, bet nemodificēts nanocaurulīšu paraugs uzrāda par 54,11% zemāku fotokatalītisko aktivitāti salīdzinot to ar paraugu, kas satur 1% Au.

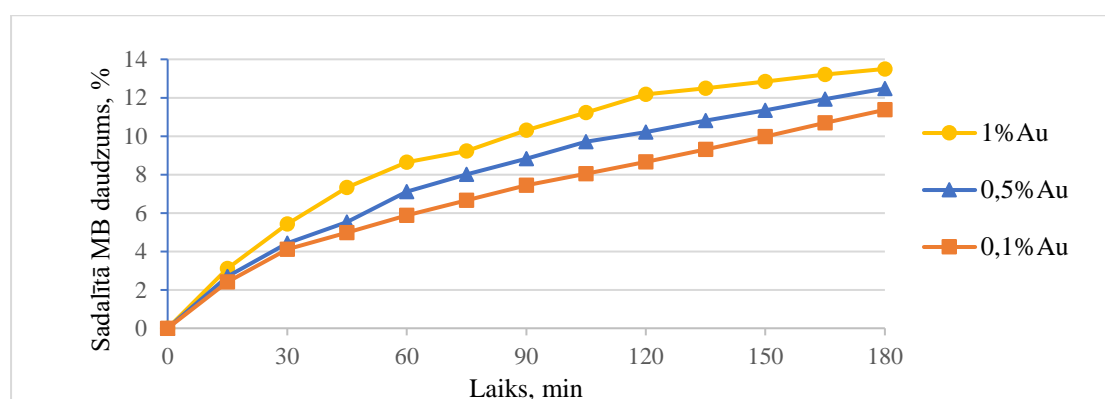


3.30. att. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanocaurulīšu fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

Nemodificēts TiO₂ nanocaurulīšu paraugs 3 stundu laikā spēj noārdīt 59,00% MB UV starojuma ietekmē, kas ir par 38,01% mazāk, kā paraugu, kas satur 1% Au. Ar

zeltu modificēto TiO₂ nanocaurulišu fotokatalizatoru aktivitāte atkarībā no Au satura paraugos pieaug sekojošā secībā: 0,1% Au < 0,5% Au < 1% Au.

VIS starojumā nemodificēts TiO₂ nanocaurulišu pārklājums nav fotokatalītiski aktīvs, tomēr to modificējot ar zelta daļiņām, aktivitāte pieaug un fotokatalizators spēj sadalīt līdz pat 13,50% 3 stundās (attēls 3.31.). Arī šajā gadījumā, tāpat kā lietojot UV starojumu, ar zeltu modificēto TiO₂ nanocaurulišu fotokatalizatoru aktivitāte atkarībā no Au satura paraugos pieaug sekojošā secībā: 0,1% Au < 0,5% Au < 1% Au. Ir novērojama arī lielāka rezultātu izkliede, kā ar zeltu modificētu nanošķiedru gadījumā, kas nozīmē, ka zelta koncentrācijai paraugā ir lielāka loma uz tā fotokatalītisko īpašību uzlabošanas.



3.31. att. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanocaurulišu fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

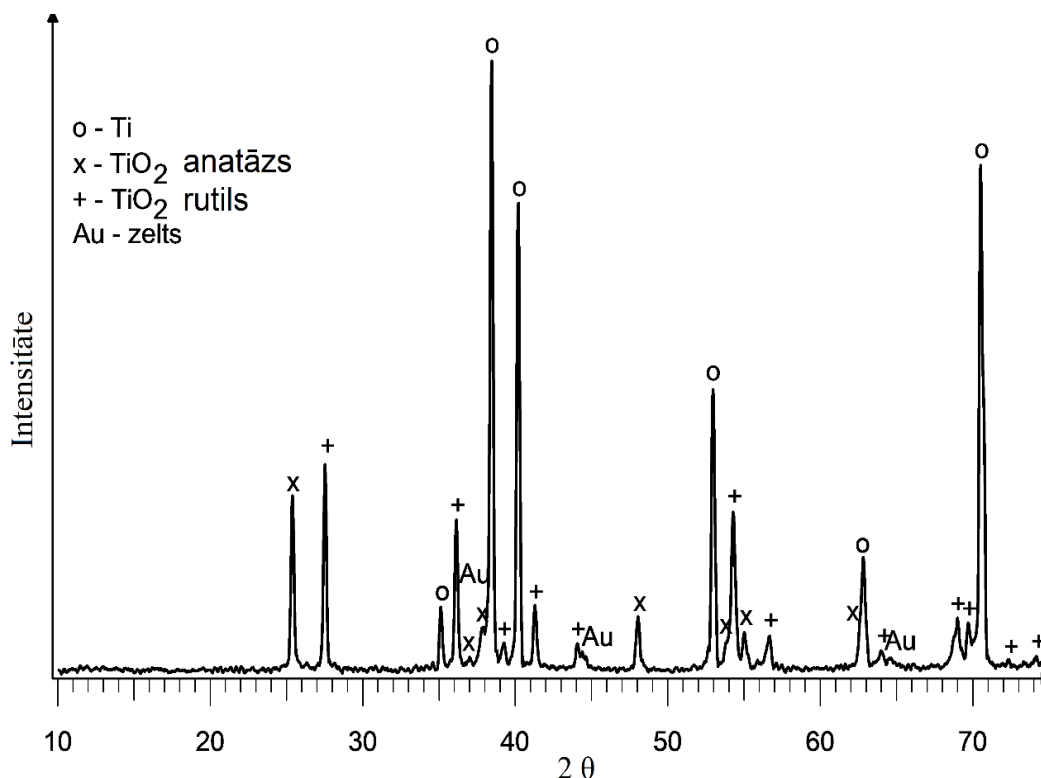
Lielākā atšķirība starp uzrādītajiem rezultātiem VIS starojumā ir pēc 120 minūtēm, kad starpība starp paraugiem ar 1% un 0,1% Au saturu ir 3,51%, bet mērījumu beigās tā samazinās līdz 2,13%.

3.2.1.3. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma īpašības

Ar zelta daļiņām modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumu īpašības apkopotas 3.6. tabulā. Noteikts, ka vidējie kristalītu izmēri ir robežās no 10 – 15 nm. Paraugam ar 0,1% Au saturu vidējo kristalītu izmēru noteica ar SEM un tas bija 12 nm. XRD spektrā tik mazu zelta saturu neuzrāda, tāpēc nav iespējams pielietot Šērera metodi. Līdzīgi rīkojās arī citu modifikatoru ar mazu koncentrāciju gadījumā. Ar zelta nanodaļiņām modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fāzu sastāva analīzes rezultāti paraugam ar 0,5% zelta saturu redzami attēlā 3.32. Noteikts, ka pēc paraugu modificēšanas ar zeltu un karsēšanas 500 °C 2 h, paraugu sastāva pamatā joprojām ir anatāzs, rutils un titāns. Zeltam raksturīgie maksimumi ir ar nelielu intensitāti. Paraugam ar 0,1% Au saturu, XRD analīze neuzrāda zeltam raksturīgos maksimumus.

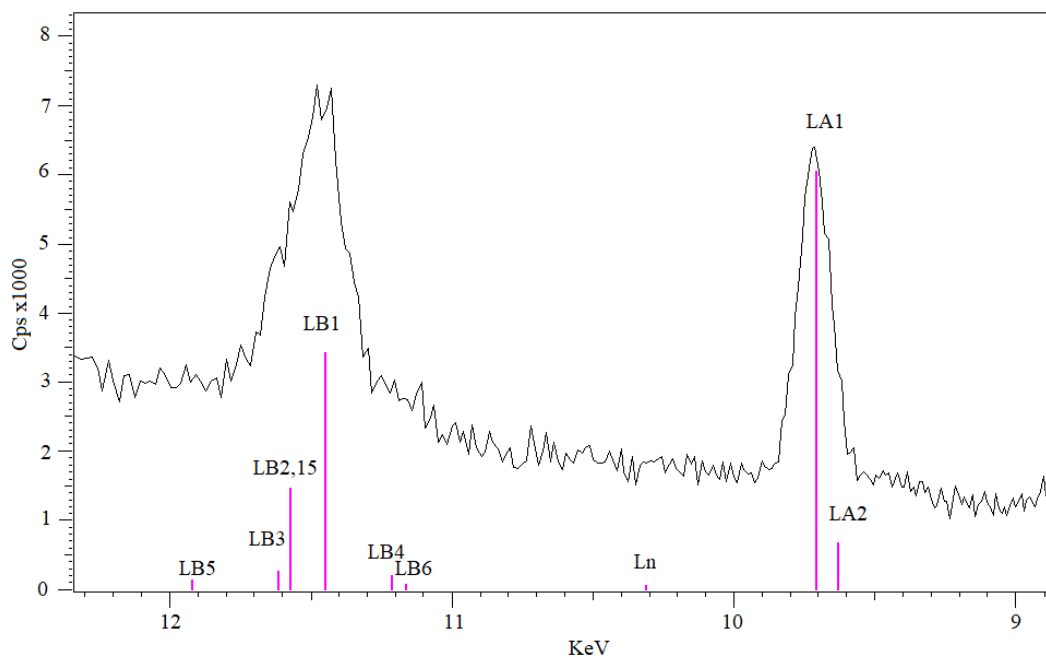
3.6. Tabula. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma paraugu īpašības. Modificēti fotokatalizatori iegūti ar PEO metodi, zelta uznešanai kā reducētāju lietojot natrija borhidridu.

Parauga nosaukums	Au saturs, %	Vidējais kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ -PEO-0,1% Au	0,11	12
TiO ₂ -PEO-0,5% Au	0,54	10 – 15
TiO ₂ -PEO-1% Au	1,05	10 – 15



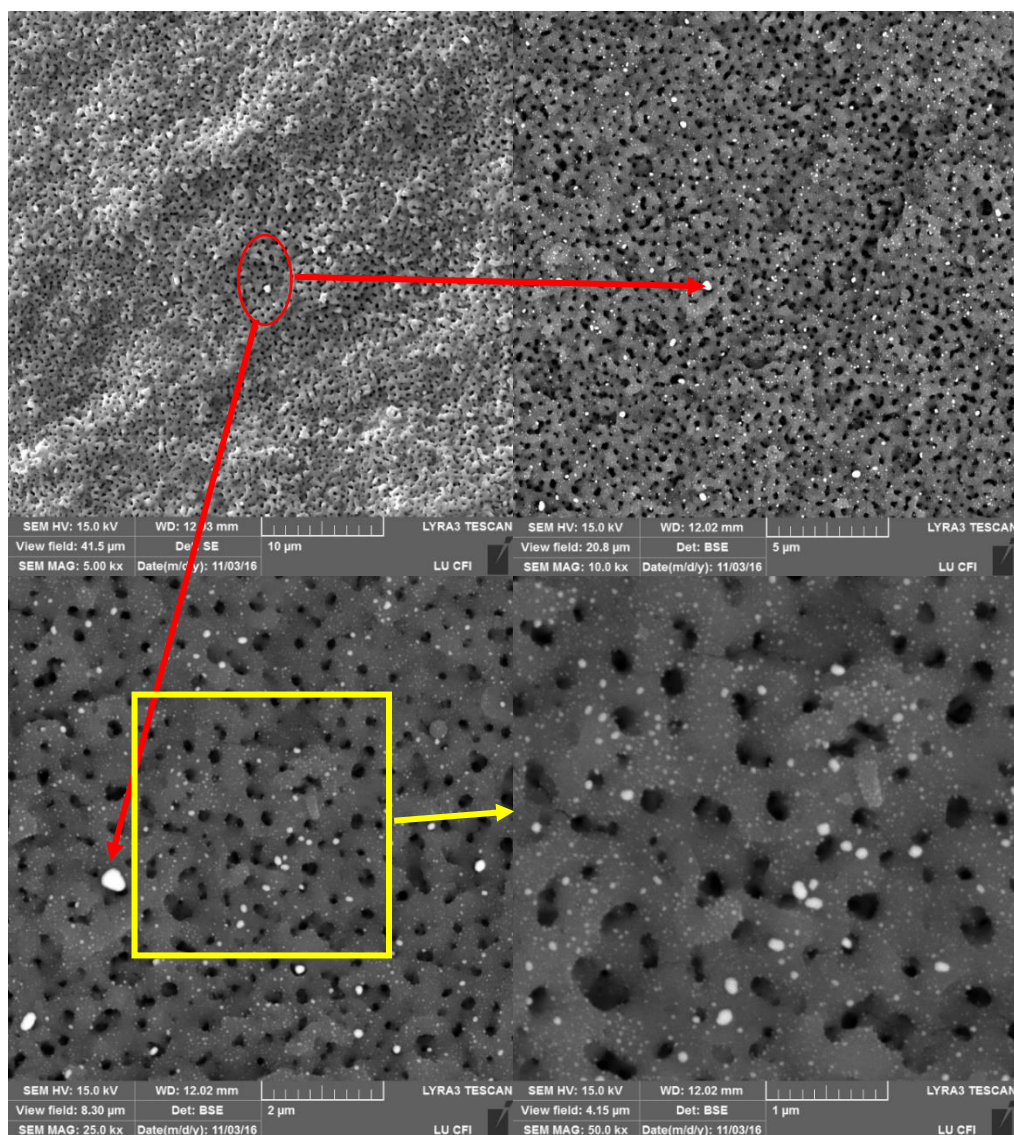
3.32. att. Ar 0,5% Au modificēta uz titāna virsmas fiksēta TiO₂ nanoporu pārklājuma rentgenstaru difrakcijas spektrs.

Tā kā XRD analīze neļauj noteikt zelta fāzes klātbūtni paraugā, ja tā koncentrācija ir maza un daļiņu izmēri nelieli, tad zelta identificēšanu paraugā šādā gadījumā veic balstoties uz XRF analīzes rezultātiem. 3.33. attēlā redzams XRF analīzē iegūtā spektra daļa ar zeltam raksturīgajiem maksimumiem un tiem atbilstošajām identificēšanas līnijām.



3.33. att. Ar 0,1 % Au modificēta TiO₂ nanošķiedru rentgenstartu fluorescentās analīzes spektra daļa ar Au raksturīgajiem intensitātes maksimumiem.

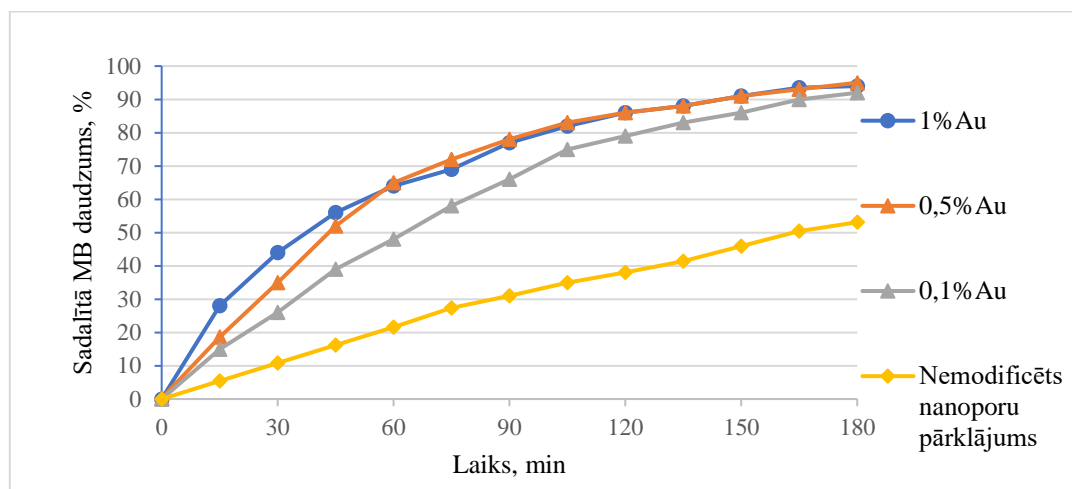
Apskatot ar zeltu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma SEM mikrofotogrāfijas 3.34. attēlā, dažādos palielinājumos redzams, ka poraino TiO₂ slāni klāj sīki zelta nanokristāli, turklāt tie vienmērīgi izvietoti pa visu fotokatalizatora virsmu. Redzams arī, ka atsevišķās vietās izveidojušies nedaudz lielāki zelta kristāli, tomēr to skaits ir neliels. SEM mikrofotogrāfiju iegūšanai lielākā palielinājumā lietots BSE detektors, kas nodrošina iespēju labāk izšķirt zelta daļiņas uz TiO₂ pārklājuma fona. Ar SE detektoru iegūtajā attēlā iespējams pamanīt tikai lielākos no Au nanokristāliem (viens no tiem apvilts ar sarkanu līniju).



3.34. att. Ar PEO sintēzes metodi iegūtu TiO₂ nanoporu pārklājuma, kas modificēts ar 1% zelta nanodaļiņām SEM mikrofotogrāfijas dažādos palielinājumos, kas uzņemtas, lietojot SE un BSE detektorus.

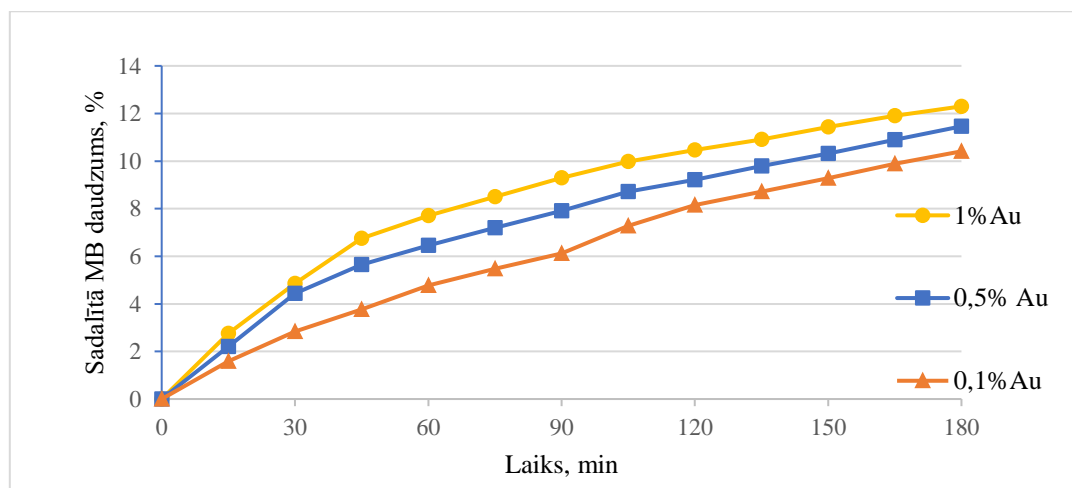
Attēlos 3.35 un 3.36. apkopoti rezultāti par iegūto paraugu fotokatalītisko aktivitāti UV un VIS starojumā. Noteikts, ka TiO₂ nanoporu pārklājuma paraugiem ar zelta saturu 1% un 0,5%, uzrādītie rezultāti ir ļoti līdzīgi. Trīs stundu laikā šie ar zeltu modificētie fotokatalizatori spēj sadalīt līdz pat 95,00% MB, bet nemodificēts TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalizators tikai 53,10% MB. Praktiski vienādie fotokatalītiskās aktivitātes rezultāti paraugiem zelta saturu 1% un 0,5%, ļauj secināt, ka iespējams optimizēt zelta patēriņu šāda fotokatalizatora izstrādē, kas, savukārt, ļauj samazināt izmaksas, ja šādu produktu plānotu ieviest rūpnieciskā ražošanā. Jāizceļ arī fotokatalizators ar 0,1% Au saturu, jo pēc mērījumu 105. minūtes atšķirība starp šī parauga rezultātu un abu pārējo paraugu rezultātiem ir tikai 8%, turklāt ar tendenci

samazināties. Arī šis fakts apstiprina iespēju optimizēt zelta patēriņu UV gaismā aktīva fotokatalizatora izgatavošanai.



3.35. att. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

VIS starojumā ar zeltu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte ir nedaudz zemāka kā ar Au modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājumu paraugiem. Augstāko rezultātu uzrāda paraugs ar 1% Au saturu, kas 3 stundās noārda 12,30% MB, kamēr paraugs ar 0,5% Au saturu sadala 11,44% MB, bet paraugs ar 0,1% Au sadala tikai 10,41% MB. Lielākā starpība starp rezultātiem ir pēc 90. eksperimenta minūtes, kad tā sasniedz 3,18%.



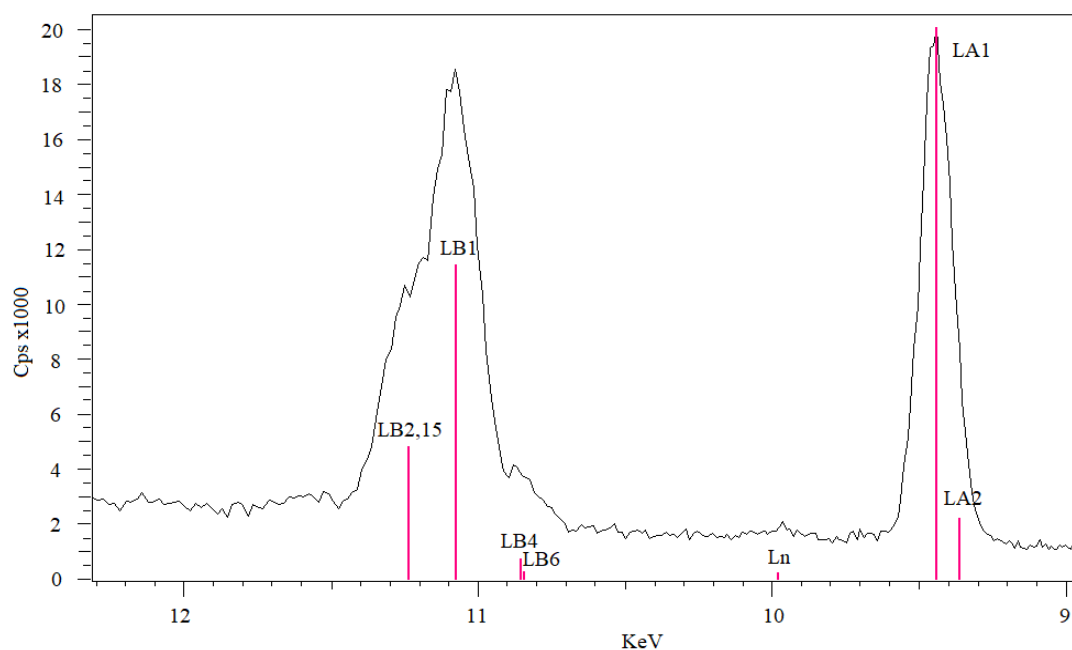
3.36. att. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

3.2.2. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanostruktūru īpašības

3.2.2.1. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanošķiedru īpašības

TiO₂ nanošķiedru modificēšanai ar platīnu lietoja divas dažādas metodes. Pirmajā kā reducētāju izmantoja UV starojumu, otrā kā reducētāju lietoja nātrija borhidrīdu.

Rentgenstaru fluorescences analīzē noteikts, ka abos gadījumos uz TiO₂ nanošķiedru virsmas iegūtas platīna daļiņas. Attēlā 3.37. redzams parauga ar platīna saturu 0,1 % rentgenstaru fluorescences analīzes spektra daļa ar platīnam raksturīgajiem intensitātes maksimumiem. Rentgenstaru difrakcijas analīze, paraugam ar tik mazu platīna saturu un maziem daļiņu izmēriem, platīnam raksturīgos maksimumus neuzrāda, tāpēc šajā gadījumā par TiO₂ nanošķiedru sekmīgu modificēšanu ar Pt nanodaļiņām var spriest tikai pēc XRF analīzes rezultātiem. Rentgenstaru difrakcijas analīze paraugos ar platīna saturu 0,5 un 1%, uzrāda nelielus platīnam raksturīgos intensitātes maksimumus.



3.37. att. Ar 0,1 % Pt modificēta TiO₂ nanošķiedru rentgenstaru fluorescences analīzes spektra daļa ar Pt raksturīgajiem maksimumiem.

Tabulās 3.7. un 3.8. apkopoti dati par abās modificēšanas metodēs iegūto paraugu īpašībām – modifikatora saturs paraugā, īpatnējā virsma un kristalītu izmērs. Redzams, ka, lietojot abas modificēšanas metodes, iegūtais modifikatora saturs paraugos ir tuvs vēlamajam – attiecīgi 0,1; 0,5 un 1,0 %. Tomēr lietojot par reducētāju nātrija borhidrīdu, iegūto paraugu īpatnējā virsma ir par 3,9 – 4,9 m²/g mazāka, nekā reducējot PtCl₆²⁻ ar UV starojumu. Abas modificēšanas metodes ļauj iegūt ar platīna nanodaļiņām

modificētus TiO₂ nanošķiedru fotokatalizatorus ar relatīvi augstu īpatnējo virsmu 70,2 – 79,2 m²/g.

3.7. Tabula. UV starojumā ar platīnu modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu īpašības.

Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Īpatnējā virsma, m ² /g	Vidējais kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ -NŠ-0,1%Pt-UV	0,11	79,2	10
TiO ₂ -NŠ-0,5%Pt-UV	0,52	76,7	10 – 15
TiO ₂ -NŠ-1%Pt-UV	1,06	75,2	10 – 15

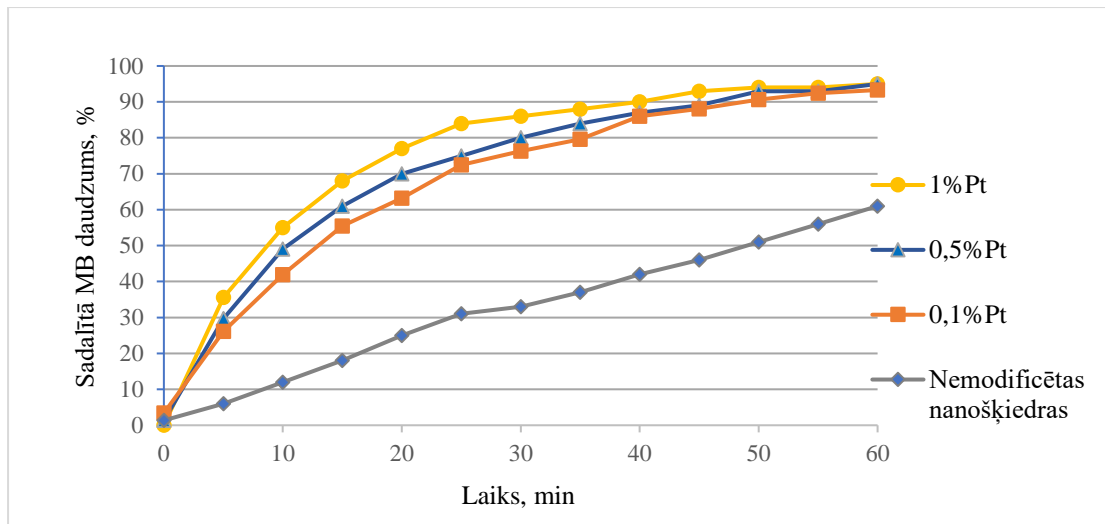
3.8. Tabula. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu īpašības.

Modificēti fotokatalizatori iegūti kā reducētāju lietojot nātrija borhidrīdu.

Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Īpatnējā virsma, m ² /g	Vidējais platīna kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ -NŠ-0,1%Pt-ĶR	0,10	75,3	15
TiO ₂ -NŠ-0,5%Pt-ĶR	0,54	72,9	13 – 15
TiO ₂ -NŠ-1%Pt-ĶR	1,06	70,2	15 – 20

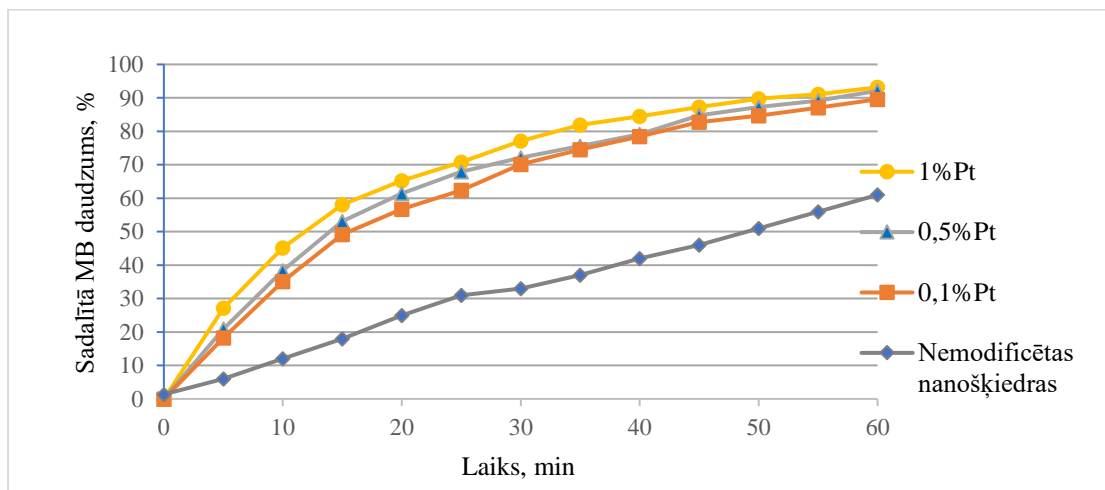
Platīna nanodaļiņu vidējie kristalītu izmēri paraugos noteikti robežās 10 – 15 nm ar UV starojumu reducētajiem paraugiem un 13 – 20 nm ar nātrija borhidrīdu reducētajiem paraugiem.

Apskatot ar platīnu modificēto TiO₂ nanošķiedru fotokatalizatoru aktivitātes pētījumu rezultātus attēlos 3.39. un 3.40., redzams, ka ar abām metodēm modificētie fotokatalizatori uzrāda augstu aktivitāti UV starojuma ietekmē. Labākos rezultātus uzrāda paraugi, kas modificēti, kā reducētāju lietojot, NaBH₄. Noteikts, ka paraugi ar 1% un 0,5% Pt saturu uzrāda identisku rezultātu un to sadalītā MB daudzums vienā stundā sasniedz 95,00%, bet paraugam ar 0,1% Pt saturu – 93,31%.



3.39. att. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā. Kā reducētājs lietots NaBH₄.

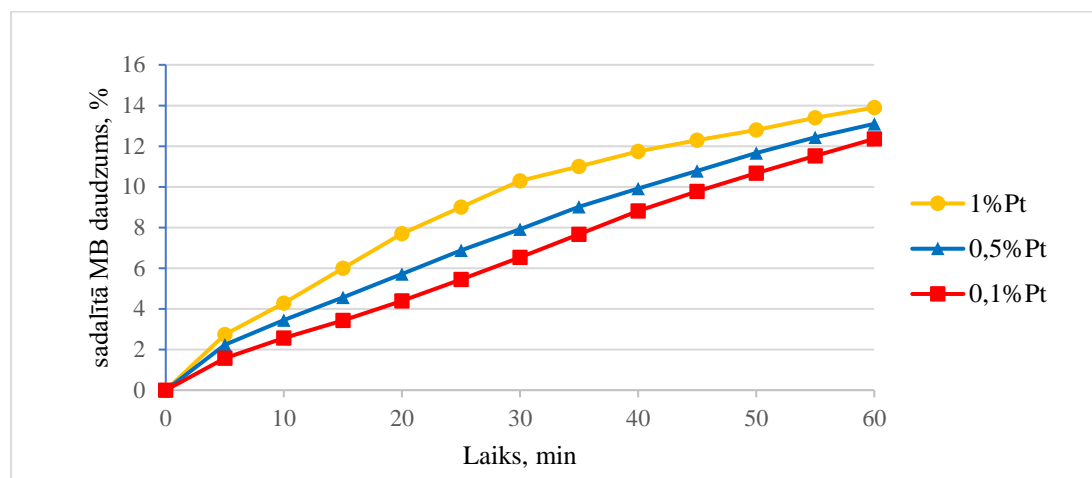
Ar UV starojumu reducētie fotokatalizatori attiecīgajā laika intervālā spēj sadalīt attiecīgi 93,17%; 92,11% un 89,58% MB, tātad uzrāda par 1,83 – 3,73% zemāku rezultātu, ko varētu saistīt ar nedaudz lielāku vidējo kristalītu izmēru attiecīgajiem paraugiem. Salīdzinot ar platīna daļiņām modificēto fotokatalizatoru fotokatalītisko aktivitāti UV starojumā ar nemodificētu TiO₂ nanošķiedru aktivitāti, noteikts, ka sadalītā MB daudzums eksperimenta beigās ar platīna modificētām TiO₂ nanošķiedrām ir par 27,42 – 34,00% augstāks, bet atsevišķos eksperimenta laika intervālos šī atšķirība sasniedz pat 53,00%.



3.40. att. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā. Reducēšanai izmantots UV starojums.

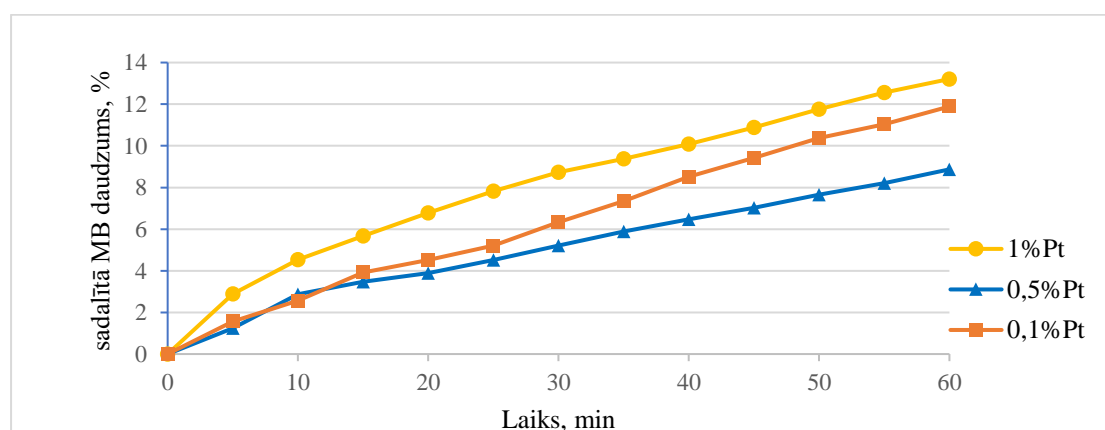
Tā kā eksperimentu rezultāti ir ļoti blīvi, ekonomiski izdevīgāk, būtu izgatavot katalizatorus ar mazāku platīna saturu tajos, tādējādi iegūstot uz fotokatalizatora virsmas pēc iespējas mazāka kristalītu izmēra platīna daļiņas.

Paraugu fotokatalītiskās aktivitātes pētījumu rezultāti VIS starojuma ietekmē apkopoti attēlos 3.41. un 3.42.



3.41. att. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā. Paraugu pagatavošanai kā reducētājs lietots NaBH₄.

Secināts, ka fotokatalītiskā aktivitāte pēc vienas stundas, paraugam, kas modificēts ar 1% Pt lietojot ķīmiskās izgulsnēšanas metodi, sasniedz 13,90%, bet TiO₂ nanošķiedru paraugam, kas modificēts izmantojot UV starojumu - 13,21%. Paraugiem, kuru modificēšanai izmantots NaBH₄, pieaugot platīna saturam paraugā, pieaug arī to fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā. Ar otru metodi iegūtajiem paraugiem, paraugs, kura sastāvā ir 0,5% uzrāda ievērojami zemāku fotokatalītisko aktivitāti, salīdzinot ar abiem pārējiem paraugiem, stundas laikā sadalot tikai 8,87% MB.



3.42. att. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā. Paraugu pagatavošanai izmantots UV starojums.

Redzamās gaismas starojuma ietekmē ar platīnu modificēto TiO₂ nanošķiedru fotokatalizatoru aktivitātes rezultāti, pēc to sadalītā MB daudzuma ir ar lielāku izkliedi, kā UV starojuma gadījumā, kas nozīmē, ka VIS starojumā fotokatalizatoru sastāvā esošā platīna koncentrācijai ir daudz lielāka ietekme uz rezultātu.

3.2.2.2. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma īpašības

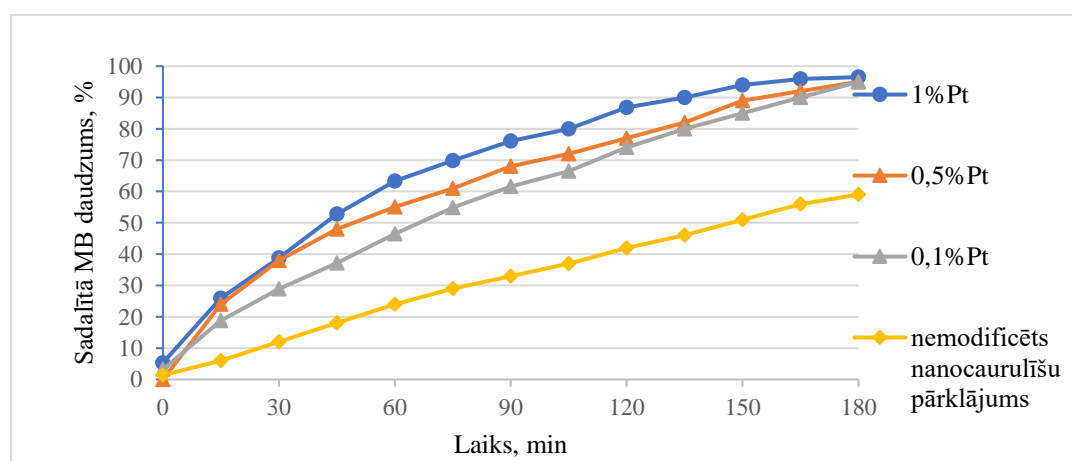
Ar platīnu modificēti TiO₂ nanocaurulišu fotokatalizatori iegūti kā reducētāju lietojot nātrija borhidrīdu. Tabulā 3.9. apkopoti rezultāti par platīna saturu modificēto TiO₂ nanocaurulišu pārklājumu paraugos. Iegūtie rezultāti liecina, ka platīna saturs paraugos ir tuvu plānotajam.

3.9. Tabula. Platīna saturs modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājumu fotokatalizatoros.

Parauga nosaukums	Modifikatora saturs, %
TiO ₂ -AN-0,1%Pt-ĶR	0,11
TiO ₂ -AN-0,5%Pt-ĶR	0,51
TiO ₂ -AN-1%Pt-ĶR	1,03

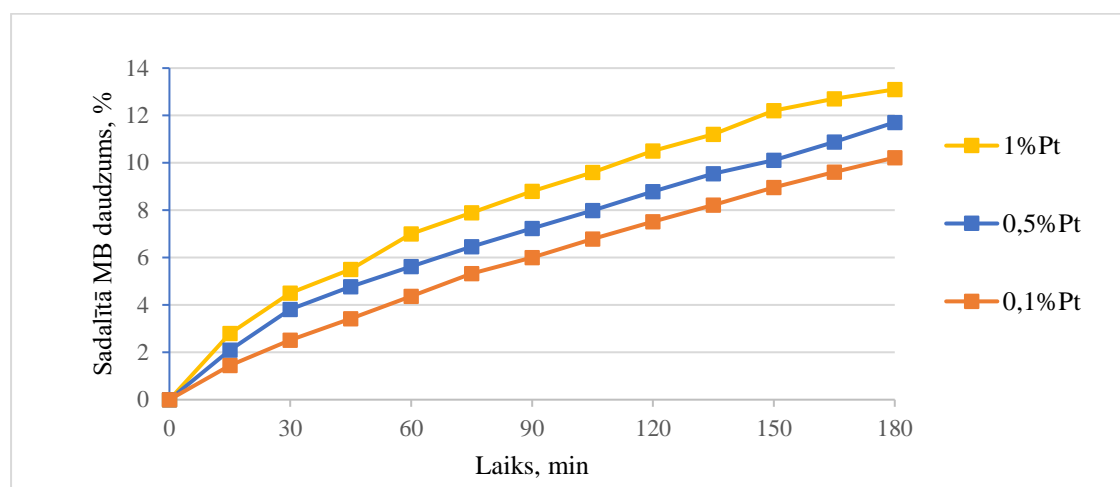
Noteikts, ka platīna daļiņu vidējais kristalītu izmērs paraugos ir 10 – 15 nm robežās.

Attēlos 3.43. un 3.44. apkopoti rezultāti par fotokatalītiskās aktivitātes mērījumiem UV un VIS starojumā. Noteikts, ka paraugs, kura sastāvā ir 1% Pt gan UV, gan VIS starojumā ir visaktīvākais un spēj noārdīt attiecīgi 96,51% un 13,10% MB. UV starojumā paraugi ar 0,1% un 0,5% Pt saturu uzrāda identisku gala rezultātu, trīs stundās noārdot 95,00% MB, tomēr jāatzīmē, ka paraugam ar 0,5% Pt saturu pirmajā stundā vērojams līdz pat 10,83% augstāks rezultāts, turklāt pirmajās 30 minūtēs tas uzrāda ļoti tuvu rezultātu, kādu uzrāda paraugs ar 1% Pt saturu.



3.43. att. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā atkarībā no platīna satura paraugā.

Redzamās gaismas starojuma ietekmē ar platīnu modificēto TiO₂ nanocaurulišu pārklājumu fotokatalītiskā aktivitāte laikā pieaug lineāri. Noteikts, ka paraugi ar 0,5% un 0,1% Pt saturu 3 stundās spēj noārdīt sadalīt 11,71% un 10,22% MB molekulu.



3.44. att. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

Kopumā ar platīnu modificēto TiO₂ nanocaurulišu pārklājumu paraugi sasniedz līdzīgus rezultātus kā ar platīnu modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugi, tomēr tas notiek trīs reizes garākā laika periodā.

3.2.2.3. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma īpašības

Ar platīnu modificēti TiO₂ nanoporu pārklājumu fotokatalizatori iegūti kā reducētāju lietojot nātrija borhidrīdu. Tabulā 3.10. apkopoti rezultāti par platīna saturu modificēto TiO₂ nanoporu pārklājumu paraugos. Noteikts, ka visos paraugos platīna saturs ir nedaudz pazemināts, bet tuvs plānotajam.

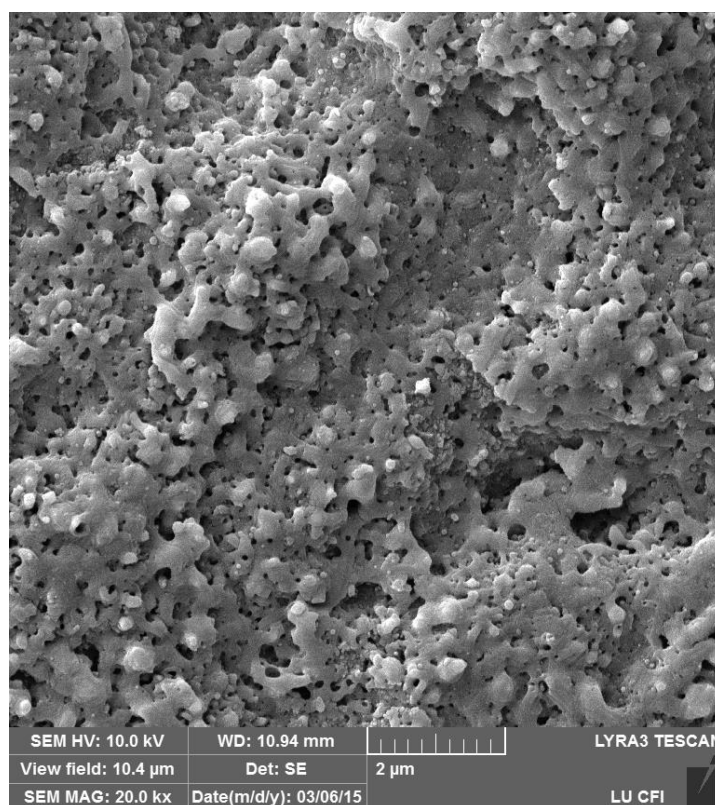
3.10. Tabula. Platīna saturs modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumu paraugo īpašības.

Parauga nosaukums	Modifikatora saturs, %
TiO ₂ -PEO-0,1%Pt-ḲḲR	0,08
TiO ₂ -PEO-0,5%Pt-ḲḲR	0,48
TiO ₂ -PEO-1%Pt-ḲḲR	0,97

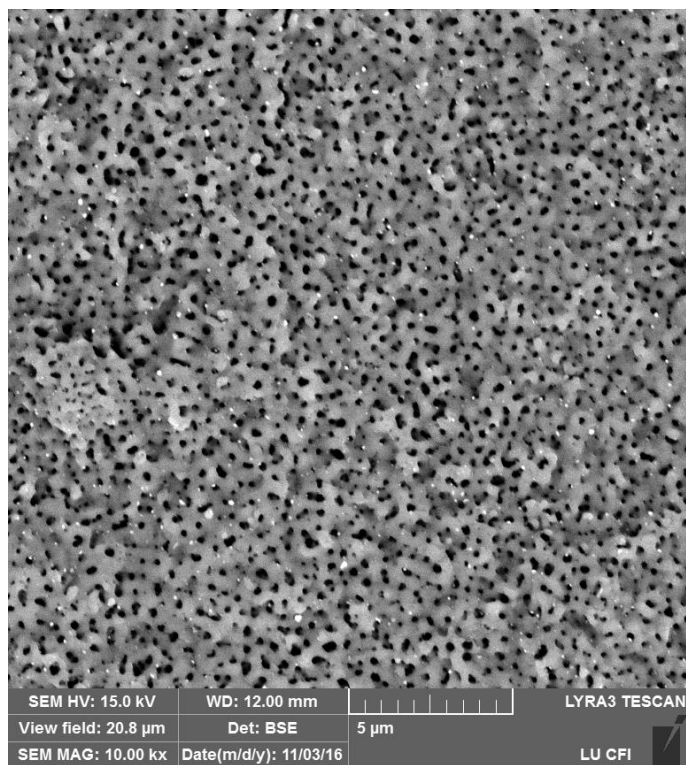
Ar platīnu modificēto TiO₂ nanoporu pārklājumu morfoloģija demonstrēta SEM mikrofotogrāfijās 3.45. un 3.46., kur attēlu iegūšanai lietoti SE un BSE detektori. Lietojot SE detektoru, platīna daļiņas ir grūti pamanāmas uz porainā TiO₂ slāņa

virsmas, bet izmantojot BSE detektoru, tās izceltas gaišākā krāsā. Attēlā 3.46. labi redzams, ka pa platīna daļiņas izvietojušās vienmērīgi pa visu porainā TiO₂ virsmu. Noteikts, ka vidējie platīna nanodaļiņu kristalītu izmēri ir 10 – 12 nm robežās. Nav novērojama Pt daļiņu aglomerātu veidošanās TiO₂ virsmas. Tas ļauj prognozēt, ka fotokatalizators būs ar augstu fotokatalītisko aktivitāti.

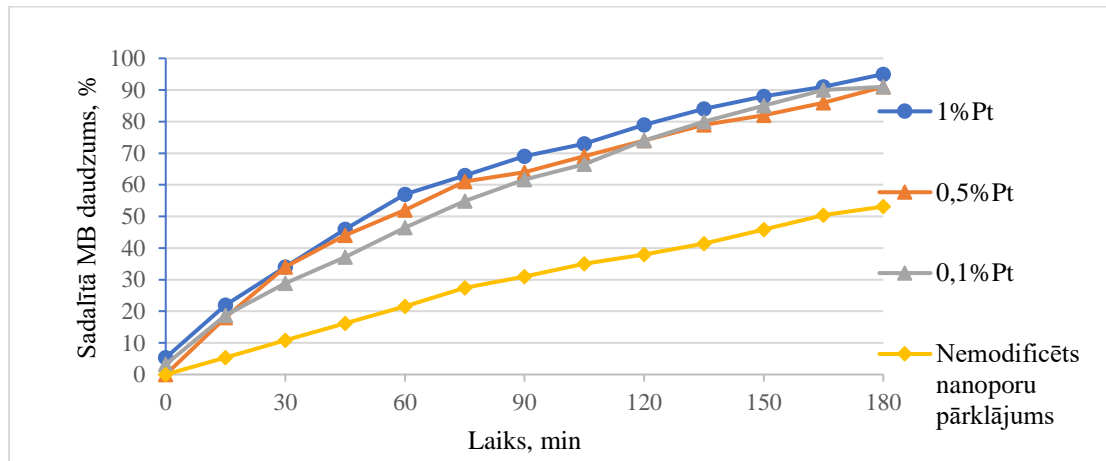
Iepriekš minēto hipotēzi apstiprina fotokatalītiskās aktivitātes pētījumu rezultāti, kas apkopoti attēlos 3.47. un 3.48. Noteikts, ka ar platīna daļiņām modificēti TiO₂ nanoporu pārklājumu paraugi UV starojumā trīs stundās spēj noārdīt līdz 95,00% MB, bet VIS starojumā tikai līdz 11,20% MB molekulu. Kopumā paraugi abu veidu apgaismojumā uzrāda ļoti blīvus rezultātus – UV starojumā maksimālā rezultātu izkliede visa eksperimenta laikā sasniedz 10%, bet VIS starojumā nedaudz mazāk kā 2% no sadalītā MB daudzuma. Tātad uz TiO₂ nanoporu pārklājuma uznestajai platīna daļiņu koncentrācijai ir mazāka ietekme uz fotokatalītisko aktivitāti, kā, piemēram, nanocaurulīšu pārklājumu gadījumā. Arī šajā gadījumā iespējama katalizatora izmaksu optimizācija, samazinot platīna saturu paraugos, jo tas atstās nelielu ietekmi uz fotokatalizatora aktivitāti.



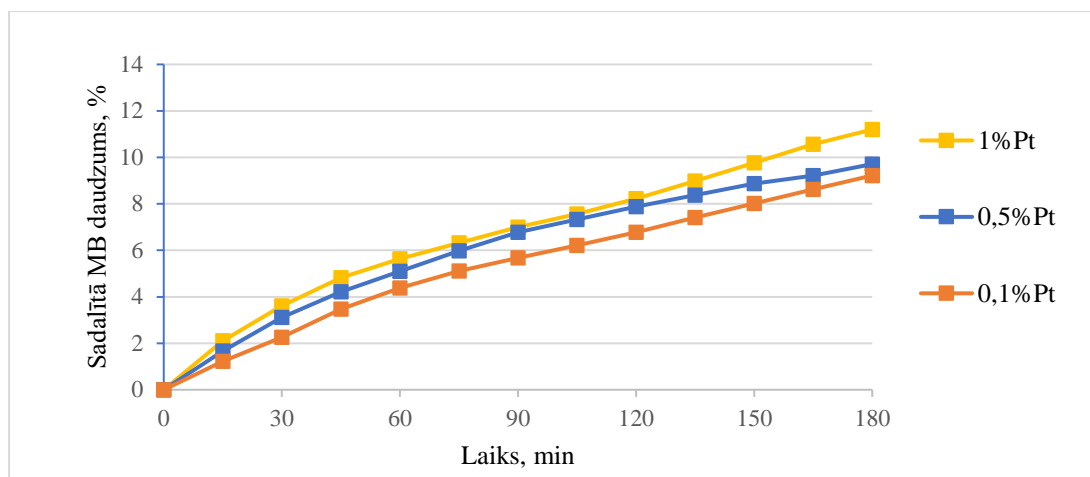
3.45. att. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma SEM mikrofotogrāfija (izmantots SE detektors).



3.46. att. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma SEM mikrofotogrāfija (izmantots BSE detektors).



3.47. Att. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā atkarībā no platīna satura paraugā.



3.48. Att. Ar platīnu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

3.2.3. Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanostruktūru īpašības

3.2.3.1. Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanošķiedru īpašības

TiO₂ nanošķiedru modificēšanai ar Ag nanodaļiņām lietoja gan ķīmiskās izgulsnēšanas metodi, gan izgulsnēšanu UV satrojuma ietekmē. Ar abām metodēm iegūtas sudraba nanodaļiņas uz TiO₂ nanošķiedru virsmas, tomēr rentgenstaru difrakcijas analīze neuzrāda sudrabam raksturīgos maksimumus nevienā no iegūtajiem paraugiem, tāpēc pēc Šērera metodes nebija iespējams noteikt sudraba kristalītu lielumu.

Rentgenstaru fluorescētās analīzes rezultāti apkopoti tabulās 11. un 12. Redzams, ka praktiski noteiktās sudraba koncentrācijas paraugos ir ļoti tuvas paredzētajām sudraba koncentrācijām paraugos. Lai noteiktu vidējo sudraba kristalītu lielumu, izmantoja TEM. Noteiks, ka vidējie sudraba kristalītu izmēri ir robežās 20 - 25 nm, ja paraugs iegūts ar ķīmiskās izgulsnēšanas metodi, bet lietojot reducēšanai UV satrojumu, kristalītu lielums ir robežās 10 - 15 nm. Palielinoties sudraba saturam paraugā, nedaudz samazinās parauga īpatnējā virsma. Tā ir robežās 72,1 – 77,2 g/m².

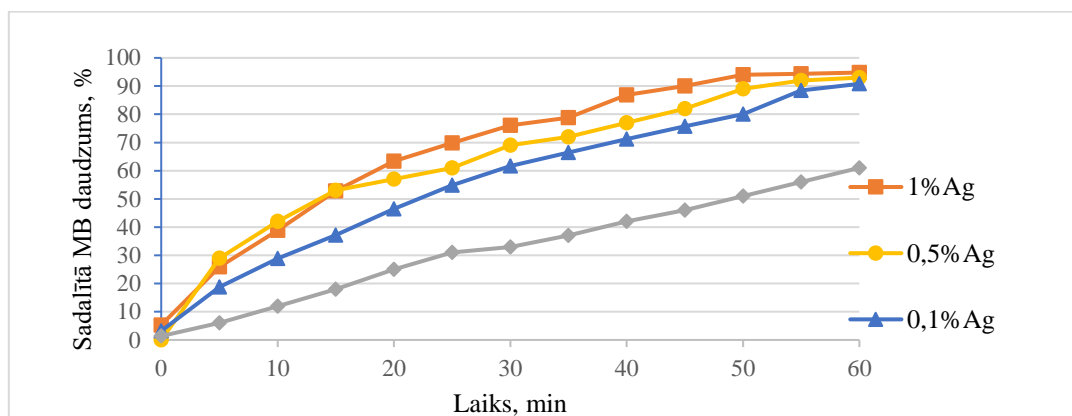
3.11. Tabula. UV starojumā ar sudrabu modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu īpašības. Ar Ag modificēti fotokatalizatori iegūti kā reducētāju lietojot NaBH₄.

Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Īpatnējā virsma, m ² /g	Vidējais kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ -NŠ-0,1%-Ag-ĶR	0,10	77,1	10
TiO ₂ - NŠ-0,5% Ag-ĶR	0,55	76,4	15
TiO ₂ - NŠ-1% Ag-ĶR	1,12	74,7	15

3.12. *Tabula. Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu īpašības. Ar Ag modificēti fotokatalizatori iegūti izmantojot UV starojumu.*

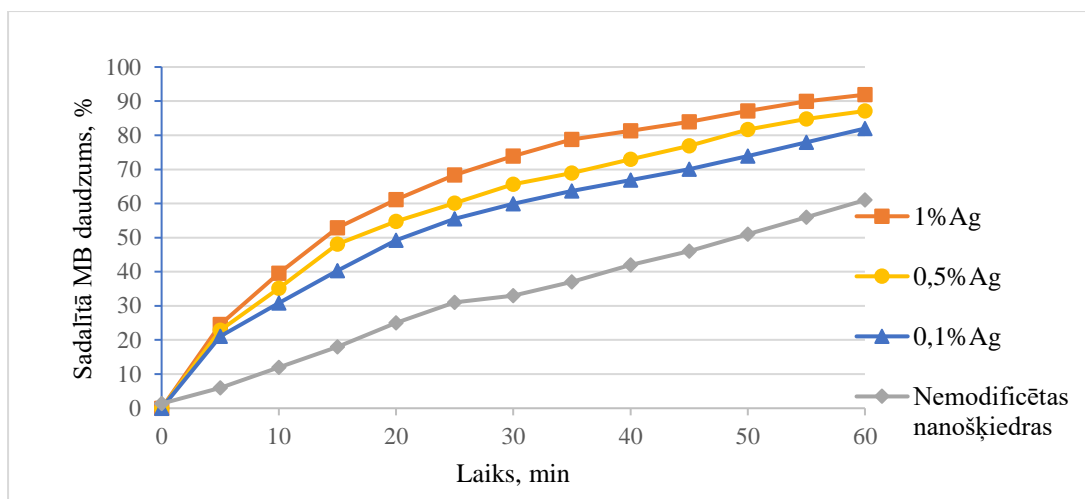
Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Īpatnējā virsma, m ² /g	Vidējais kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ - NŠ-0,1%Ag-UV	0,11	77,2	20
TiO ₂ - NŠ-0,5%Ag-UV	0,48	74,1	20
TiO ₂ - NŠ-1%Ag-UV	0,98	72,1	25

Ar sudraba nanodaļiņām modificēto TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskās aktivitātes mērījumu rezultāti UV starojuma ietekmē apkopoti attēlos 3.49. un 3.50.



3.49. att. **Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā. Fotokatalizatori modificēti ar ķīmiskās izgulsnēšanas metodi.**

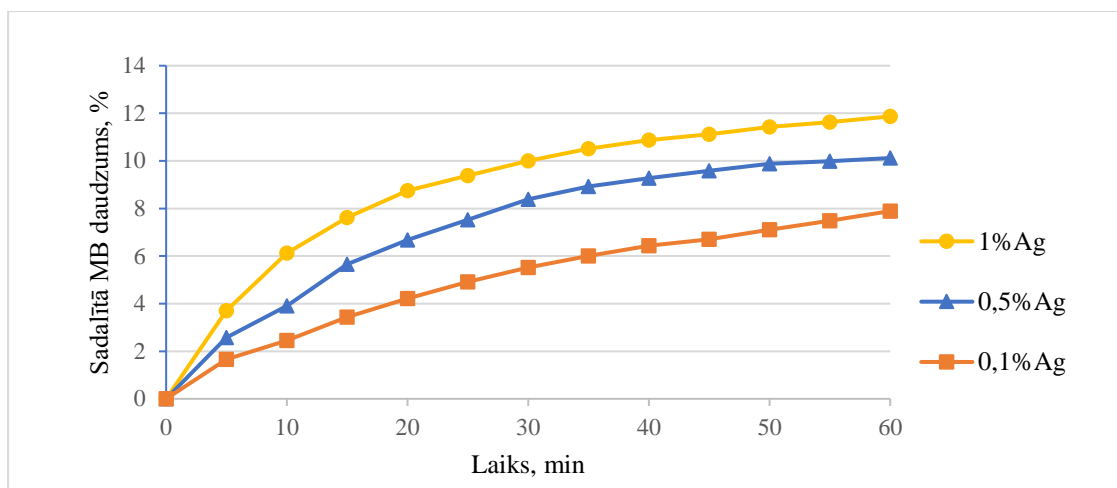
Ar 1 % Ag modificētais paraugs, kas iegūts kā reducētāju izmantojot NaBH₄, salīdzinot to ar nemodificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu, pēc 40 minūtēm ir sadalījis par 44 % vairāk MB. Pēc 1 h, atkarībā no sudraba satura fotokatalizatorā, sadalītā MB daudzums sasniedz 90,79 – 94,80 %. Noteikts, ka palielinoties sudraba saturam paraugā palielinās arī tā fotokatalītiskā aktivitāte. Lai gan gala rezultāti ir līdzīgi, eksperimentu laikā atšķirība starp paraugu fotokatalītisko aktivitātes rezultātiem sasniedz vairāk kā 15 %. TiO₂ nanošķiedru paraugs ar 0,5 % Ag saturu, eksperimenta pirmajās 15 minūtēs uzrāda nedaudz augstāku fotokatalītisko aktivitāti, kā fotokatalizators ar 1 % Ag saturu, tomēr 25. minūtē rezultātu starpība jau ir 8,83%.



3.50. att. Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā. Fotokatalizatori modificēti lietojot UV starojumu.

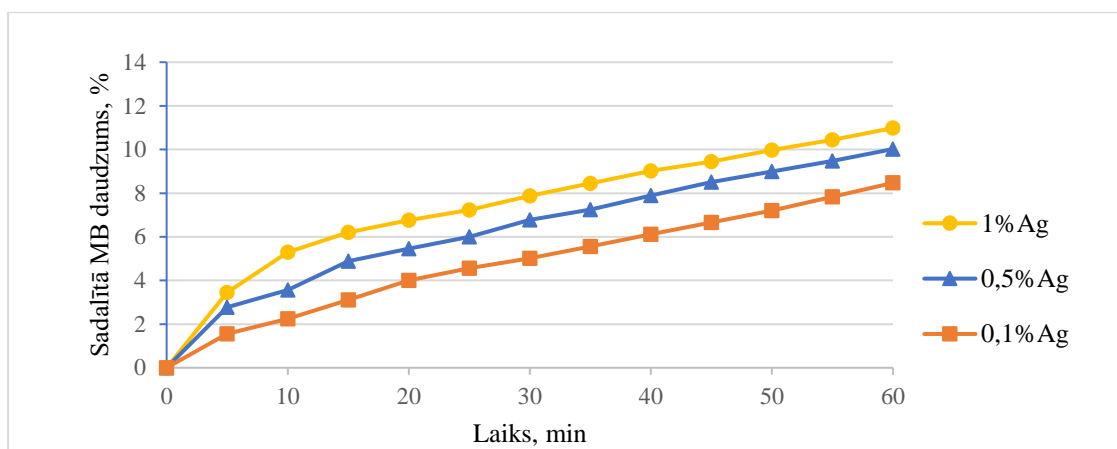
Noteikts, ka fotokatalītiskā aktivitāte paraugiem, kas modificēti izmantojot UV starojumu, ir zemāka salīdzinājumā ar paraugiem, kas modificēti lietojot nātrija borhidrīdu. Augstāko rezultātu uzrāda paraugs ar 1% Ag saturu, kas stundas laikā sadala 91,89% MB, savukārt paraugi, kuru sastāvā sudraba saturs ir 0,5% un 0,1% sadala attiecīgi tikai 87,11% un 81,88% MB. Zemāka fotokatalītiskā aktivitāte izskaidrojama ar lielāku sudraba kristalītu izmēru paraugos. Lietojot abas modificēšanas metodes, ar sudrabu modificētas TiO₂ nanošķiedrām spēkā ir sakarība-palielinoties sudraba saturam paraugā, pieaug arī tā fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

Attēlos 3.51. un 3.52. apkopoti rezultāti par sadalītā metilēnzilā daudzumu redzamās gaismas starojuma ietekmē. Noteikts, ka ar sudraba nanodaļiņām modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītisko aktivitāti redzamajā gaisā ievērojami ietekmē sudraba saturs paraugā. Paraugiem, kas iegūti modificēšanai lietojot NaHB₄, augstāko rezultātu uzrāda paraugs ar 1% Ag saturu, sasniedzot 11,87% sadalīta MB 1 stundas laikā. Zemāko rezultātu – 7,89% sadalīta MB - uzrāda TiO₂ nanošķiedru paraugs ar Ag koncentrāciju 0,1%. Novērots, ka 30. minūtē paraugs ar 1% Ag saturu fotokatalizatorā ir sadalījis gandrīz uz pusi vairāk MB kā paraugs ar Ag koncentrāciju paraugā 0,1%.



3.51. Att. Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā. Fotokatalizatori modificēti ar izmantjot NaBH₄.

Salīdzinot rezultātus ar paraugiem, kuru reducēšanā lietots UV starojums, secināts, ka tie uzrāda līdz 0,89% augstākus rezultātus. Jāatzīmē, ka paraugi kuru sastāvā sudrabs ir 0,5% uzrādīja praktiski vienādus gala rezultātus – attiecīgi 10,02% un 10,12% sadalīta MB. Tomēr eksperimenta laikā atšķirība starp uzrādītajiem rezultātiem sasniedz pat 1,5% sadalītā MB. Paraugu, kuru sastāvā ir 1% Ag, sadalītā MB daudzums eksperimenta laikā brīžiem atšķiras pat par vairāk kā 2% sadalītā MB.



3.52. Att. Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā. Fotokatalizatori modificēti lietojot UV starojumu.

3.2.3.2. Ar sudrabu modificēta TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma īpašības

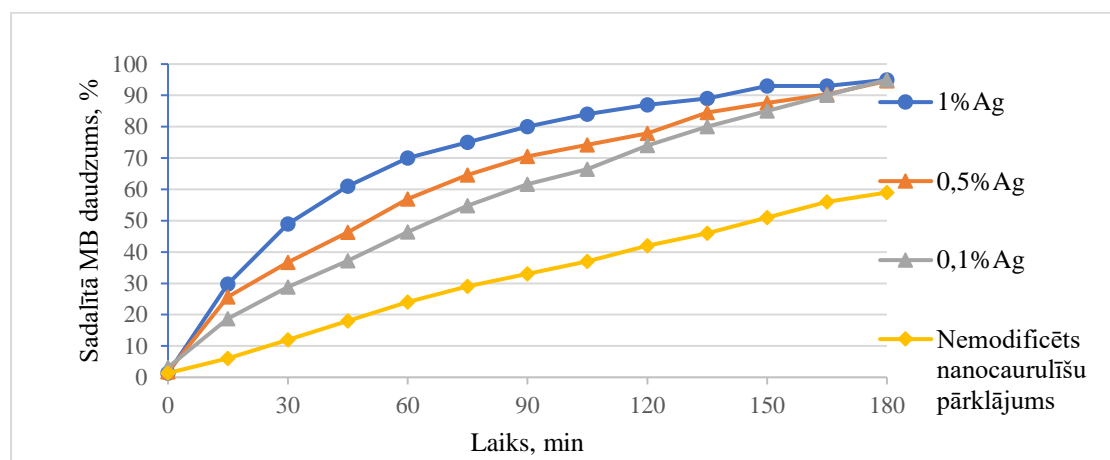
Lietojot rentgenstaru fluorescento analīzi, noteikts, ka visu paraugu satāvā ir sudrabs un tā koncentrācija visos paraugos ir nedaudz virs plānotās. Paraugiem ar 0,1% un 0,5% Ag saturu rentgenstaru difrakcijas spektrā nav novērojami Ag raksturīgie maksimumi, bet paraugam ar 1% Ag saturu, maksimumi novērojami tikai zīmju veidā, tāpēc šim paraugam izdevās noteikt vidējo kristalītu izmēru, lietojot Šērera metodi.

Iegūto paraugu īpašības apkopotas tabulā 3.13. Lai arī sudraba uznešanai izmantota tā pati metode, kā TiO_2 nanošķiedru gadījumā, kristalītu lielums šajā gadījumā ir ievērojami mazāks un ir robežās 12 – 15 nm.

3.13. Tabula. Ar sudrabu modificētu TiO_2 nanocaurulišu pārklājumu paraugu īpašības.

Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Modifikatora vidējais kristalītu izmērs, nm
$\text{TiO}_2\text{-AN-0,1\%Ag-}\text{K}\text{R}$	0,11	Netika noteikts
$\text{TiO}_2\text{-AN-0,5\%Ag-}\text{K}\text{R}$	0,52	Netika noteikts
$\text{TiO}_2\text{-AN-1\%Ag-}\text{K}\text{R}$	1,05	12 – 15

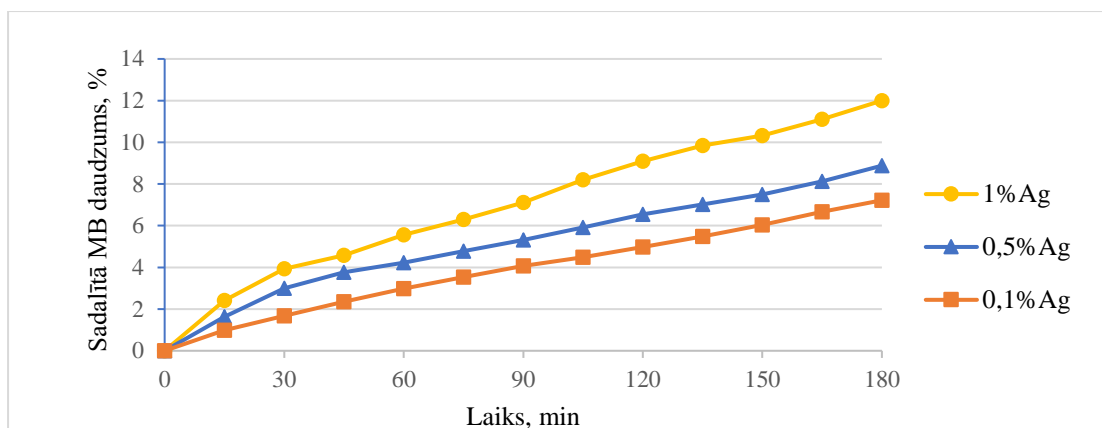
Attēlos 3.53. un 3.54. apkopoti rezultāti par ar sudrabu modificētu TiO_2 nanocaurulišu fotokatalītisko īpašību pētījumiem UV un VIS starojumā. Noteikts, ka UV starojumā visi iegūtie paraugi aktīvi noārda MB. Paraugiem ar sudraba saturu 0,1% un 1% sadalītā MB daudzums sasniedza 95% trīs stundās. Tikai par 0,39% zemāku



3.53. att. Ar sudrabu modificētu TiO_2 nanocaurulišu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

rezultātu uzrāda fotokatalizators ar 0,5% Ag saturu. Tomēr, līdzīgi kā ar sudrabu modificētu nanošķiedru gadījumā, eksperimenta laikā novērojamas relatīvi lielas atšķirības sadalītā MB daudzuma ziņā, kas brīžiem pārsniedz pat 23% sadalītā MB.

Vēl lielāka atšķirība starp rezultātiem – 56% sadalītā MB - veidojas salīdzinot fotokatalītisko aktivitāti ar 1% Ag modificētiem TiO_2 nanošķiedru paraugiem un nemodificētam TiO_2 nanošķiedru paraugam. Šāda atšķirība novērojama pēc eksperimenta pirmās stundas.



3.54. att. Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

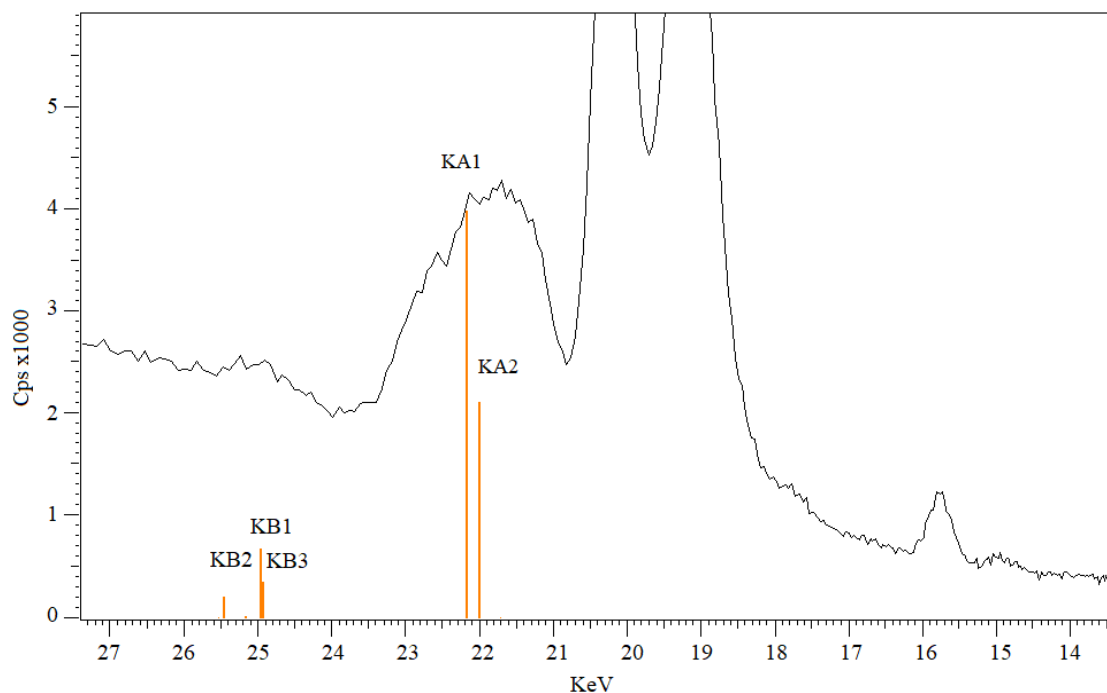
Redzamās gaismas starojuma ietekmē ar sudraba nanodaļiņām modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājumu fotokatalītiskā aktivitāte sasniedz 12,00%. Augstāko fotokatalītisko aktivitāti uzrāda paraugs ar 1% Ag saturu. Abu pārējo koncentrāciju paraugiem sadalītā MB daudzums trīs stundās sasniedz attiecīgi 8,88% paraugam ar 0,5% Ag saturu un tikai 7,22% paraugam ar 0,1% Ag saturu. Attēlā 3.54. redzams, ka sadalītā MB daudzums visos gadījumos pieaug lineāri. Paraugam ar 1% Ag saturu sadalītā MB daudzums laikā pieaug straujāk, kā abu pārējo koncentrāciju paraugiem.

3.2.3.3. Ar sudrabu modificēta TiO₂ nanoporu pārklājuma īpašības

TiO₂ nanoporu pārklājumu paraugu, kas modificēti ar sudraba nanodaļiņām, īpašības apkopotas 3.14. tabulā. Līdzīgi kā nanocaurulišu gadījumā, arī ar sudrabu modificēto nanoporu paraugu fāzu sastāva analīze neuzrāda sudrabam raksturīgos maksimumus pie sudraba koncentrācijas 0,1% un 0,5%, tāpēc nebija iespējams noteikt vidējos kristalītu izmērus šiem paraugiem. Šiem paraugiem sudraba klātbūtni iespējams identificēt tikai lietojot rentgenstaru fluorescento analīzi. Attēlā 3.55. parādīts elementu analīzē iegūtā ar sudraba nanodaļiņām modificētā TiO₂ nanoporu pārklājuma daļa ar sudrabam raksturīgajiem maksimumiem un identifikācijas līnijām. Modificēta TiO₂ nanoporu pārklājuma parauga, kura sastāvā ir 1% Ag, vidējais modifikatora daļiņu kristalītu izmērs ir 12 – 15 nm. Tāpat kā nemitificētu nanoporu pārklājumiem, fāzu satāvā ietilpst arī rutils, anatāzs un arī titāns, jo pārklājums iegūts uz titāna pamatnes.

3.14. Tabula. Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumu fotokatalizatoru īpašības.

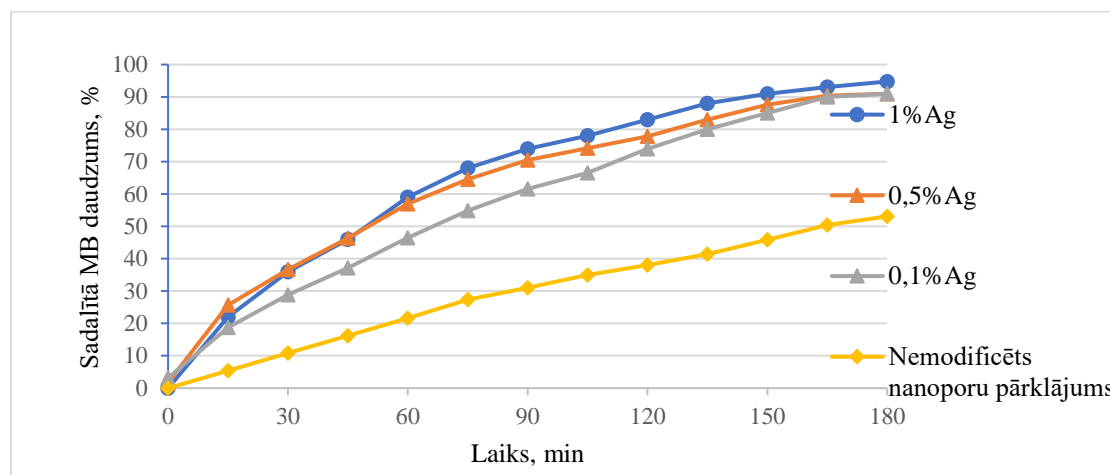
Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Modifikatora vidējais kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ -PEO-0,1% Ag-ĶR	0,10	Netika noteikts
TiO ₂ -PEO-0,5% Ag-ĶR	0,49	Netika noteikts
TiO ₂ -PEO- 1% Ag-ĶR	1,03	12 – 15



3.55. att. Ar 0,1 % Ag modificēta TiO₂ nanoporu pārklājuma rentgenstartu fluorescentās analīzes spektra daļa ar Ag raksturīgajiem maksimumiem un identifikācijas līnijām.

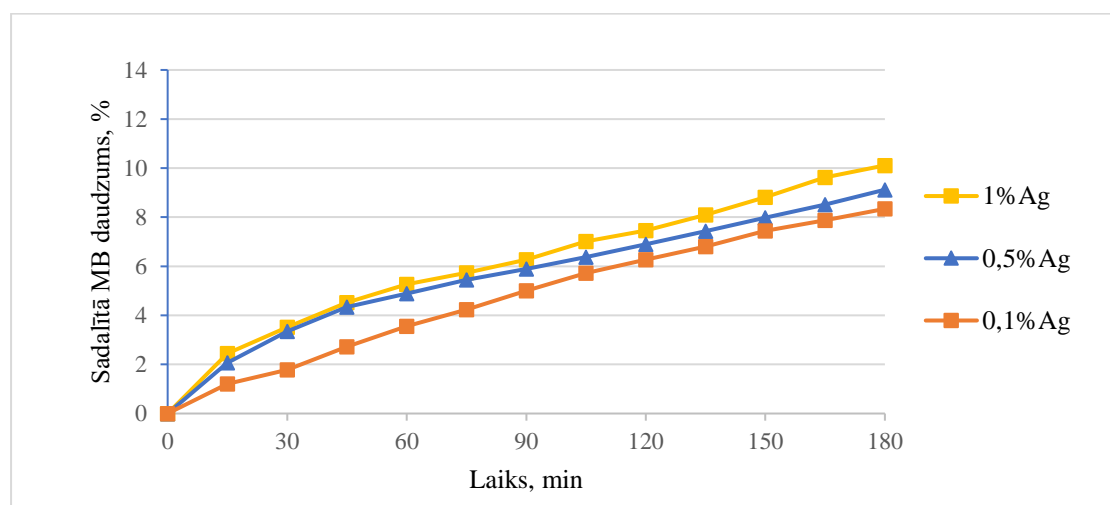
Apskatot fotokatalītisko īpašību mērījumos iegūtos rezultātus, kas apkopoti attēlos 3.56 un 3.57., redzams, ka gan UV, gan VIS starojumā visi TiO₂ nanoporu pārklājumi, kas modificēti ar Ag nanodaļiņām uzrāda fotokatalītiskās īpašības. Salīdzinot iegūtos rezultātus ar TiO₂ nanocaurulišu pārklājumu paraugu, kas modificēti ar sudraba nanodaļiņām, aktivitātes pētījumu rezultātiem, modificētu nanoporu pārklājumu paraugu sadalītā MB daudzums ir mazāk atkarīgs no sudraba satura paraugā. Gan UV, gan VIS gaismas starojumā pirmajās 90 minūtēs paraugi ar 1% un 0,5% Ag saturu, sadala praktiski vienādu MB daudzumu. Tomēr gala rezultāts pēc 3 stundu ilga eksperimenta UV starojuma gadījumā atšķiras par 4%, bet VIS starojumā

par 1,76%. Noteikts, ka arī šajā gadījumā fotokatalītiskās īpašības paraugiem uzlabojas, palielinoties Ag saturam tajos.



3.55. att. Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

Salīdzinot iegūtos rezultātus ar nanocaurulišu pārklājumu paraugu, kas modificēti ar Ag nanodaļiņām, rezultātiem, var secināt, ka VIS starojumā ar sudraba nanodaļiņām modificētie TiO₂ nanoporu pārklājumu paraugi sadala par 2% mazāku MB daudzumu, tātad ir mazāk aktīvi. Lai gan pēc sudraba satura un kristalītu izmēra



3.56. att. Ar sudrabu modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

abi paraugi ir ļoti līdzīgi, šajā gadījumā fotokatalītiskās aktivitātes atšķirības nosaka atšķirīgās virsmas morfoloģijas un atšķirīgie īpatnējās virsmas laukumi.

3.2.4. Ar palādiju modificētu TiO₂ nanostruktūru īpašības

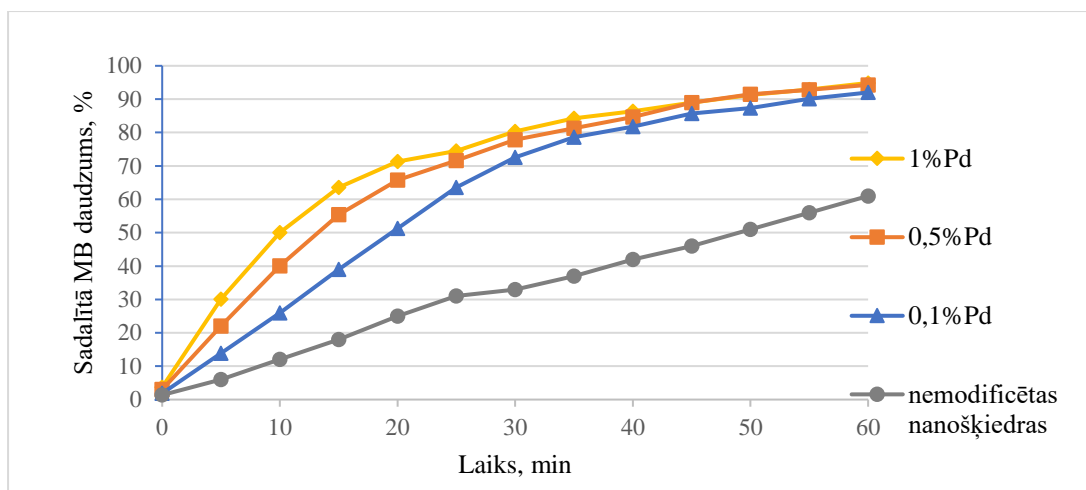
3.2.4.1. Ar palādiju modificētu TiO₂ nanošķiedru īpašības

Ar palādija nanodaļiņām modificētu TiO₂ nanošķiedru īpašības apkopotas tabulā 3.15. Noteikts, ka paraugu īpatnējā virsma ir robežās no 83,1 – 81,4 m²/g, kas ir ievērojami lielāka, kā ar citiem modifikatoriem pārklātām TiO₂ nanošķiedrām. Tas izskaidrojams ar to, ka ar palādiju modificētie paraugi karsēti 120 °C nevis 500 °C kā pārējie paraugi. Tomēr karsēšana zemākā temperatūrā atstāj iespaidu uz kristālu struktūru un paraugu sastāvā ir vairāk TiO₂ amorfās fāzes. Minētos paraugus nekarsē 500 °C, jo šādā temperatūrā palādija nanodaļiņas oksidēsies, veidojot PdO. Tā kā palādijam raksturīgos maksimumus rentgenstaru difrakcijas spektrā paraugiem ar mazu palādija saturu nenovēro, paraugiem ar 0,1% un 0,5% palādija saturu nebija iespējams noteikt palādija vidējos kristalītu izmērus. Paraugam ar 1% Pd saturu palādija kristalītu izmēri noteikti robežās 25 – 30 nm. Palādija identificēšanai paraugos lietoja rentgenstaru fluorescento analīzi, kas uzrādīja, ka palādija saturs paraugos ar plānoto palādija daudzumu 0,1% un 1% ir nedaudz palielināts.

3.15. Tabula. UV starojumā ar palādiju modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu īpašības.

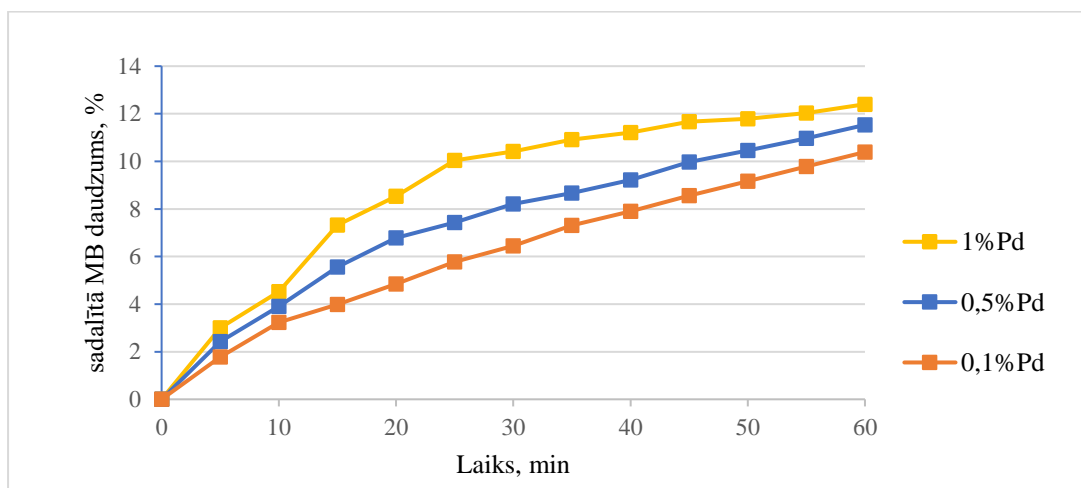
Parauga nosaukums	Pd saturs, %	Īpatnējā virsmas, m ² /g	Vidējais kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ -NŠ-0,1%-Pd-ĶR	0,12	83,1	Netika noteikts
TiO ₂ - NŠ-0,5%Pd-ĶR	0,48	82,6	Netika noteikts
TiO ₂ - NŠ-1%Pd-ĶR	1,10	81,4	25 – 30

Attēlos 3.57. un 3.58. apkopota informācija par iegūto paraugu fotokatalītisko īpašību pētījumu rezultātiem UV un VIS starojumā. Noteikts, ka UV starojumā paraugi ar 0,5% un 1% Pd saturu uzrāda praktiski vienādus rezultātus – stundas laikā sadalot attiecīgi 94,29% un 94,89% MB, bet paraugs ar 0,1% Pd sadala 91,20% MB molekulu. Eksperimentu pirmajās 15 minūtēs paraugu sadalītā MB daudzums atšķiras par 24,63%, bet pēc nākamajām piedspadsmiņ minūtēm rezultātu satrpība strauji sāk samazināties. Tas liecina, ka šāda veida veida fotokatalizatoru sastāvā lietderīgāk izmantot mazāk palādija, jo ieguvums no palādija koncentrācijas palielināšanas ir neliels un neatsver cēlmetāla izmaksas.



3.57. att. Ar palādiiju modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

Redzamās gaismas starojumā ar palādiiju modificēti TiO₂ nanošķiedru fotokatalizatori, pēc to aktivitātes atkarībā no palādiija satura katalizatorā, sarindojami tādā pat secībā, kā UV starojuma gadījumā – 0,1% Pd < 0,5 %Pd < 1% Pd, tomēr novērojama lielāka rezultātu izkliede. Paraugs ar 1% Pd saturu ir visaktīvākais un stundas laikā noārda 12,40% MB, savukārt paraugi ar 0,5% un 0,1% Pd saturu sadala attiecīgi 11,53% un 10,39% MB. Pēc 10. minūtes parauga ar 1% Pd saturu strauji pieaug sadalītā MB daudzums, salīdzinot ar pārējiem paraugiem, tomēr eksperimenta beigu daļā aktivitāte sāk samazināties.

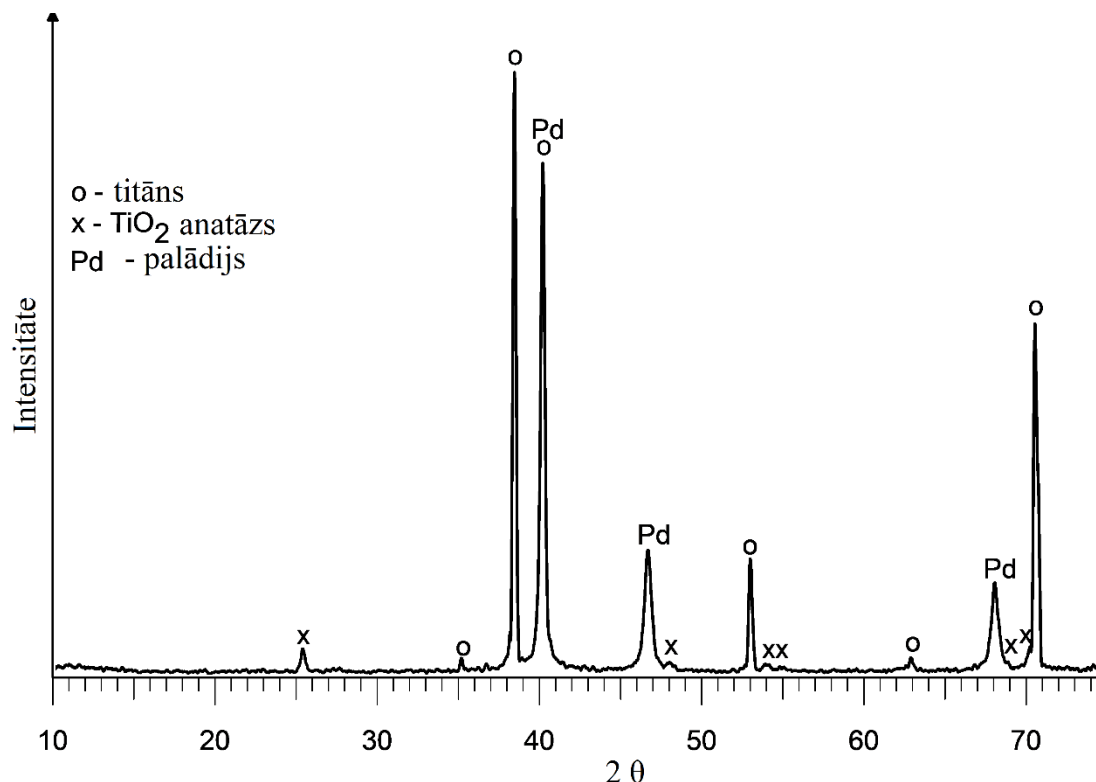


3.58. att. Ar palādiiju modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

3.2.4.2. Ar palādiiju modificēta TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma īpašības

Analizējot paraugus, kur palādiija nanodaļiņas uznestas uz TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma, secināts, ka arī šajā gadījumā rentgenstaru difrakcijas analīze nesniedz informāciju par platīna klātbūtni paraugos ar mazu tā saturu, tāpēc arī šajā gadījumā

vidējo kristalītu izmēru platīna nanodaļiņām noteica tikai paraugiem ar 1% un 0,5% Pd saturu. Attēlā 3.59. parādīts rentgenstaru difrakcijas spektrs TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma paraugam, kas karsēts 120 °C 2 h. Spektrā redzami anatāzam, titānam un palādijam raksturīgie maksimumi.



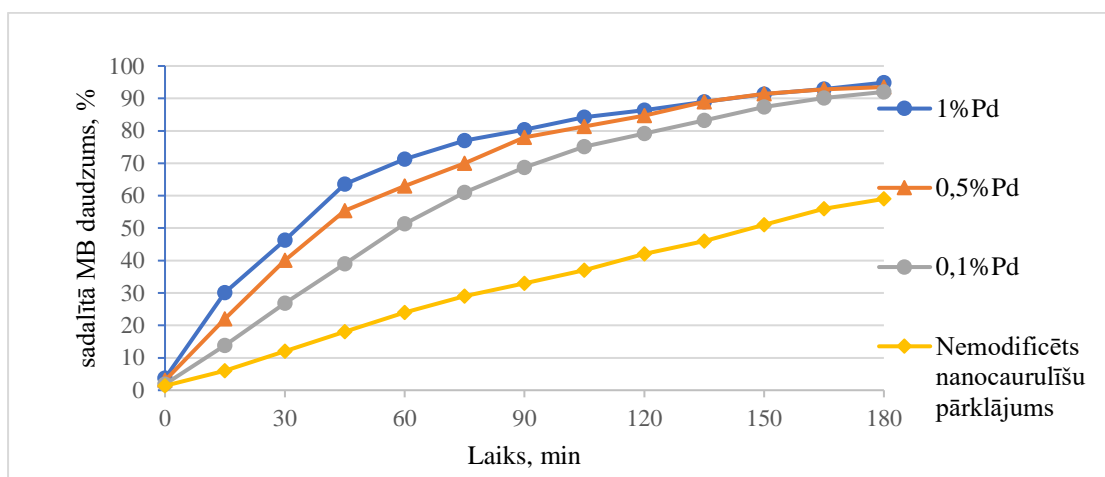
3.59. att. Ar 1% Pd modificēta uz titāna virsmas fiksēta TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma rentgenstaru difrakcijas spektrs. Paraugs karsēts 2 h 120 °C.

Pēc Šērera metodes noteikts, ka vidējie platīna kristalītu izmēri ir 25 – 30 nm, kas ir identiski uz nanošķiedrām uznestā palādija kristalītu izmēriem, tātad Pd gadījumā izvēlētā cēlmetāla uznešanas metode sniedz vienādu rezultātu gan pulverveida paraugiem, gan arī uz plāksnītēm fiksētiem katalizatoriem. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.16. tabulā.

3.16. Tabula. Ar palādiju modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājumu paraugu īpašības.

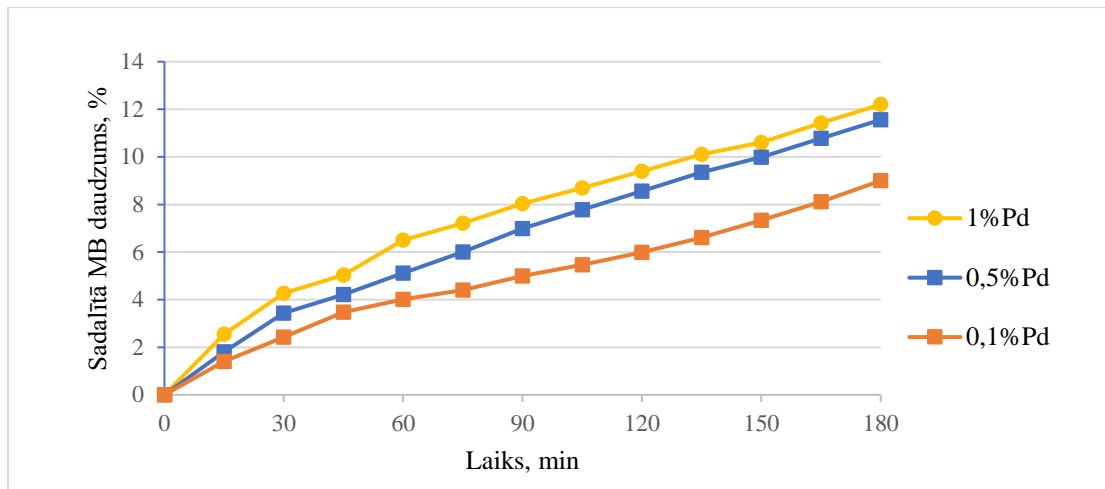
Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Vidējais kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ -AN-0,1%Pd-ĶR	0,09	Netika noteikts
TiO ₂ -AN-0,5%Pd-ĶR	0,54	25 – 30
TiO ₂ -AN-1%Pd-ĶR	0,97	25 – 30

Ar palādiiju modificētu TiO₂ nanocaurulišu paraugu fotokatalītiskās aktivitātes īpašību pētījumu rezultāti apkopoti attēlos 3.60. un 3.61. Noteikts, ka iegūtie fotokatalizatori UV starojumā trīs stundu laikā spēj sadalīt attiecīgi 94,86%; 92,01% un 94,86% MB. Līdzīgi kā ar Pd modificētu nanošķiedru gadījumā, fotokatalizatora aktivitāte pieaug, palielinoties Pd saturam tajā, tomēr arī šajā gadījumā uzrādītie rezultāti ir ļoti līdzīgi, tāpēc ekonomiski izdevīgāk būtu praksē lietot katalizatorus ar 0,5 vai 0,1% Pd saturu. Priekšrocības paraugiem ar 1% Pd saturu varētu būt lielākas MB koncentrācijas gadījumā vai ja organiskā viela jāsadala īsākā laika periodā.



3.60. att. Ar palādiiju modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

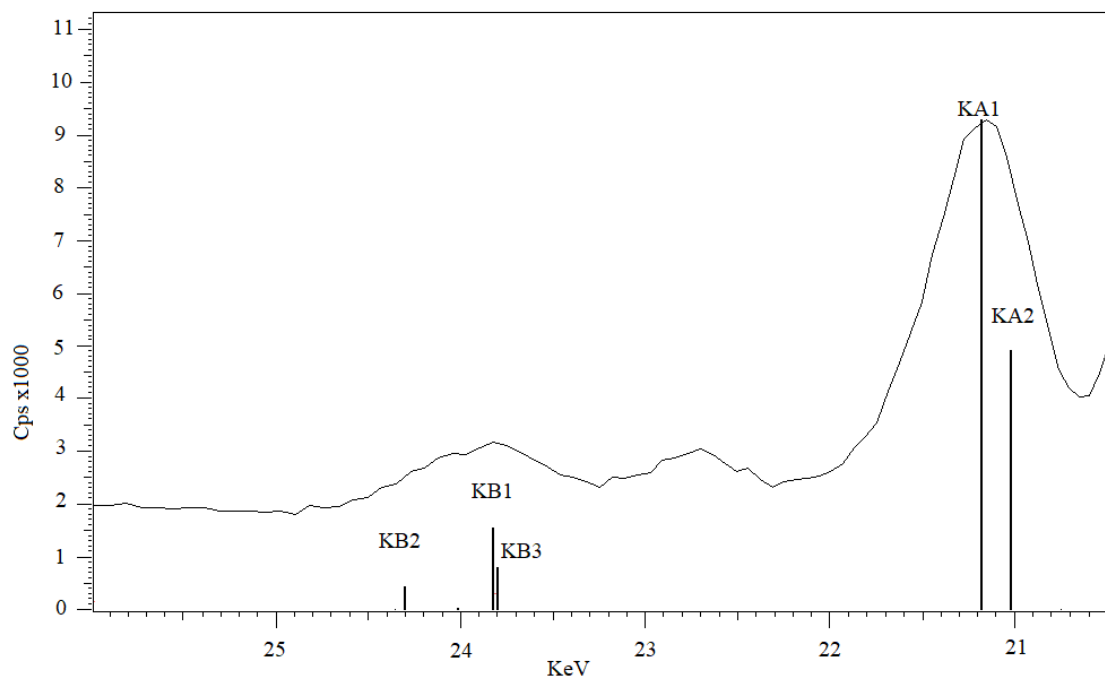
Redzāmās gaismas starojumā ar platīnu modificēto TiO₂ nanocaurulišu pārklājumu fotokatalītiskās aktivitātes rezultāti ir daudz zemāki nekā UV starojumā, tomēr aktīvākais no paraugiem spēj noārdīt 12,20% MB 3 h laikā. Arī šajā gadījumā uzrādīto rezultātu atšķirība starp paraugiem ar 1% un 0,5% Pd saturu ir pārāk maza, lai būtu lietderīgi šādu katalizatoru izmantot praksē. Lietderīgāk izmantot paraugu ar 0,5% Pd saturu, jo tā sasniegtais rezultāts tikai par 0,64% sadalītā MB daudzuma mazāks. Paraugs ar 0,1% Pd saturu spēj 3 stundās sadalīt tikai 9,00% MB.



3.61. att. Ar palādiiju modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

3.2.4.3. Ar palādiiju modificēta TiO₂ nanoporu pārklājuma īpašības

Attēlā 3.62. demonstrēta ar 0,1% Pd modificēta TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalizatora rentgenstaru fluorescences analīzē iegūtā spektra daļa ar Pd raksturīgajiem maksimumiem un tiem atbilstošo intensitātes līniju atšifrējumiem.



3.62. att. Ar 0,1 % Pd modificēta TiO₂ nanoporu rentgenstaru fluorescentās analīzes spektra daļa ar Pd raksturīgajiem maksimumiem.

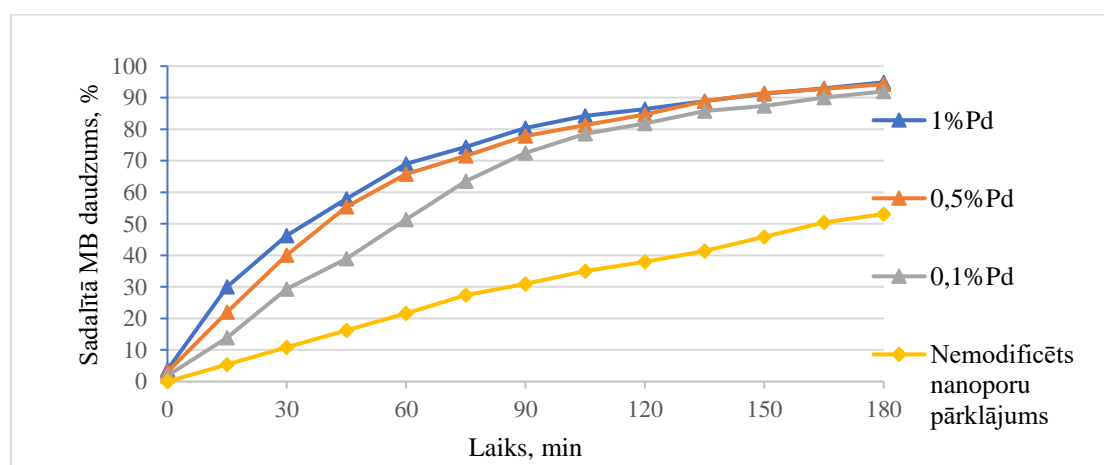
Līdzīgi, kā ar Pd modificētu nanocaurulišu pārklājumu gadījumā, vidējais kristalītu lielums ar Pd modificēto TiO₂ nanoporu pārklājumu fotokatalizatoriem noteikts tikai paraugiem ar 0,5% un 1% Pd saturu, jo, paraugiem ar 0,1% Pd saturu, difrakcijas spektrā nav novērojami Pd raksturīgie maksimumi. Tabulā 3.17. apkopota

informācija par iegūtajiem paraugiem, modifikatora daudzumu tajos un tā kristalītu vidējo izmēru. Noteikts, ka, tāpat kā uz nanošķiedrām un nanocaurulītēm, uznestā Pd vidējie kristalītu izmēri ir robežās 25 – 30 nm.

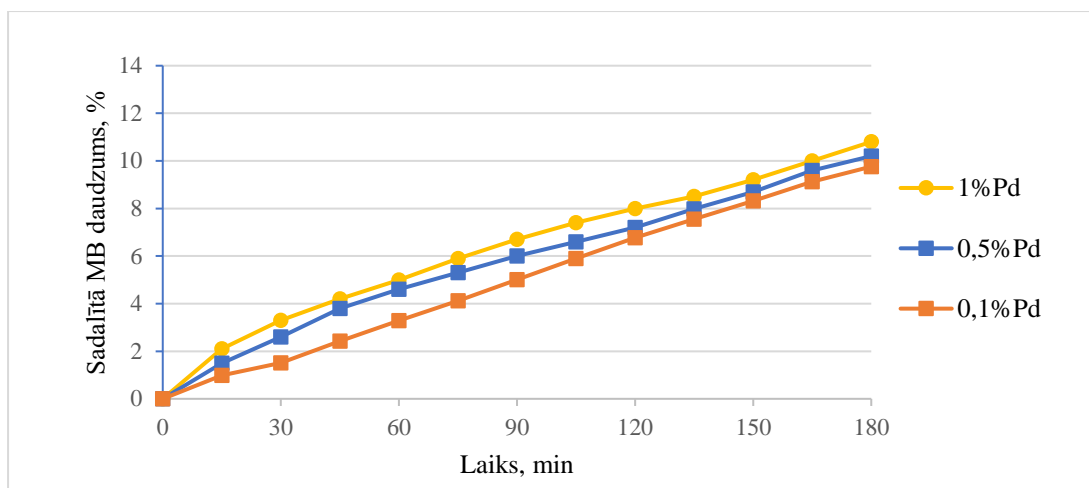
3.17. Tabula. Ar palādiju modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumu paraugu īpašības.

Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Vidējais kristalītu izmērs, nm
TiO ₂ -PEO-0,1%Pd-KR	0,10	Netika noteikts
TiO ₂ -PEO-0,5%Pd-ĶR	0,55	25 – 30
TiO ₂ -PEO-1%Pd-ĶR	1,07	25 – 30

Iegūto paraugu fotokatalītisko pētījumu rezultāti attēlos 3.63. un 3.64. demonstrē, ka ar Pd modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumiem fotokatalītiskā aktivitāte ir maz atkarīga no Pd satura fotokatalizatorā. Noteikts, ka visu iegūto Pd koncentrāciju paraugiem sadalītā MB daudzums UV starojumā 3 stundu laikā atšķiras tikai 2,85%



3.63. att. Ar palādiju modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.



3.64. att. Ar palādiju modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

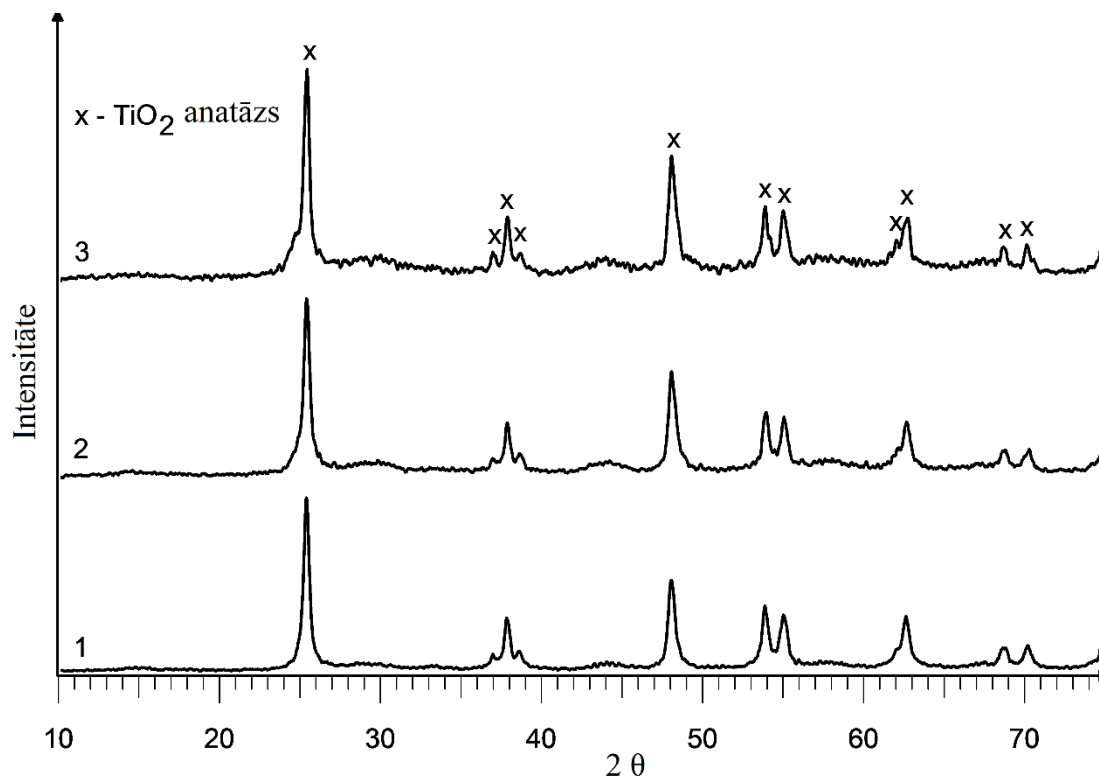
robežās, bet VIS starojumā tikai 1,04% robežās. Redzamās gaismas starojumā ar 0,1% Pd modificēts fotokatalizators spēj sadalīt 9,76% MB, bet fotokatalizators ar 1% Pd saturu spēj sadalīt 10,80% MB. Tas ļauj secināt, ka TiO₂ nanoporu gadījumā praktiski pielietojamu fotokatalizatoru ekonomiski lietderīgāk izgatavot ar Pd saturu 0,1%.

3.2.5. Ar sēru modificētu TiO₂ nanostruktūru īpašības

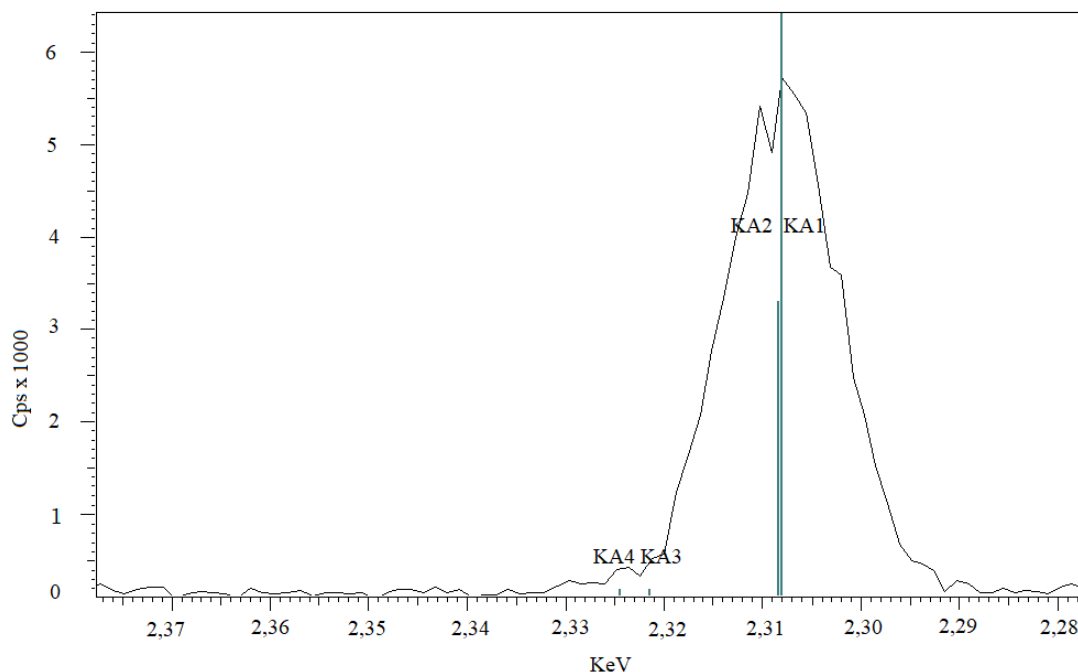
TiO₂ modificēšanai ar sēru lietoja divas modificēšanas metodes. Iegūti tikai ar sēru modificēti TiO₂ nanošķiedru un TiO₂ nanoporu pārklājumu paraugi. Pirmajā modificēšanas metodē TiO₂ nanošķiedru paraugus karsēja H₂S gāzes plūsmā 380 °C, bet otrajā, lietojot PEO metodi un apstrādājot TiO₂ foliju nātrija tiosulfāta šķīdumā, vienlaicīgi ar TiO₂ poru veidošanos uz titāna virsmas notika arī tā modificēšana ar sēru.

3.2.5.1. Ar sēru modificētu TiO₂ nanošķiedru īpašības

TiO₂ nanošķiedru paraugu modificēšanai ar sēru lietoja karsēšanas metodi H₂S gāzes plūsmā 380 °C temperatūrā un karsēšanas laiku 2; 4 un 6 stundas. Apskatot ar sēru modificēto TiO₂ nanošķiedru paraugu rentgendifrakcijas spektru attēlā 3.65., redzams, ka nevienā no paraugiem nav novērojami sēram raksturīgie maksimumi. Tas skaidrojams ar sēra nelielo koncentrāciju paraugos. Savukārt veicot XRF analīzi, noteikts, ka visu paraugu sastāvā ir sērs, turklāt pieaugot karsēšanas laikam H₂S plūsmā, pieaug arī sēra saturs paraugā. Attēlā 3.66. redzama parauga, kas 2 h karsēts H₂S plūsmā 380 °C temperatūrā, XRF analīzē iegūtā spektra daļa ar sēram raksturīgajiem maksimumiem.



3.65. att. Ar sēru modificētu TiO₂ nanošķiedru rentgenstaru difrakcijas spektri. TiO₂ nanošķiedras karsētas H₂S plūsmā: 1) 2h; 2) 4h; 3) 6h.



3.66. att. Ar S modificēta TiO₂ nanošķiedru rentgenstaru fluorescentās analīzes spektra daļa ar S raksturīgajiem maksimumiem. Paraugs iegūts 2 h karsējot TiO₂ nanošķiedras H₂S plūsmā 380 °C.

Tabulā 3.18. apkopoti ar sēru modificēto nanošķiedru īpašības atkarībā no karsēšanas ilguma H₂S plūsmā. Pieaugot karsēšanas laikam H₂S gāzes plūsmā, samazinās paraugu īpatnējā virsma, tomēr tā ir augstāka salīdzinot to ar citiem

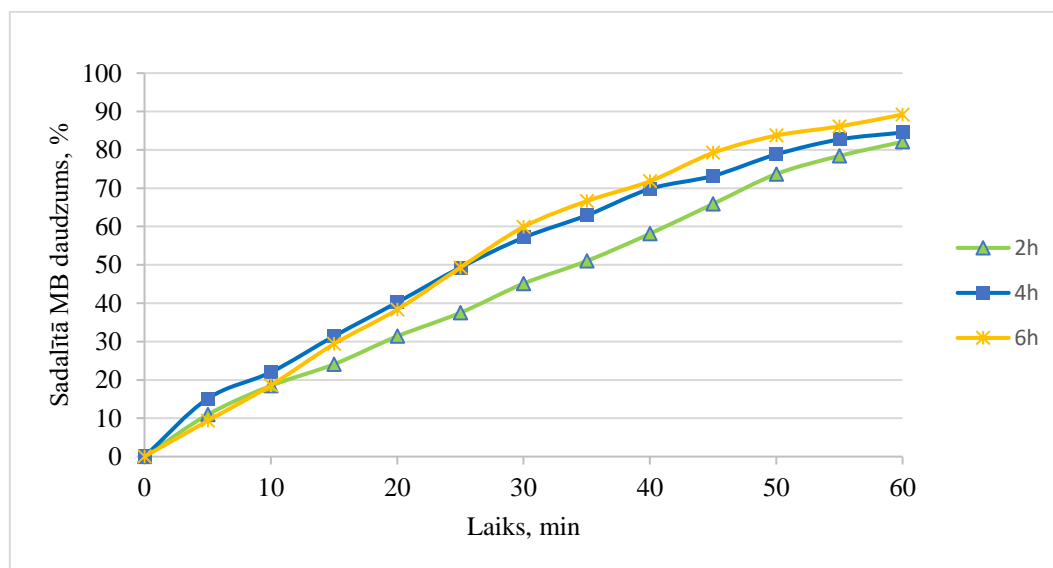
modifikatoriem modificēto TiO₂ nanošķiedru īpatnējo virsmu un tā ir robežās no 83,5 – 78,8 m²/g. Tas skaidrojams ar zemāku karsēšanas temperatūru.

3.18. Tabula. Ar sēru modificētu TiO₂ nanošķiedru īpašības. Modificēšana veikta karsējot paraugus H₂S gāzes plūsmā 380 °C.

Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Īpatnējā virsma, m ² /g
TiO ₂ -NŠ-2h-H ₂ S	0,22	83,5
TiO ₂ -NŠ-4h-H ₂ S	0,47	81,2
TiO ₂ -NŠ-6h-H ₂ S	0,74	78,8

Sēra saturs paraugos ir robežās no 0,22 – 0,74 %, kas ievērojami atšķiras no plānotā sēra satura paraugos.

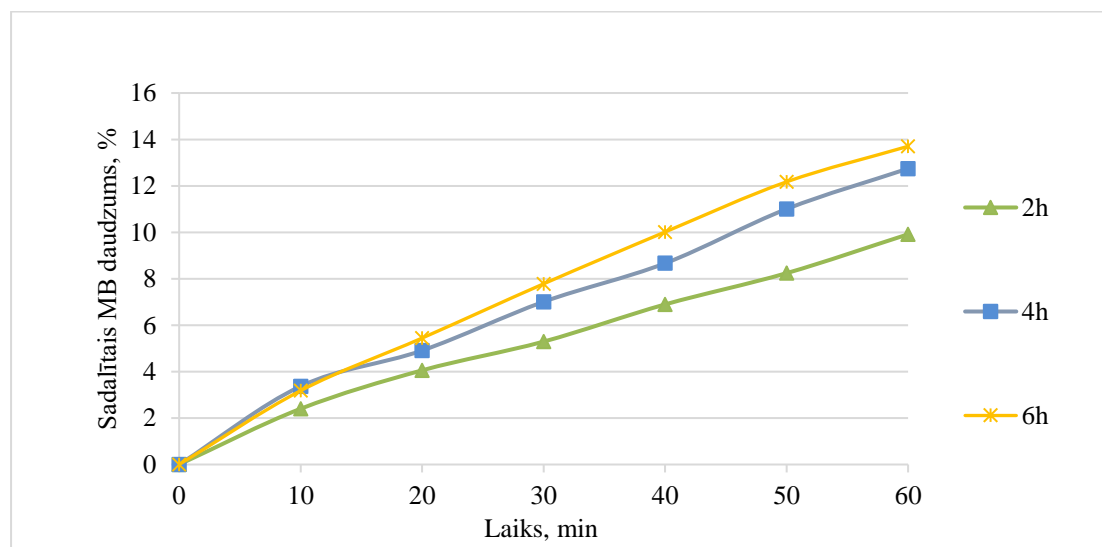
Attēlā 3.67. redzami ar sēru modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskās aktivitātes pētījumu rezultāti UV starojumā.



3.67. att. Ar sēru modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā, atkarībā no karsēšanas ilguma. TiO₂ nanošķiedras karsētas H₂S plūsmā 380 °C temperatūrā 2 h; 4 h un 6 h.

Noteikts, ka paraugs, kas 6 h karsēts H₂S plūsmā 380 °C, spēj stundas laikā sadalīt 89,2% MB šķīduma. Samazinoties karsēšanas laikam modificējošas gāzes plūsmā, smazinās arī paraugu fotokatalītiskā aktivitāte un tā sasniedz attiecīgi 84,5 % sadalīta MB 4 h karsētam paraugam un 82,1 % sadalīta MB 2 h karsētam paraugam. Atšķirībā no TiO₂ nanošķiedru paraugiem, kas modificēti ar cēlmetāliem, un kuriem fotokatalītiskās aktivitātes līknes atkarībā no laika raksturo eksponenciālas funkcijas,

ar sēru modificēto nanošķiedru fotokatalītisko aktivitātes līknes apraksta lineāras funkcijas.



3.68. att. Ar sēru modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā, atkarībā no karsēšanas ilguma. TiO₂ nanošķiedras karsētas H₂S plūsmā 380 °C temperatūrā 2 h; 4 h un 6 h.

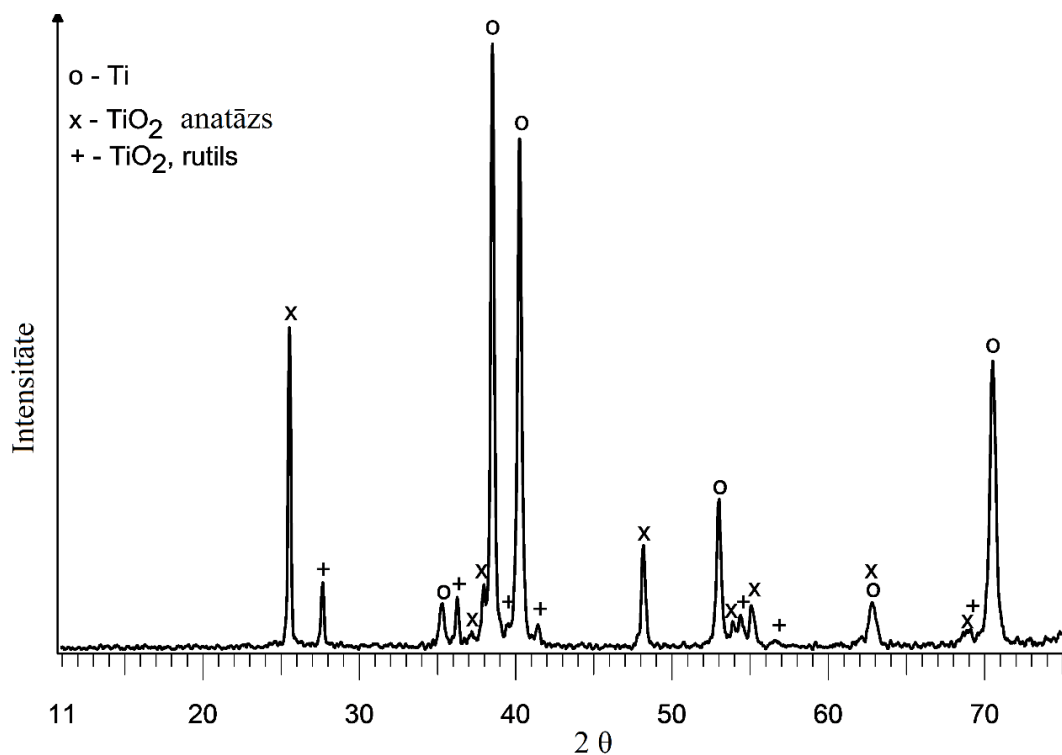
Attēlā 3.68. parādīta ar sēru modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā, atkarībā no karsēšanas laika H₂S plūsmā. Noteikts, ka fotokatalītiskā aktivitāte pieaug palielinoties karsēšanas laikam H₂S gāzes plūsmā, kas skaidrojams sēra satura pieaugumu modificētajos TiO₂ nanošķiedru paraugos. Ar sēru modificēto TiO₂ nanošķiedru paraugi VIS starojumā vienas stundas laikā spēj noārdīt no 9,9 līdz 13,7 % MB.

3.2.5.2. Ar sēru modificēta TiO₂ nanoporu pārklājuma īpašības

TiO₂ nanoporu pārklājuma modificēšanai ar sēru lietoja PEO metodi Na₂S₂O₃·5H₂O saturošā elektrolītā, uz titāna folijas virsmas iegūts porains TiO₂ pārklājums, kas vienlaicīgi modificēts ar sēra nanodaļiņām. Iegūtie rezultāti atkarībā no apstrādes ilgumam apkopoti tabulā 3.19. No tabulā apkopotajiem rezultātiem redzams, ka palielinot PEO procesa ilgumu, palielinās arī sēra saturs paraugā. Tālākiem pētījumiem izvēlēti paraugi, kuros sēra saturs ir tuvs 0,1; 0,5 un 1 %. Šādus rezultātus uzrāda paraugi, kas ar PEO metodi modificēti attiecīgi 1; 4 un 8 minūtes.

3.19. Tabula. Ar sēru modificēta TiO₂ nanoporu pārklājuma īpašības.
 Modificēšana veikta ar PEO metodi Na₂S₂O₃·5H₂O saturošā elektrolītā.

Parauga nosaukums	Laiks, min	Spriegums, V	Sēra saturs, %
TiO ₂ -PEO-S1	1	100	0,09
TiO ₂ -PEO-S2	2	100	0,21
TiO ₂ -PEO-S3	3	100	0,33
TiO ₂ -PEO-S4	4	100	0,48
TiO ₂ -PEO-S5	5	100	0,64
TiO ₂ -PEO-S6	6	100	0,77
TiO ₂ -PEO-S7	7	100	0,89
TiO ₂ -PEO-S8	8	100	1,07

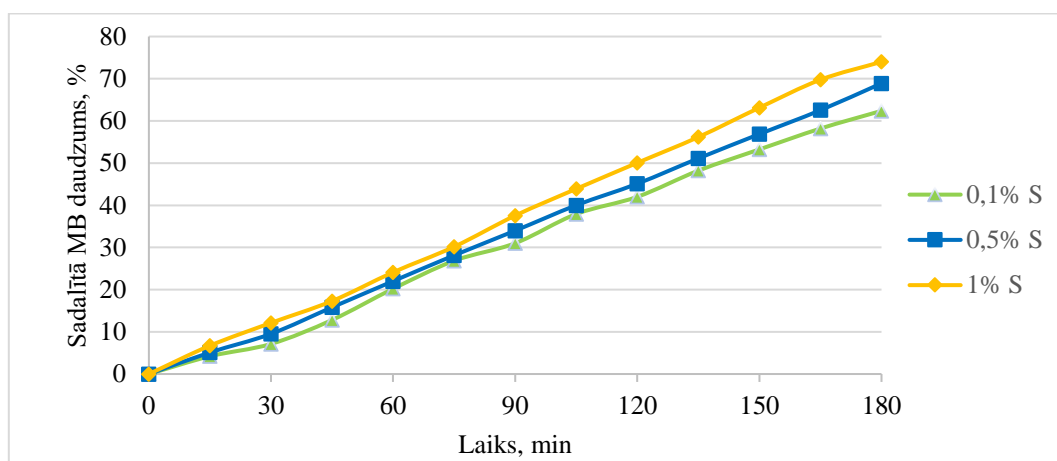


3.69. att. Ar PEO metodi 8 minūšu ilgā apstrādē iegūtu ar sēru modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma uz titāna folijas rentgenstaru difrakcijas spektrs (paraugs TiO₂-PEO-S8). Sēra saturs paraugā 1,07 %.

Apskatot XRD analīzes rezultātus attēlā 3.69, redzams, ka pat ar 1,07 % sēra saturu paraugā, nav novērojami nevienai no sēra fāzēm raksturīgie maksimumi. Lai arī izvēlētais spriegums ir zemāks nekā citu paraugu TiO₂ nanoporu pārklājumu iegūšanai lietotais, rentgenstaru difrakcijas spektrā redzami anatāzam un rutilam raksturīgie

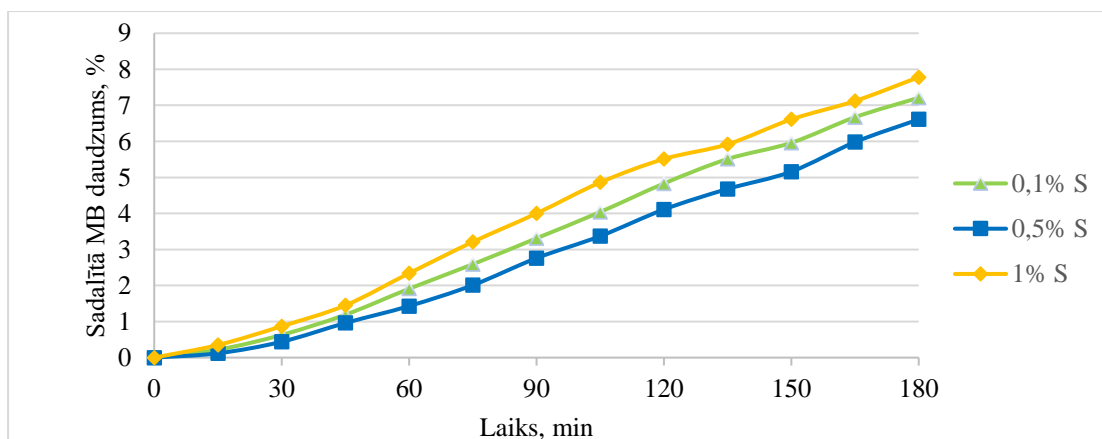
maksimumi. Rutila fāzes rašanās skaidrojama ar to, ka lietojot kā elektrolītu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ šķīdumu, mikro dzirksts izlāde novērojama jau pie daudz zemāka sprieguma nekā par elektrolītu lietojot H_2SO_4 .

Attēlos 3.70. un 3.71. apkopoti rezultāti par ar sēru modificētu TiO_2 nanoporu pārklājumu pārklājumu fotokatalītisko aktivitāti UV un VIS starojumā. Noteikts, ka arī ar PEO metodi modificētajiem sēru saturošajiem TiO_2 nanoporu pārklājumiem piemīt fotokatalītiskās īpašības, turklāt arī šajā gadījumā sadalītā MB daudzums laikā pieaug lineāri. UV starojumā augstāko rezultātu uzrāda paraugs, kura sastāvā ir 1 % sēra (1,07 % pēc XRF analīzes rezultātiem), kas trīs stundu laikā spēj sadalīt līdz pat 74,00 % MB. Zemāko rezultātu uzrāda paraugs ar 0,1 % sēra saturu (0,09 % pēc XRF analīzes rezultātiem), kas spēj sadalīt tikai 62,38 % MB UV starojumā.



3.70. att. Ar sēru modificētu TiO_2 nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

VIS starojumā, augstāko rezultātu uzrāda paraugs ar sēra saturu 1 %, bet zemāko rezultātu uzrāda paraugs ar 0,5 % sadalot attiecīgi 7,78 un 6,61 % MB šķīduma 3 stundās. Salīdzinot paraugus ar 0,1 un 0,5 % sēra saturu, noteikts, ka fotokatalītiskā aktivitāte ir augstāka paraugam ar 0,1 % sēra, kas skaidrojams ar to, ka TiO_2 slānis šajā gadījumā ir daudz plānāks un sēra daļiņas TiO_2 slānī atrodas tuvāk tā virsmai un lielāka daļa no tām spēj iesaistīties fotokatalīzes procesā.



3.71. att. Ar sēru modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

Ar sēru modificēto TiO₂ nanoporu pārklājumu fotokatalītiskā aktivitāte ir zemāka, kā tādas pat struktūras TiO₂, kas modificēti, piemēram, ar cēlmetāliem. Viens no iemesliem ir tāds, ka sērs, paraugus modificējot ar PEO metodi, ir iekombinēts visā TiO₂ pārklājuma tilpumā, bet cēlmetālu gadījumā modifikatoru daļiņas ir fiksētas uz katalizatora virsmas.

3.2.6. Ar Eu₂O₃ modificētu TiO₂ nanostruktūru īpašības

Paraugu modificēšanai ar Eu₂O₃ lieto trīs dažādas metodes. Iegūtie rezultāti apkopoti nodaļās 3.2.6.1. un 3.2.6.2.

3.2.6.1. Ar Eu₂O₃ modificētu TiO₂ nanošķiedru pārklājuma īpašības

Lietojot ķīmiskās izgulsnēšanas metodi, Eu₂O₃ nanodaļiņas izgulsnēja uz TiO₂ nanošķiedrām no Eu(NO₃)₃ ar koncentrāciju 2 mg/mL, ko ieguva šķīdinot noteiktu daudzumu Eu₂O₃ atšķaidītā slāpekļskābē. Izgulsnēšanai lietoja formaldehīda šķīdumu. Iegūto ar Eu₂O₃ modificēto TiO₂ nanošķiedru fotokatalizatoru īpašības apkopotas tabulā 3.20.

3.20. Tabula. Ar Eu₂O₃ modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugu īpašības.

Modificēti fotokatalizatori iegūti kā reducētāju lietojot formaldehīda šķīdumu.

Parauga nosaukums	Modifikatora sasturs, %	Īpatnējā virsma, m ² /g
TiO ₂ -NŠ-0,1%-Eu ₂ O ₃	0,09	66,4
TiO ₂ -NŠ-0,5%-Eu ₂ O ₃	0,52	62,2
TiO ₂ -NŠ-1%-Eu ₂ O ₃	1,03	58,7

Noteikts, ka modifikatora saturs paraugā ir ļoti tuvs tā plānotajām koncentrācijām. Īpatnējā virsma ir robežās no 58,7 līdz 66,4 m²/g, kas ir zemāka, kā lietojot citus modifikatorus.

3.2.6.2. Ar Eu₂O₃ modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma īpašības

Lai modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumu, PEO procesu veica Eu(NO₃)₃ elektrolītā ar koncentrāciju 2 mg/mL. Spriegumu izvēlējās robežās no 150 līdz 500 V ar soli 50 V, eksperimenta ilgums 5 minūtes, viena impulsa ilgums 5·10⁻⁴ sekundes. Iegūto paraugu īpašības apkopotas tabulā 3.21.

3.21. Tabula. Ar Eu₂O₃ modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumu īpašības.

Modificēti fotokatalizatori iegūti ar PEO metodi.

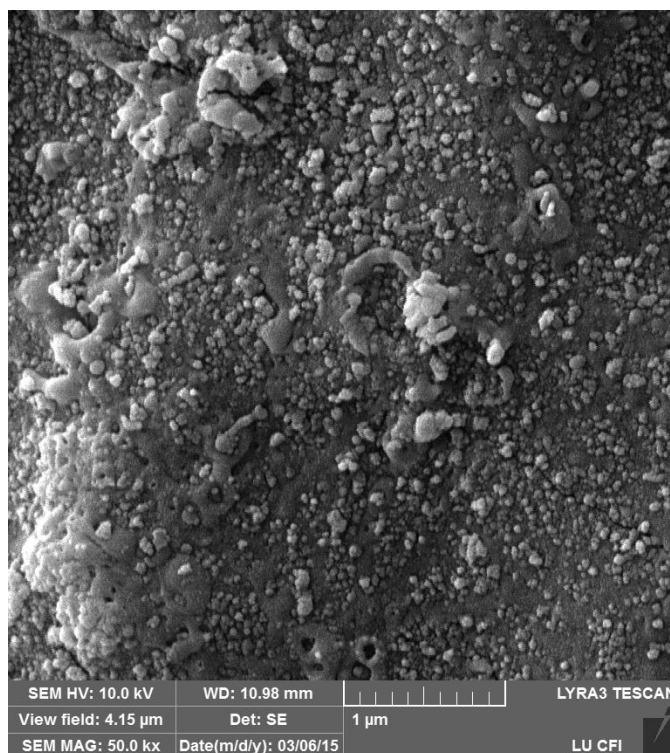
Parauga nosaukums	Spriegums, V	Laiks, min	Strāvu pievada impulsu veidā	Virsmas morfoloģijā novērojamas poras	Virsmas defekti	Eu saturs, %
TiO ₂ -PEO- Eu ₂ O ₃ - 1	150	5	Nē	Nav	Ir	1,38
TiO ₂ -PEO- Eu ₂ O ₃ - 2	200	5	Nē	Ir	Ir	1,42
TiO ₂ -PEO- Eu ₂ O ₃ - 3	100	5	Jā	Ir	Ir	0,73
TiO ₂ -PEO- Eu ₂ O ₃ - 4	150	5	Jā	Ir	Nav	0,86
TiO ₂ -PEO- Eu ₂ O ₃ - 5	200	5	Jā	Ir	Nav	0,97
TiO ₂ -PEO- Eu ₂ O ₃ - 6	300	5	Jā	Ir	Nav	1,21
TiO ₂ -PEO- Eu ₂ O ₃ - 7	400	5	Jā	Nav	Ir	0,54
TiO ₂ -PEO- Eu ₂ O ₃ - 8	500	5	Jā	Nav	Ir	0,27

Noteikts, ka lietojot vienpolāru strāvas avotu, nanoporu TiO₂ oksīda slānis veidojas ar defektiem – uz tā virsmas redzami Eu₂O₃ kristāli, bet nanoporu pārklājums nav homogēns un poras ir aizpildītas ar Eu₂O₃ kristāliem. Attēlā 3.72. demonstrēta ar Eu₂O₃ modificēta TiO₂ nanoporu pārklājuma virsmas defektu morfoloģija.

Izmantojot bipolāru strāvas avotu ar 200V spriegumu, ieguva paraugu, kura virsmu klāj porains TiO₂ nanoporu pārklājums bez defektiem un modifikatora saturs ir 0,97%. Pārējo paraugu uzrādītās īpašības neatbilst izvirzītajām katatlizatora īpašību prasībām – virsmu homogēni klāj poras, pārklājums ir bez defektiem un modifikatora koncentrācija ir tuvu 0,1%; 0,5% vai 1%.

Trešajā metodē, lai modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumu, vispirms uz titāna virsmas katodiski uznesa Eu(OH)₃ slānīti. Kā elektrolītu lietoja Eu(NO₃)₃. Tad veica PEO procesu 2 mg/mL KOH šķīdumā, kam pievienoti pēc tilpuma 10 % glicerīna, strāvu pievadot impulsu veidā, ar viena impulsa ilgumu 5·10⁻⁴ sekundes.

Izvēloties dažādu $\text{Eu}(\text{OH})_3$ uznešanas laiku, iegūti paraugi ar 0,11%, 0,56% un 0,95% Eu_2O_3 saturu. Tabulā 3.22. apkopota informācija par ar Eu_2O_3 modificēta TiO_2 nanoporu pārklājuma paraugu iegūšanu un modifikatora saturu tajos.

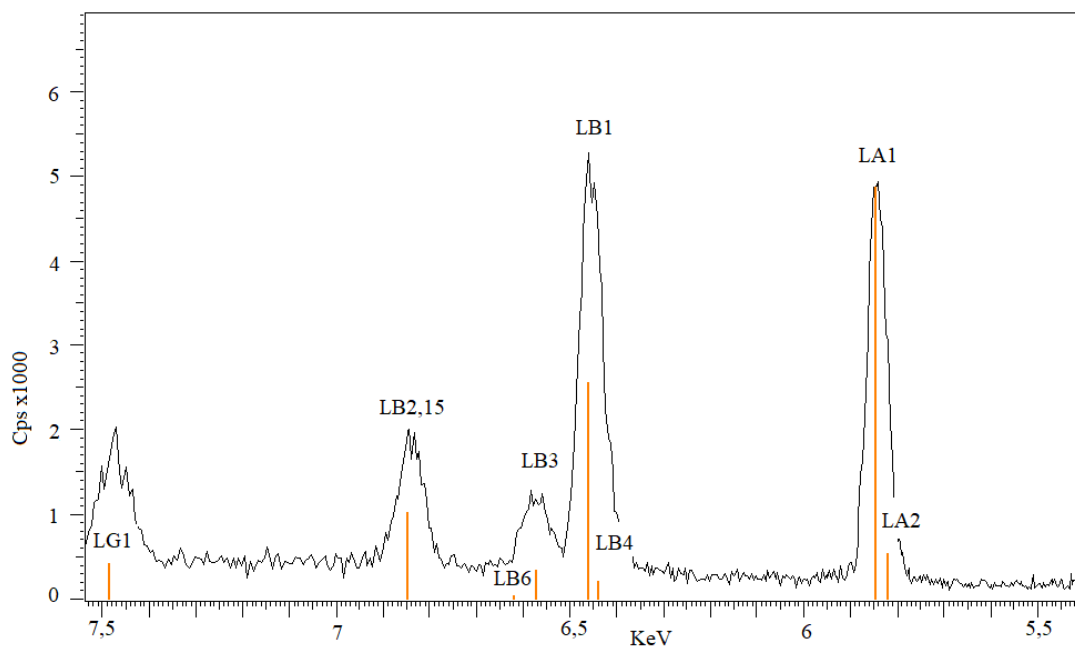


3.72. att. Defektīva, ar Eu_2O_3 modificēta TiO_2 nanoporu pārklājuma SEM mikrofotogrāfija.

3.22. Tabula. Ar Eu_2O_3 modificētu TiO_2 nanoporu pārklājumu īpašības.

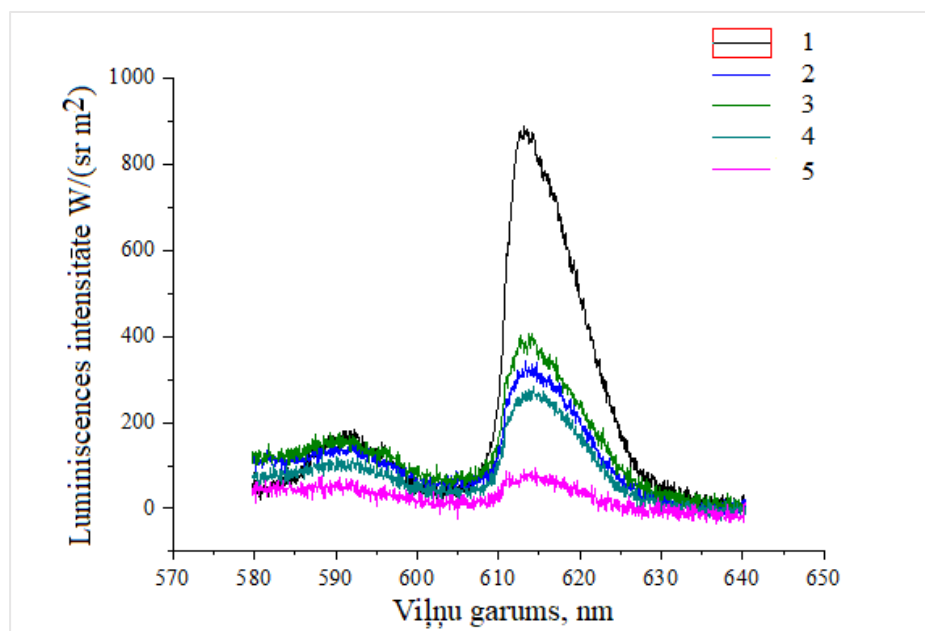
Parauga nosaukums	$\text{Eu}(\text{OH})_3$ uznešanas laiks, min	Eu_2O_3 saturs, %
TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-5	5	0,11
TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-10	10	0,27
TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-15	15	0,37
TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-20	20	0,56
TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-25	25	0,78
TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-30	30	0,95

Veicot XRD analīzi, noteikts, ka nevienā no paraugiem nav redzami Eu_2O_3 raksturīgie maksimumi, kas izskaidrojams ar mazajiem kristalītu izmēriem un relatīvi nelielo šī savienojuma daudzumu paraugā. Eu_2O_3 daudzumu paraugos kvantitatīvi noteica lietojot XRF analīzi. Attēlā 3.73. demonstrēta ar 0,1 % Eu_2O_3 modificēta TiO_2 nanošķiedru rentgenstartu fluorescentās analīzes spektra daļa ar Eu raksturīgajiem maksimumiem. Datorprogrammā izvēloties noteiktus aprēķina režīma parametrus, no noteiktās Eu satura vērtības aprēķināts Eu_2O_3 saturs paraugos.



3.73. att. Ar 0,1 % Eu_2O_3 modificēta TiO_2 nanošķiedru rentgenstaru fluorescentās analīzes spektra daļa ar Eu raksturīgajiem maksimumiem.

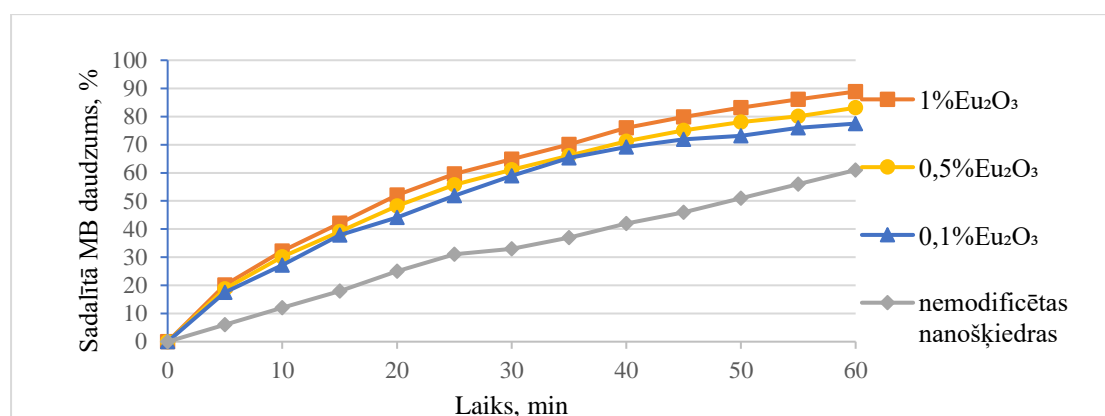
Iegūtajiem paraugiem veikti arī luminiscences mērījumi, tos ierosinot ar UV lāzeri. Iegūtie rezultāti apkopoti attēlā 3.74. Noteikts, ka visiem ar Eu_2O_3 modificētajiem paraugiem piemīt luminiscētās īpašības un tiem raksturīgi luminiscences spektra maksimumi pie 592 nm un 613 nm, kas atbilst oranžai un sarkanai gaismai. Augstāko luminiscences intensitāti uzrāda ar 1% Eu_2O_3 modificētu



3.74. att. Ar Eu_2O_3 modificētu TiO_2 nanostruktūru luminiscences īpašību pētījumu rezultāti: 1) TiO_2 -NŠ-1%- Eu_2O_3 ; 2) TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-5; 3) TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-20; 4) TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-30; 5) TiO_2 -PEO- Eu_2O_3 -5.

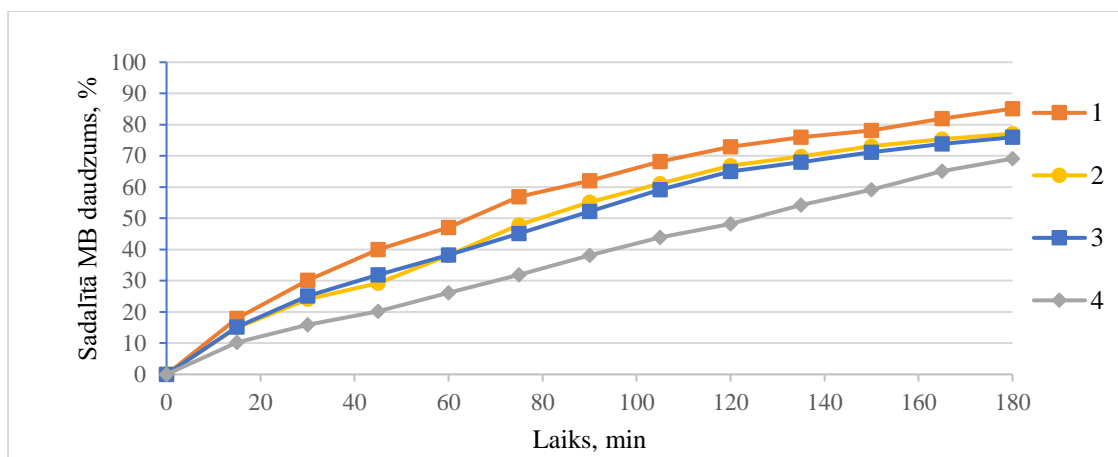
TiO₂ nanošķiedru paraugs TiO₂-NŠ-1%-Eu₂O₃. Savstarpēji ļoti līdzīgus rezultātus uzrāda paraugi TiO₂- Eu₂O₃-KAT-PEO-5; TiO₂- Eu₂O₃-KAT-PEO-20; TiO₂- Eu₂O₃-KAT-PEO-30, kuru sastāvā ir attiecīgi 0,11%; 0,56% un 0,95% Eu₂O₃. Ievērojami mazāku luminiscences intensitāti uzrāda paraugs TiO₂-PEO- Eu₂O₃-5, kas iegūts veicot PEO procesu Eu(NO₃)₃ šķīdumā. Tas izskaidrojams ar to, ka Eu₂O₃ šajā paraugā veido daļiņas ar mazāku kristalītu izmēru un liela daļa no tām ir koncentrēta parauga tilpumā nevis uz parauga virsmas.

Ar Eu₂O₃ modificēto paraugu fotokatalītisko īpašību pētījumu rezultāti apkopoti attēlos 3.75. – 3.78. Noteikts, ka UV starojumā augstāko fotokatalītisko aktivitāti uzrāda TiO₂ nanošķiedru paraugs ar 1% Eu₂O₃ saturu, sadalot 88,89% MB stundas laikā. Nedaudz zemākus rezultātus uzrāda nanošķiedru paraugi ar 0,5 un 0,1% plānoto modifikatora saturu. Jāatzīmē, ka pēc 35 minūšu ilga eksperimenta rezultātu starpība ir mazāka par 5%, kas parāda, ka Eu₂O₃ koncentrācijai ir salīdzinoši neliela ietekme uz fotokatalītisko īpašību uzlabošanu paraugiem, kurus lieto UV starojumā.



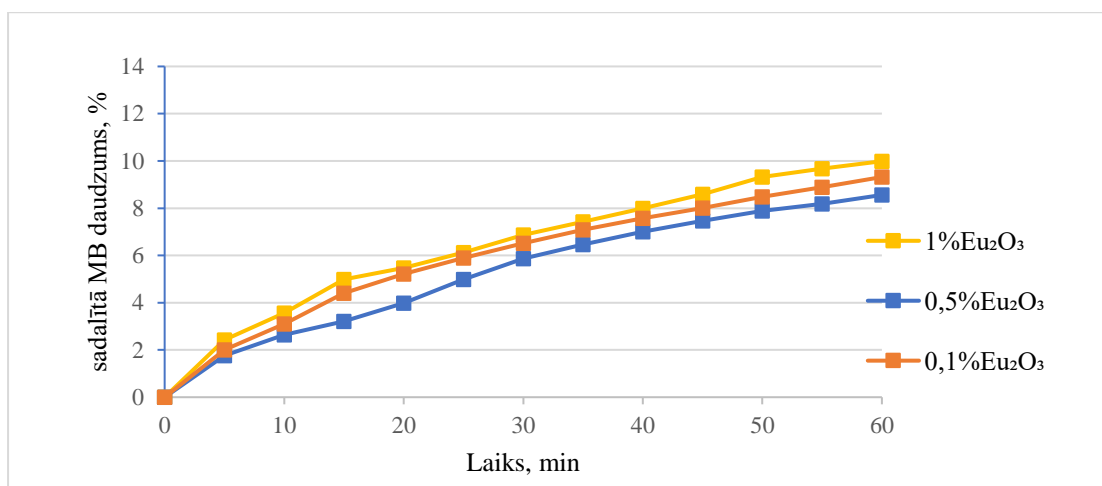
3.75. att. Ar Eu₂O₃ modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

Salīdzinot ar abām metodēm iegūto ar Eu₂O₃ modificēto TiO₂ nanoporu pārklājumu fotokatalītisko īpašību pētījumu rezultātus, secināts, ka, paraugs, kas iegūts veicot PEO procesu Eu(NO₃)₃ šķīdumā un kurā Eu₂O₃ koncentrācija ir tuvu 1%, uzrāda ievērojami zemāku rezultātu, kā paraugs ar līdzīgu Eu₂O₃ koncentrāciju, kas iegūts vispirms katodiski uznesot Eu(OH)₃ pārklājumu un tad veicot PEO procesu. Minētie paraugi 3 stundu laikā spēj noārdīt attiecīgi 69,12% un 85,12% MB. Ļoti līdzīgus rezultātus uzrāda modificētie nanoporu paraugi ar plānoto modifikatora daudzumu 0,1 un 0,5%, tātad iespējams samazināt katalizatora izmaksas un sasniegt praktiski tādu pašu rezultātu.



3.76. att. Ar Eu_2O_3 modificētu TiO_2 nanoporu pārklājumu fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā: 1) TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-30; 2) TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-5; 3) TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-20; 4) TiO_2 -PEO- Eu_2O_3 -5.

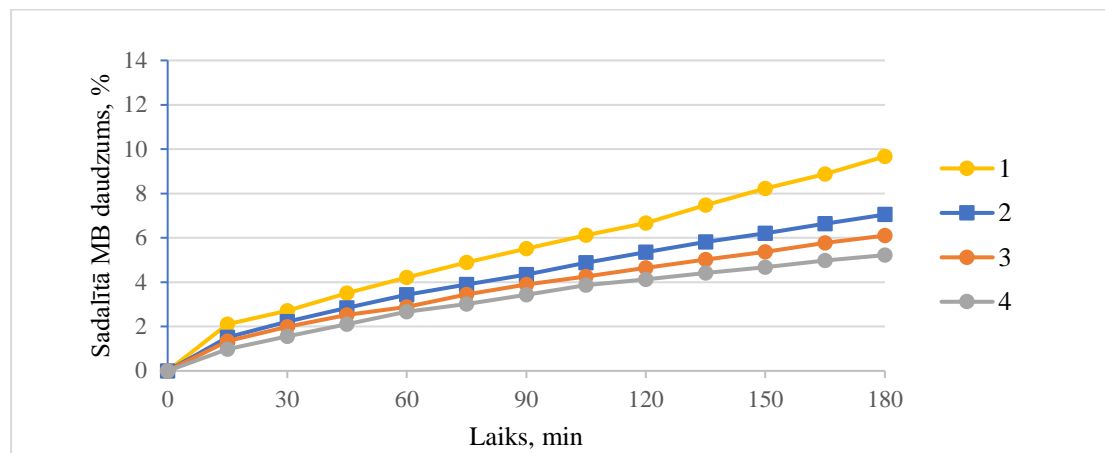
Izvērtējot VIS starojumā veikto fotokatalītisko pētījumu rezultātus, noteikts, ka augstāko rezultātu uzrāda TiO_2 nanošķiedru paraugs ar 1% Eu_2O_3 saturu. Līdzīgu rezultātu uzrāda paraugs ar 0,1% Eu_2O_3 saturu. Minētie paraugi VIS starojumā stundas laikā spēj noārdīt attiecīgi 9,99 un 9,32% MB. Tikai par 0,76% zemāku rezultātu uzrāda TiO_2 nanošķiedru paraugs ar 0,5% Eu_2O_3 saturu. Tātad arī šajā gadījumā ekonomiski izdevīgāk ir izmantot paraugu ar mazā zemāku Eu_2O_3 saturu tajā, jo modifikatora koncentrācijas ietekme uz fotokatalītisko aktivitāti ir zema.



3.77. att. Ar Eu_2O_3 modificētu TiO_2 nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

Redzamās gaismas starojumā ar Eu_2O_3 modificētie TiO_2 nanoporu pārklājumu paraugi spēj sadalīt līdz 9,67% MB 3 stundu laikā. Arī šajā gadījumā paraugs ar 0,1% Eu_2O_3 uzrāda augstāku rezultātu, kā paraugs ar plānoto 0,5% Eu_2O_3 saturu. Zemāko

rezultātu, tāpat kā lietojot UV starojumu, uzrāda paraugs ar 1% Eu_2O_3 plānoto saturu, sadalot tikai 5,22% MB trīs stundu laikā.



3.78. att. Ar Eu_2O_3 modificētu TiO_2 nanoporu pārklājumu fotokatalītiskā aktivitātē VIS starojumā: 1) TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-30; 2) TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-5; 3) TiO_2 - Eu_2O_3 -KAT-PEO-20; 4) TiO_2 -PEO- Eu_2O_3 -5.

3.2.7. Ar WO_3 modificētu TiO_2 nanocaurulīšu īpašības

TiO_2 nanocaurulīšu modificēšanai ar WO_3 lietoja 2 metodes.

- 1) Titāna plāksnīti pirms anodēšanas ieberzēja ar W pulveri.
- 2) Titāna plāksnītes anodēšanu veica 2 posmos. Pirmajā posmā ieguva TiO_2 nanocaurulītes, otrajā posmā turpinot anodēšanu peroksivolframskābi saturošā elektrolītā, ieguva ar WO_3 modificētas TiO_2 nanocaurulītes.

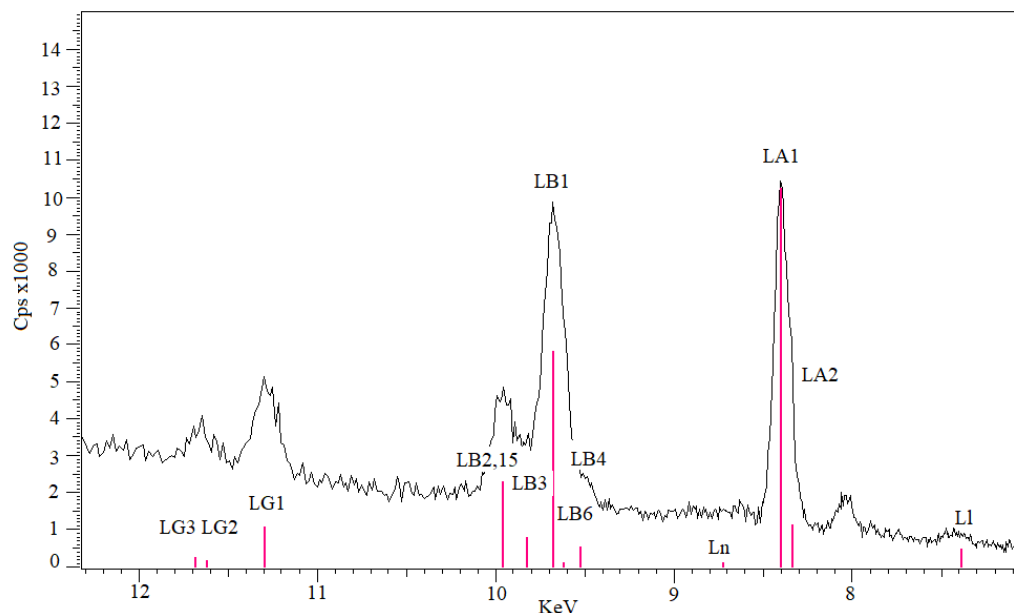
Ar abām metodēm iegūto paraugu īpašības apkopotas tabulā 3.23.

3.23. Tabula. Ar WO_3 modificētu TiO_2 nanocaurulīšu pārklājumu iegūšanai lietotās izejvielas un noteiktais modifikatora saturs paraugos.

Parauga nosaukums	Peroksivolframskābi saturošā elektrolīta pagatavošanai lietotā W masa, g	Paraugs pirms anodēšanas ierīvēts ar W pulveri	WO_3 saturs, %
TiO_2 -AN-W-ierīvēts	-	jā	0,33
TiO_2 -AN- 0,1% WO_3	0,6	nē	0,10
TiO_2 -AN-0,5% WO_3	3,0	nē	0,45
TiO_2 -AN-1% WO_3	6,0	nē	0,95

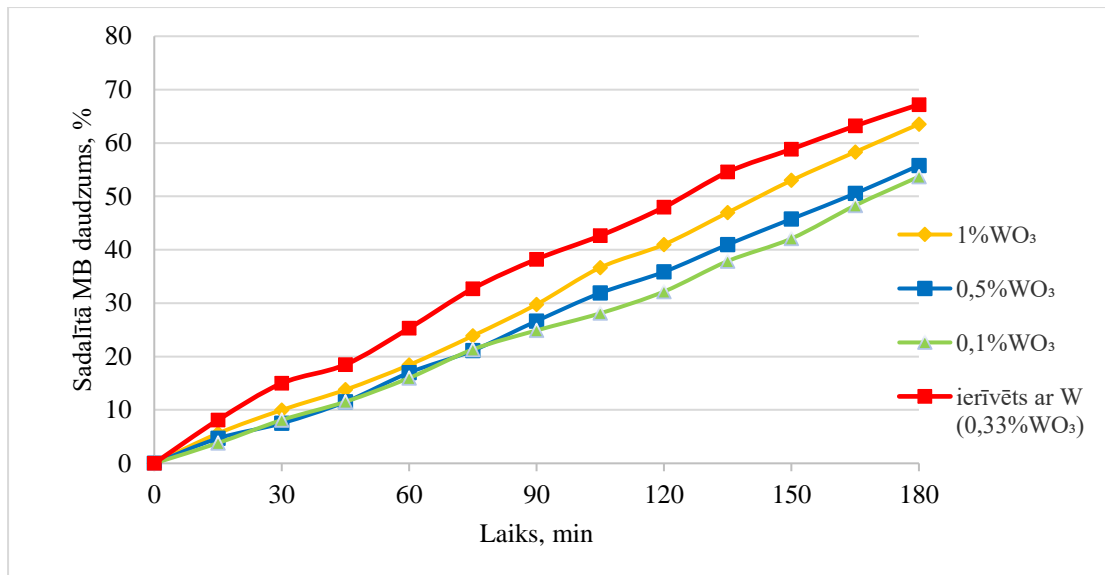
Apskatot XRF spektra daļu paraugam TiO_2 -AN-0,1% WO_3 attēlā 3.79., redzami W raksturīgie intensitātes maksimumi, kas ļauj identificēt W klātbūtni paraugā un

noteikt WO_3 daudzumu. Noteikts, ka papildus anodējot TiO_2 nanocaurulīšu pārklājumu peroksivolframskābē, iegūtie paraugi satur 0,1 līdz 0,95 % WO_3 , bet ieberzējot titānu ar W pulveri un veicot anodēšanu, nanocaurulīšu pārklājuma sastāvā ir 0,33 % WO_3 . Rentgenstaru difrakcijas analīze paraugiem, kuru sastāvā ir neliels daudzums WO_3 nanodaļiņu, WO_3 raksturīgos maksimumus neuzrāda.

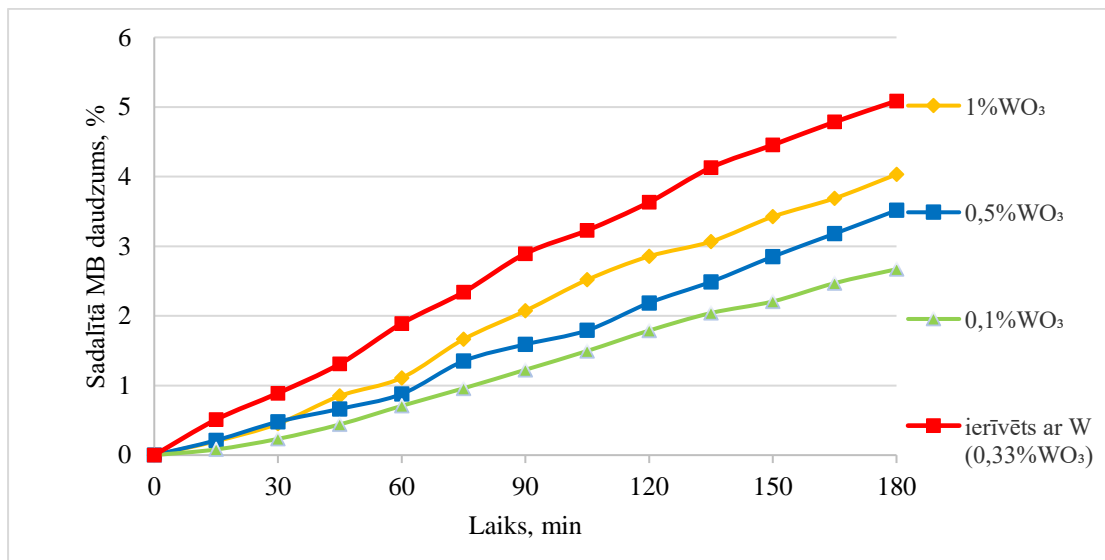


3.79. att. Ar WO_3 modificēta TiO_2 nanošķiedru rentgenstartu fluorescentās analīzes spektra daļa ar W raksturīgajiem maksimumiem.

Pārbaudot iegūto fotokatalizatoru aktivitāti, noteikts, ka to aktivitāte ir zemāka, salīdzinot ar paraugiem, kas modificēti ar cēlmetāliem. Iegūtie rezultāti UV un VIS starojumā apkopoti attēlos 3.80 un 3.81. Augstākā aktivitāte ir paraugam, kas iegūts ieberzējot Ti foliju pirms anodēšanas ar W pulveri. Šis fotokatalizators 3 h laikā spēj sadalīt 67,20 % MB UV starojuma ietekmē. No paraugiem, kuri modificēti ar WO_3 , veicot atkārtotu anodēšanu peroksivolframskābes elektrolītā, augstāko fotokatalītisko aktivitāti uzrāda paraugs ar 1% WO_3 saturu. Ar šo metodi iegūtajiem paraugiem samazinoties WO_3 saturam paraugā, samazinās arī tā fotokatalītiskā aktivitāte. Noteikts, ka paraugi ar 0,1 un 0,5 % WO_3 saturu uzrāda par līdz 5,3 % zemāku fotokatalītisko aktivitāti, kā nemicēti TiO_2 nanocaurulīšu pārklājuma paraugs.



3.80. att. Ar WO₃ modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.



3.81. att. Ar WO₃ modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma fotokatalītiskā aktivitāte VIS starojumā.

Redzamās gaismas starojumā, fotokatalītiskā aktivitāte paraugiem, kas modificēti ar WO₃ ir zema. Paraugi, pēc to fotokatalītiskās aktivitātes, sarindojami tādā pat secībā, kā UV satrojuma gadījumā. Aktīvākais no paraugiem, spēj sadalīt tikai 5,08% MB 3 h, bet paraugs ar 0,1 % WO₃ saturu, spēj sadalīt tikai 2,67 % MB 3 h. Gan UV, gan VIS satrojumā ar WO₃ modificētu TiO₂ nanocaurulišu paraugu sadalītais MB daudzums procentos laikā pieaug lineāri.

3.3. Modificēto TiO₂ fotokatalizatoru aktivitātes pētījumu kopsavilkums

Nodaļās 3.3.1. – 3.3.5. apkopoti iegūto fotokatalizatoru aktivitātes pētījumu rezultāti. Noteikts, ka visi iegūtie paraugi uzrāda fotokatalītiskās īpašības, bet atšķiras to aktivitāte. Noteikts, ka atkarībā no nanostruktūras veida, ar vienādu modifikātoru saturu modificētu paraugu sadalītā MB daudzums pieaug sekojošā secībā: nanoporu pārklājums < nanocaurulīšu pārklājums < nanošķiedru pulveris. Turklāt, gan UV, gan VIS starojumā 0,1 g TiO₂ nanošķiedru paraugs vienā stundā spēj noārdīt tādu pašu daudzumu, kā līdzīgi modificēti TiO₂ nanocaurulīšu pārklājuma vai TiO₂ nanoporu pārklājumu paraugi ar virsmas laukumu 1 cm² trīs stundās. Jau analizējot pieejamos literatūras datus, secināts, ka ir problemātiski salīdzināt MB sadalīšanas mērījumos iegūtos rezultātus ar literatūras datiem, jo, lai arī literatūrā pieejami ļoti daudz pētījumi par šo tēmu, praktiski visos gadījumos vai nu atšķiras katalizatora daudzums, modifikatora daudzums vai daļiņu izmēri, vai arī mērījumu apstākļi (lampas jauda un tips). Praktiski visi literatūrā atrodamo pētījumu rezultāti tiecās uz 100% sadalītā MB vai citas organiskas krāsvielas daudzumu, tomēr ievērojami variē laiks, kādā šo rezultātu sasniedz.

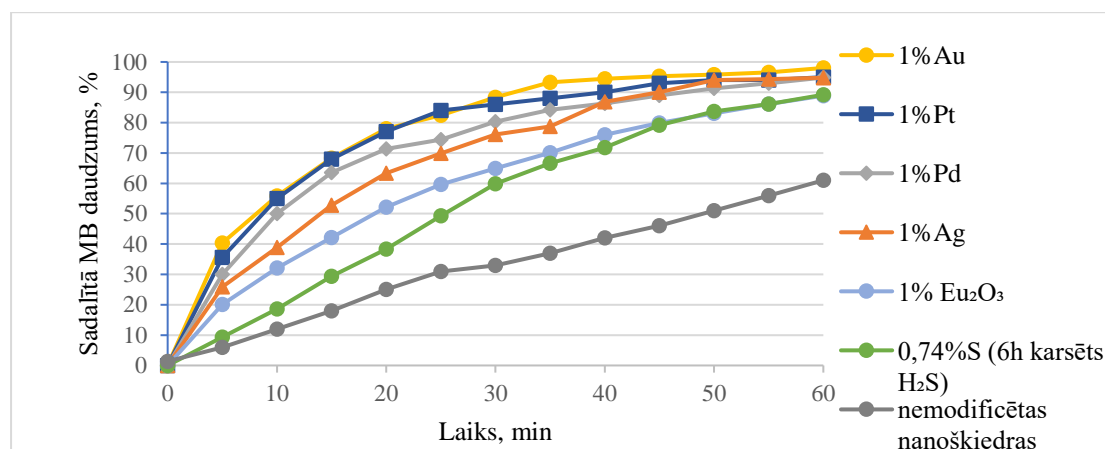
3.3.1. Modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskās aktivitātes rezultātu kopsavilkums

Tabulā 3.24. apkopoti dažādi modificētu TiO₂ nanošķiedru un izejvielu īpašības. Redzams, ka salīdzinot ar izejvielu, iegūto nanošķiedru īpatnējā virsma ir ievērojami pieaugusi un ir robežās 58,7 – 83,7 m²/g, bet modifikātoru kristalītu izmēri robežās 10 – 30 nm. Lai arī pieaugot modifikātoru saturam paraugā, samazinās tā īpatnējā virsma, vairumā gadījumu paraugi ar modifikātoru saturu 1% uzrāda augstāko rezultātu. Tas ļauj secināt, ka nelielas īpatnējās virsmas izmaiņas ietekmē mazāk fotokatalizatora aktivitāti, kā modifikātoru koncentrācijas izmaiņas. Vairumā gadījumu arī modifikātoru daļiņu vidējie kristalītu izmēri pieaug, pieaugot modifikātoru saturam paraugā, kas ļauj secināt, ka arī šajā gadījumā tieši modifikātoru saturs fotokatalizatorā vairāk ietekmē tā fotokatalītisko aktivitāti.

3.24. Tabula. Modificētu TiO₂ nanošķiedru īpašību kopsavilkums.

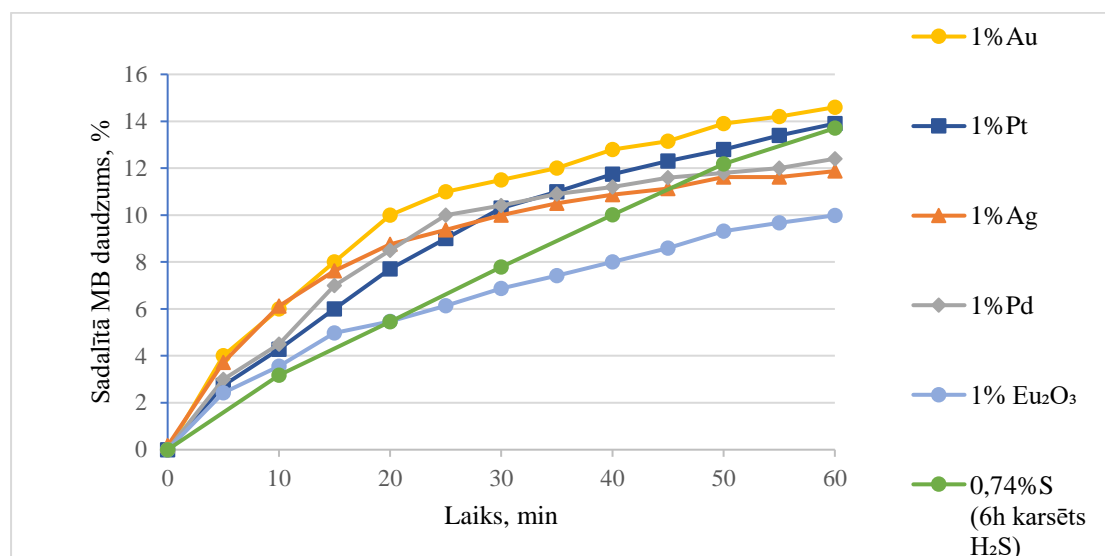
Paraugs	Modifikatora saturs [%] (XRF)	Īpatnējā virsma [m ² /g] (BET)	Modifikatora kristalītu izmērsi, nm
TiO ₂ -NŠ-1%-Au-ĶR	0,95	73,1	10 – 15
TiO ₂ - NŠ-1%-Pt-ĶR	1,10	75,2	10 – 15
TiO ₂ - NŠ-1%-Pd-ĶR	1,10	74,1	25 – 30
TiO ₂ - NŠ-1%-Ag-ĶR	1,12	74,7	15
TiO ₂ -NŠ-6h-H ₂ S	0,74	78,8	Netika noteikts
TiO ₂ -NŠ-1%-Eu ₂ O ₃	1,03	58,7	Netika noteikts
TiO ₂ nanošķiedras	-	158,5	-
TiO ₂ nanošķiedras pēc karsēšanas 500° C 2h	-	85,4	-
TiO ₂ anatāza nanopulversis (Sigma Aldrich)	-	43,5	-

Attēlos 3.82. – 3.87. apkopoti dažādi modificētu TiO₂ fotokatalizatoru īpašību pētījumu rezultāti UV un VIS starojumos atkarībā no TiO₂ nanostruktūras. Redzams, ka lietojot kā modifikātorus cēlmetālus, UV starojumā uzrādītie fotokatalītiskās aktivitātes rezultāti ir ļoti līdzīgi, bet VIS starojumā novērojama lielāka rezultātu izkliede.



3.82. att. Modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

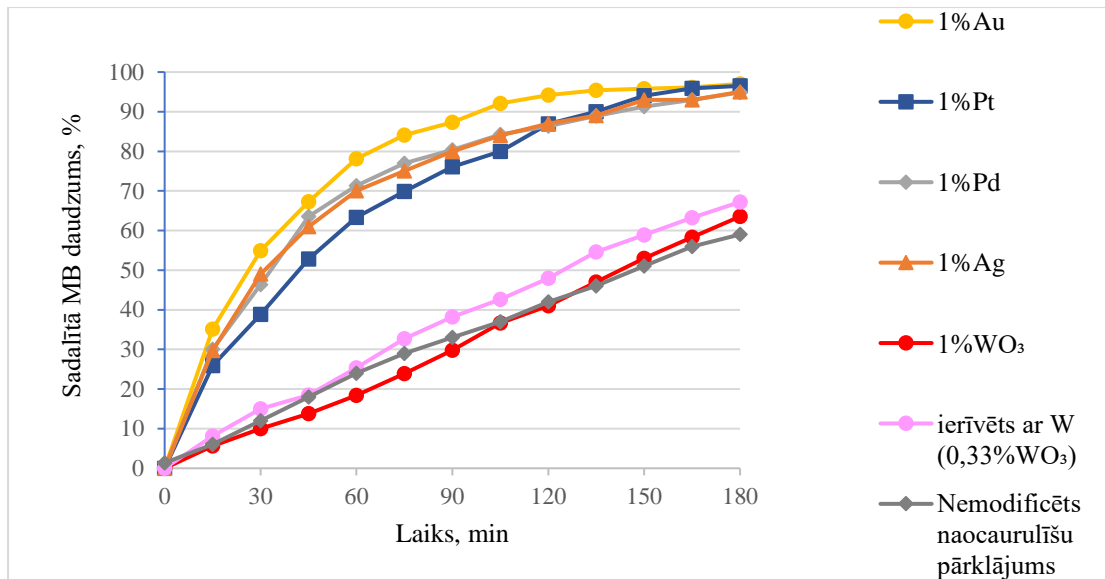
Apskatot dažādi modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītisko pētījumu rezultātus attēlā 3.82, redzams, ka visi modificētie paraugi, uzrāda par vismaz 28% augstāku rezultātu, kā nemodificēts TiO₂ nanošķiedru paraugs. Uzrādītie rezultāti ir 89,20 – 98,03 % sadalīta MB vienas stundas laikā. Novērots, ka UV starojumā nemetāli modifikatori uzrāda zemāku fotokatalītisko aktivitāti, kā cēlmetālu modifikatori, bet VIS starojumā izceļas ar sēru modificētais paraugs, kas stundas laikā spēj noārdīt 13,70% MB, tikai par 0,9% atpaliekot no augstāko rezultātu uzrādījušā ar 1% Au modificētā TiO₂ nanošķiedru parauga, turklāt sēra saturs paraugā ir tikai 0,77%.



3.83. att. Modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskā aktivitāte redzamās gaismas starojumā.

3.3.2. Modificētu TiO₂ nanocaurulišu pārklājuma fotokatalītiskās aktivitātes rezultātu kopsavilkums

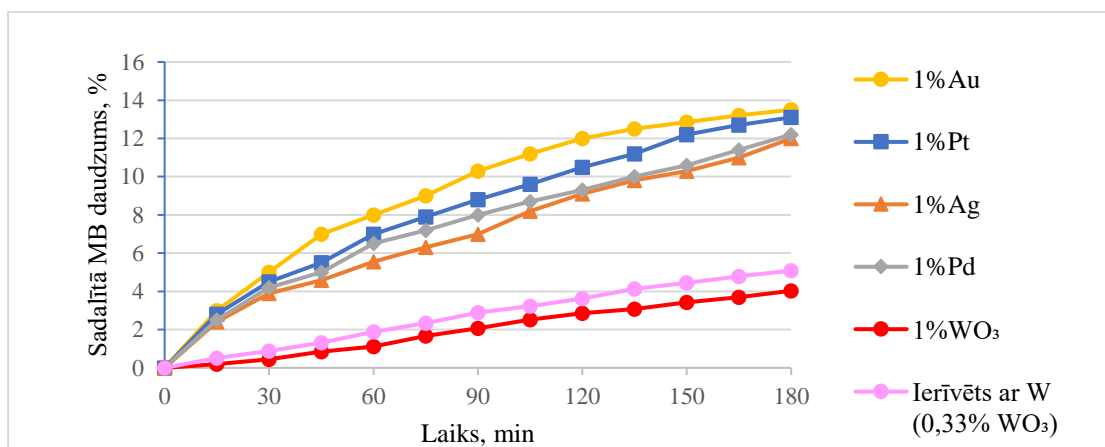
Attēlos 3.84. un 3.85. apkopoti dažādi modificētu TiO₂ nanocaurulišu fotokatalizatoru īpašību pētījumi UV un VIS starojumā. Redzams, ka cēlmetāli ievērojami labāk uzlabo fotokatalizatora īpašības salīdzinājumā ar WO₃ modifikatoru.



3.84. att. Modificētu TiO₂ nanocaurulīšu pārklājumu fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

Lai arī pats WO₃ ir aktīvs fotokatalizators, kombinējot to ar TiO₂ tas fotokatalizatora aktivitāti UV starojumā praktiski neuzlabo. Noteikts, ka lietojot kā modifikatoru WO₃ ar abām metodēm iegūtie paraugi uzrāda zemu fotokatalītisko aktivitāti UV un VIS starojumā. UV starojumā šāda fotokatalizatora aktivitāte ir praktiski vienāda ar nemodificēta TiO₂ nanocaurulīšu parauga aktivitāti.

Noteikts, ka ar cēlmetāliem modificēto TiO₂ nanocaurulīšu pārklājumu fotokatalizatoru aktivitāte UV starojumā ir ļoti līdzīga, tātad lietderīgāk būtu lietot tieši lētāko no modifikatoriem – sudrabu, kas sadala tikai par 2,01% zemāku MB daudzumu 3 h laikā kā ar 1% Au modificētais TiO₂ nanocaurulīšu pārklājuma fotokatalizators.



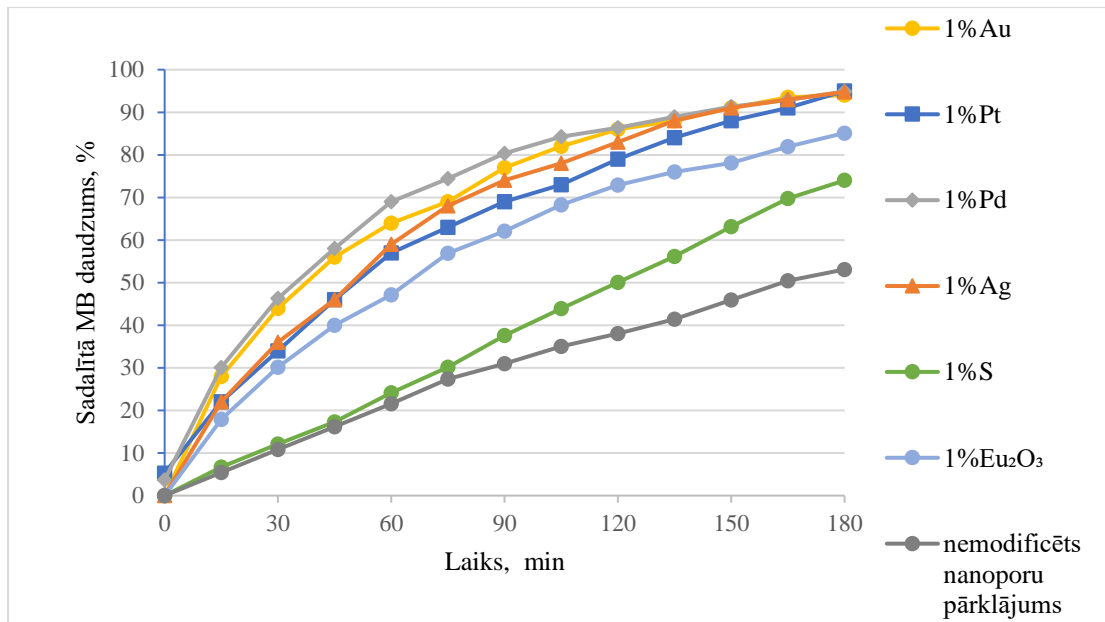
3.85. att. Modificētu TiO₂ nanocaurulīšu pārklājumu fotokatalītiskā aktivitāte VIS gaismas starojumā.

VIS starojumā aktīvākais no paraugiem ir paraugs ar 1% Au saturu 3 stundu laikā sadalot 13,10% MB, bet zemāko rezultātu uzrāda ar 1% WO₃ modificētais paraugs, kas noārda tikai 4,03% MB. Salīdzinot ar 1% Au modificēta TiO₂ nanocaurulīšu pārklājuma fotokatalītisko aktivitāti ar modificēta TiO₂ nanošķiedru paraugu, kas satur 1% Au, secināts, ka to uzrādītie rezultāti atšķiras tikai par 1,50 %, tomēr jāņem vērā, ka modificētais nanocaurulīšu paraugs šādu rezultātu sasniedz 3 reizes ilgākā laika posmā. Redzamās gaismas starojumā ar 1% sudrabu modificētā TiO₂ nanocaurulīšu pārklājuma sadalītā MB daudzums no fotokatalizatora ar 1% Au saturu atšķiras tikai par 1,50%, tātad arī šajā apgaismojumā ekonomiski izdevīgāk rūpnieciski ražot katalizatorus, kuros kā modifikators izvēlēts sudrabs.

Modificētu TiO₂ nanocaurulīšu pārklājuma aktivitāte atkarībā no izvēlēta modifikatora pieaug sekojošā secībā: WO₃<<Ag<Pd<Pt<Au. Tā, ka nanocaurulīšu iegūšanas metode visos gadījumos bija vienāda, tad var secināt, ka modificētu TiO₂ nanocaurulīšu fotokatalizatoru aktivitāti ietekmē tikai modifikatora saturs, ievadīšanas veids un tā daļiņu izmēri. Palielinoties modifikatora saturam paraugā, nedaudz pieaug arī to kristalītu izmēri.

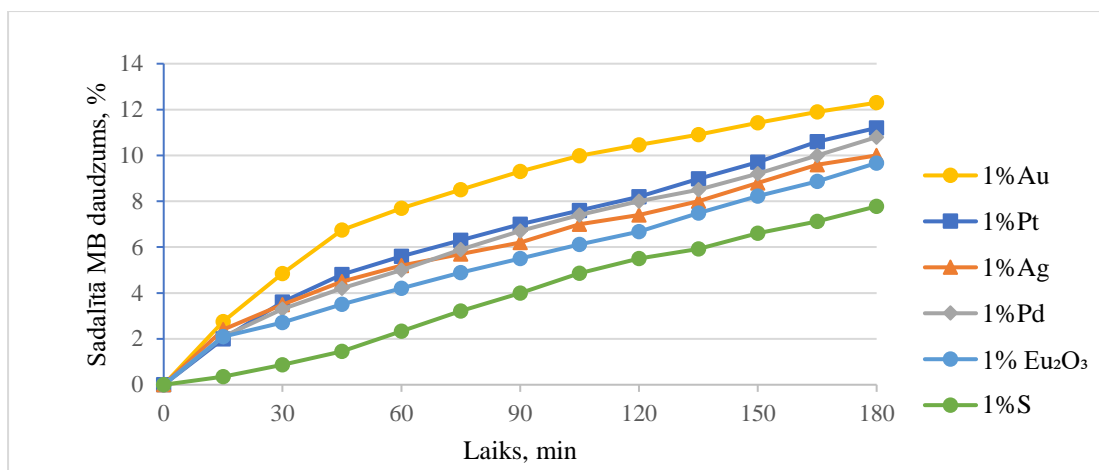
3.3.3. Modificētu TiO₂ nanoporu pārklājuma fotokatalītiskās aktivitātes rezultātu kopsavilkums

Salīdzinot savstarpēji TiO₂ nanoporu paraugus ar 1% modifikatora saturu, secināts, ka UV starojumā tie ir par 20,90 – 45,90% augstāki, kā nemodificētam TiO₂ nanoporu paraugam. Attēlā 3.86. redzams, ka ar cēlmetāliem modificēto paraugu rezultāti ir praktiski vienādi. Tātad šajā gadījumā lietderīgāk izmantot lētāko no tiem – sudrabu, kā modifikatoru, jo sasniegtais rezultāts no tā nemainās.



3.86. att. Modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumu fotokatalītiskā aktivitāte UV starojumā.

Lai arī pirmajās stundā ar 1% S modificētais TiO₂ nanoporu paraugs uzrāda praktiski tādu pašu aktivitāti, kā nemodificēts TiO₂ nanoporu paraugs, tālākā mērījumu gaitā novērots, ka sadalītā MB daudzums strauji pieaug, 3 stundās sasniedzot 74,00% sadalīta MB. Ar 1% Eu₂O₃ modificēts paraugs 3 stundās sadala 85,12% MB UV starojumā un 9,67% VIS starojumā. Augstu rezultātu uzrāda arī ar 1% Ag modificēts TiO₂ nanoporu pārklājuma paraugs, sadalot 94,76% MB 3h. Tā kā sudrabs ir lētāks par zeltu, tad ekonomiski izdevīgāk šajā gadījumā ir izmantot tieši sudrabu, jo ietekme salīdzinājumā ar katalizatoru, kas satur 1% zeltu, aktivitāte ir praktiski tāda pati. VIS starojumā augstāko rezultātu uzrāda ar zelta nanodaļiņām modificēts TiO₂ nanoporu paraugs. Fotokatalizatoru aktivitāte atkarībā no uz TiO₂ nanoporu pārklājuma uznesā modifikatora pieaug sekojošā secībā: S < Eu₂O₃ < Ag < Pd < Pt < Au. Redzamajā gaismā zemāko rezultātu uzrāda ar sēru modificēts paraugs, kas spēj sadalīt tikai 7,78% MB 3 stundu laikā.



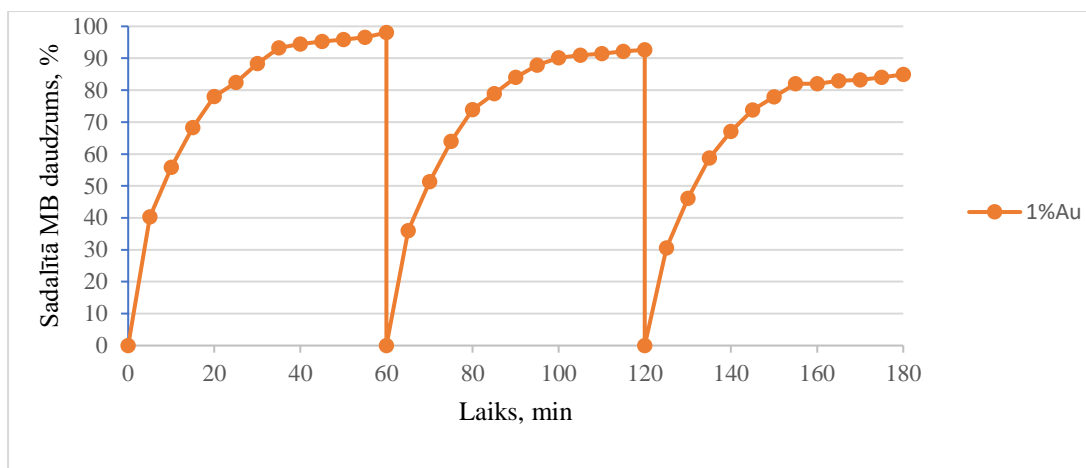
3.87. att. Modificētu TiO₂ nanoporu pārklājumu fotokatalītiskā aktivitāte redzamās gaismas starojumā.

Modificēti TiO₂ nanoporu pārklājumu paraugi uzrāda zemāku fotokatalītisko aktivitāti, kā līdzīgi modificēti TiO₂ nanošķiedru un nanocaurulīšu pārklājumu paraugi, kas skaidrojams ar to, ka šiem paraugiem ir mazāka īpatnējā virsma. Iespējams rutila klātbūtne TiO₂ pārklājumā ļauj uzlabot iegūto fotokatalizatoru fotokatalītisko aktivitāti, līdzīgi, kā standartvielas P25 gadījumā, ko plaši izmanto, kā references materiālu fotokatalīzes pētījumos.

Salīdzinot iegūtos rezultātus ar līdzīgi modificētiem TiO₂ nanocaurulīšu pārklājuma un TiO₂ nanošķiedru paraugiem, secināts, ka augstākos rezultātus uzrāda ar zeltu modificēti paraugi, sadalot 94,86 – 98,03% MB šķīduma. Modificēti nanošķiedru paraugi šādu rezultātu sasniedz 3 reizes īsākā laikā, kā modificētie nanocaurulīšu un nanoporu pārklājumu paraugi. Ar 1% zeltu modificēts TiO₂ nanocaurulīšu paraugs 3 stundās uzrāda tikai par 2,15 % augstāku rezultātu, kā TiO₂ nanoporu pārklājuma paraugs ar līdzīgu zelta saturu.

3.3.4. Fotokatalītisko mērījumu atkārtojamība

Lai fotokatalizatoru efektīvi lietotu praksē, svarīga ir rezultātu atkārtojamība. Noteikts, ka ar 1% Au modificēts TiO₂ nanošķiedru fotokatalizators UV starojumā uzrāda zemāku rezultātu, to lietojot atkārtoti, jo to nav iespējams pilnvērtīgi atdalīt no šķīduma, pēc katra no eksperimenta posmiem. Tādējādi otrajā un trešajā reizē lietotā katalizatora masa nedaudz samazinās un sadalītā MB daudzums sasniedz attiecīgi tikai 92,67% un 84,89%. Attēlā 3.88. apkopoti atkārtotu mērījumu rezultāti, starp cikliem paraugu atdalot no šķīduma ar filtrēšanas metodi, mazgājot katalizatoru ar etilspirtu un žāvējot gaisā 12 h 110 °C.



3.88. att. Ar zeltu modificētu TiO₂ nanošķiedru fotokatalītiskās aktivitātes mērījumu UV starojumā atkārtojamība.

Uz Ti folijas fiksētu modificētu TiO₂ nanostruktūru fotokatalizatoru fotokatalītiskā aktivitāte, lietojot tos atkārtoti, praktiski nemainās. Izmaiņas uzrādītajā rezultātā ir 1 – 4%, ko varētu skaidrot ar mērījumu kļūdu. Tātad uz Ti folijas fiksētus fotokatalizatorus iespējams lietot atkārtoti daudz ilgāk, kā modificētus TiO₂ nanošķiedru pulvera fotokatalizatorus.

3.3.5. Fotokatalītiskas MB sadalīšanas pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes

Tabulās 3.25. un 3.26. apkopotas no eksperimentālajiem rezultātiem aprēķinātās pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes UV un VIS starojumā. Kā bija sagaidāms, UV starojumā pseido-pirmās pakāpes reakcijas konstante k_1 , ir ar augstāku vērtību, kā VIS starojumā. Gan UV, gan VIS starojumā augstākā k_1 konstantes vērtība ir modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugiem. Augstāko rezultātu uzrāda TiO₂ nanošķiedru paraugs ar 1% Au saturu TiO₂-NŠ-1%Au, k_1 vērtībai UV starojumā sasniedzot $1,205 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, bet VIS starojumā $0,136 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Secināts, ka pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstante atkarībā no fotokatalizatora nanostruktūras samazinās sekojošā secībā: TiO₂ nanošķiedru pārklājums > TiO₂ nanocaurulītes > TiO₂ nanoporu pārklājums.

3.25. Tabula. No MB fotokatalītiskas sadalīšanās UV starojumā eksperimentu rezultātiem aprēķinātās dažādi modificētu TiO₂ fotokatalizatoru pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes.

Nr.p.k.	Parauga nosaukums	Pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstante k_1 , *10 ⁻⁵ s ⁻¹
1	TiO ₂ -NŠ-1% Au	1,205
2	TiO ₂ -NŠ-1% Pt	1,082
3	TiO ₂ -NŠ-1% Pd	0,928
4	TiO ₂ -NŠ-1% Ag	0,865
5	TiO ₂ -PEO-0,5% Au	0,316
6	TiO ₂ -PEO-1% Pt	0,285
7	TiO ₂ -PEO-1% Pd	0,349
8	TiO ₂ -PEO-1% Ag	0,304
9	TiO ₂ -AN-1% Au	0,442
10	TiO ₂ -AN-1% Pt	0,335
11	TiO ₂ -AN-1% Pd	0,357
12	TiO ₂ -AN-1% Ag	0,356
13	TiO ₂ -NŠ-H ₂ S-6h	0,520
14	TiO ₂ -PEO-1% S	0,154
15	TiO ₂ -AN-ierīv. W-(WO ₃ 0,33%)	0,153
16	TiO ₂ -AN-1%-WO ₃	0,134
17	TiO ₂ -Eu ₂ O ₃ -KAT-PEO-30	0,238
18	TiO ₂ -NŠ-1%-Eu ₂ O ₃	0,635

Salīdzinot pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes vērtības atkarībā no lietotā modifikatora TiO₂ nanostrukturūru modificēšanai, secināts, ka konstantes vērtība gan UV starojumā, gan VIS starojumā pieaug sekojošā secībā: WO₃<S<Eu₂O₃<Pt<Ag<Pd<Au.

Lai arī WO₃ pats darbojas kā fotokatalizators, iegūtie TiO₂ nanostrukturētie ar WO₃ modificētie fotokatalizātori neuzrāda augstu fotokatalītisko aktivitāti un to pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstante UV starojumā ir praktiski tāda pati, kā fotokatalītiski aktīvāko paraugu aktivitāte VIS starojumā.

3.26. Tabula.

No MB fotokatalītiskas sadalīšanās VIS starojumā eksperimentu rezultātiem aprēķinātās aktīvāko dažādi modificētu TiO₂ fotokatalizatoru pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes.

Nr.p.k.	Parauga nosaukums	Pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstante k_1 , $*10^{-5} s^{-1}$
1	TiO ₂ -NŠ-1% Au	0,136
2	TiO ₂ -NŠ-1% Pt	0,114
3	TiO ₂ -NŠ-1% Pd	0,125
4	TiO ₂ -NŠ-1% Ag	0,128
5	TiO ₂ -PEO-0,5% Au	0,086
6	TiO ₂ -PEO-1% Pt	0,082
7	TiO ₂ -PEO-1% Pd	0,081
8	TiO ₂ -PEO-1% Ag	0,081
9	TiO ₂ -AN-1% Au	0,088
10	TiO ₂ -AN-1% Pt	0,085
11	TiO ₂ -AN-1% Pd	0,084
12	TiO ₂ -AN-1% Ag	0,083
13	TiO ₂ -NŠ-H ₂ S-6h	0,101
14	TiO ₂ -PEO-1% S	0,075
15	TiO ₂ -AN-ierīv. W (WO ₃ 0,33%)	0,073
16	TiO ₂ -AN- -1% WO ₃	0,072
17	TiO ₂ - Eu ₂ O ₃ -KAT-PEO-30	0,079
18	TiO ₂ -NŠ-1%-Eu ₂ O ₃	0,109

Salīdzinot aktīvākā modificēta TiO₂ nanošķiedru parauga - TiO₂-NŠ-1% Au ar 1% Au saturu, reakcijas ātruma konstanti $0,136 * 10^{-5} s^{-1}$ ar Hao *et.al.* noteikto pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstanti $k_1 = 0,087 \text{ min}^{-1}$ TiO₂ nanošķiedru fotokatalizatora, kas modificēts ar 2% Au un kura iegūšanai lietota elektrospininga metodi, redzams, ka tās ievērojami atšķiras, tomēr jāņem vērā ka, literatūras avotā minētajā paraugā zelta saturs ir 2 reizes lielāks, bet īpatnējais virsmas laukums šim paraugam ir tikai 53 m²/g. katalizatora iesvars literatūrā norādīts 10 mg, ko šķīdina 1 mL ūdens un ievada organiskās vielas šķīdumā, bet šajā pētījumā izmantoti 0,1 g katalizatora. Arī organiskā savienojuma iesvars un kopējais tilpums ievērojami atšķiras. Iepriekš minētais autors izmantojis 0,60 μL 4-nitrofenolu ar koncentrāciju $5 * 10^{-3} \text{ M}$, ko

atšķaidījis ar 0,4 mL nātrija borhidrīda, bet šajā pētījumā lieto 100 mL MB šķīdums ar koncentrāciju 7,2 mg/L [116]. Tas vēlreiz apliecina, ka iegūto rezultātu salīdzināšana ar literatūrā pieejamo informāciju nav objektīva.

3.3.6. Iegūto fotokatalizatoru praktiskais pielietojums

Ar zeltu un platīnu modificētu TiO₂ nanošķiedru paraugi uzrāda augstu efektivitāti arī glicerīna oksidēšanā, kas ir galvenais blakusprodukts biodīzeļdegvielas ražošanā. Noteikts, ka TiO₂ nanošķiedru parauga, kas modificēts ar 4,8% platīna, selektivitāte, oksidējot 100% glicerīna par glicerīnskābi, sasniedz 63%, bet oksidējot 95% glicerīna par glicerīnskābi, selektivitāte sasniedz 68% [2]. Savukārt, TiO₂ nanošķiedru katalizators, kas modificēts ar 0,5% zelta nanodaļiņām, uzrāda 76% selektivitāti, oksidējot 100% glicerīna par glicerīnskābi [180].

Izgatavota pilotiekārta uz virsmas fiksētu modificētu TiO₂ fotokatalizatoru īpašību tālākiem pētījumiem, ar pielietojumu ūdeņraža iegūšanā un gāzveida produktu sadalīšanā. Iekārtas uzbūve demonstrēta 2. pielikumā.

4. SECINĀJUMI

1. Titāna folijas anodēšana elektrolītā, kas satur 26,56 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,7 ml 38% HF un 50 ml etilēnglikola, 20 V spriegumā 30 – 45 min nodrošina vienmērīga, uz pamatnes fiksēta, 12,2 – 16,4 μm bieza amorfa TiO_2 nanocaurulišu pārklājuma veidošanos ar diametru 76 – 86 nm, kas 180 min sadala līdz 59% MB šķīduma UV starojumā.
2. Titāna folijas elektrolītiskā mikroplazmas oksidēšana patstāvīgas līdzstrāvas režīmā 3 min 160 V spriegumā, 0,5 M H_2SO_4 elektrolītā nodrošina viendabīgu 71 μm bieza, poraina (vidējais poru diametrs 135 nm) uz virsmas fiksēta TiO_2 pārklājuma veidošanos ar anatāza un rutila fāzēm, kuru kristalītu izmēri attiecīgi ir 40 un 50 nm, bet impulsu režīmā 150 V spriegumā nodrošina viendabīgu 54 μm bieza, poraina (vidējais poru diametrs 84 nm) uz virsmas fiksēta TiO_2 pārklājuma veidošanos ar anatāza un rutila fāzēm, kuru kristalītu izmēri attiecīgi ir 30 un 40 nm. Nanoporu pārklājums sadala līdz 53,10% MB šķīduma 180 min UV starojumā.
3. TiO_2 nanodaļiņu hidrotermālā apstrāde 10 M KOH šķīdumā mikroviļņu reaktorā 240 – 245 °C temperatūrā un 27,3 – 29,1 bar spiedienā nodrošina kristālisku TiO_2 anatāza nanošķiedru saišķu vai pārklājumu veidošanos ar īpatnējo virsmu 151,5 – 158,9 m^2/g , šķiedru diametru 5 – 7 nm un garumu līdz 500 μm , kas sadala līdz 61% MB šķīduma UV starojumā 60 min laikā.
4. TiO_2 nanostruktūru modificēšana ar dārgmetāliem palielina fotokatalītisko aktivitāti par 19,02 – 45,90% UV starojumā un par 7,22 – 14,6% VIS starojumā, atkarībā no nanostruktūru iegūšanas veida un morfoloģijas, modifikatora ievadīšanas veida un daudzuma. Šādi modificēti TiO_2 nanošķiedru fotokatalizatori stundas laikā spēj noārdīt līdz 98,86% MB šķīduma UV starojumā un līdz 14,60% VIS starojumā, bet modificēti TiO_2 nanoporu un nanocaurulišu pārklājumu fotokatalizatori trīs stundās sadala attiecīgi līdz 94,86% un 97,01% MB šķīduma UV starojumā un attiecīgi līdz 12,30 un 13,50% VIS starojumā.
5. TiO_2 nanostruktūru modificēšana ar S, WO_3 vai Eu_2O_3 palielina fotokatalītisko aktivitāti līdz 28,20% UV starojumā un par 2,67 – 13,7 % VIS starojumā, atkarībā no nanostruktūru iegūšanas veida un morfoloģijas, modifikatora ievadīšanas veida un daudzuma.
6. Atkarībā no TiO_2 nanostruktūru morfoloģijas, modifikatora veida un daudzuma, modificēto TiO_2 fotokatalizatoru pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma

konstantes k_1 UV starojumā ir robežās no $0,135 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ līdz $1,205 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, bet VIS starojumā robežās no $0,072 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ līdz $0,136 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Modificēto TiO_2 fotokatalizatoru, kas satur aptuveni 1% modifikatora, pseido-pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes k_1 vērtība gan UV starojumā, gan VIS starojumā pieaug sekojošā secībā: $\text{WO}_3 < \text{S} < \text{Eu}_2\text{O}_3 < \text{Pt} < \text{Ag} < \text{Pd} < \text{Au}$.

7. Iegūtie modificētie TiO_2 fotokatalizatori ir ar augstu selektivitāti dažādu organisko savienojumu oksidēšanā, tāpēc tie ir perspektīvi gan ķīmiskajā rūpniecībā, gan arī kaitīgu organisko vides piesārņotāju sadalīšanai mazāk kaitīgos. Ar 0,5% zeltu modificētu TiO_2 nanošķiedru katalizatora selektivitāte, oksidējot 100% glicerīna par glicerīnskābi, sasniedz 76%.
8. Uz virsmas fiksētu modificētu TiO_2 fotokatalizatoru lietošana praksē ir ērtāka un lētāka, salīdzinot to ar pulverveida fotokatalizatoriem, jo nav nepieciešams filtrēt šķīdumu, lai atdalītu fotokatalizatoru pēc katalīzes procesa. Iespējama katalizatora izgatavošanas izmaksu optimizācija, samazinot dārgmetālu saturu fotokatalizatorā vai aizstājot to ar lētāko no cēlmetāliem, piemēram, sudrabu, bet tādējādi būtiski nemainot fotokatalizatora fotokatalītisko aktivitāti.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Cao, Z.; Zhu, S.; Qu, H.; Qi, D.; Ziener, U.; Yang, L.; Yan, Y.; Yang, H. Preparation of visible-light nano-photocatalysts through decoration of TiO₂ by silver nanoparticles in inverse miniemulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *435*, 51–58.
2. Chornaja, S.; Sile, E.; Drunka, R.; Grabis, J.; Jankovica, D.; Kunakovs, J.; Dubencovs, K.; Zhizhkuna, S.; Serga, V. Pt supported TiO₂-nanofibers and TiO₂-nanopowder as catalysts for glycerol oxidation. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2016**, *119*, 569–584.
3. Par valsts pētījumu programmām. Pieejams internetā: <http://likumi.lv/doc.php?id=269406> [atsauce 10.10.2015].
4. Lindström, B.; Pettersson, L. J. A Brief History of Catalysis. *CATTECH* **2003**, *7*, 130–138.
5. Ķīmijas skolotājs. Pieejams internetā: http://old.kimijas-sk.lv/izzinas_materiali/kimijas_vesture/kimijas_attistiba/2_3.php [atsauce 30.08.2015].
6. Wilhelm Ostwald - Nobel Lecture: On Catalysis. Pieejams internetā: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1909/ostwaldlecture.html [atsauce 30.08.2015].
7. Kazuša, I.; Kaksis, Ā. *Vispārīgā ķīmija*; RSU: Rīga, 2009.
8. Niemantsverdriet, J. W.; Schlögl, R. Heterogeneous Catalysis: Introduction. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Elsevier, 2013; pp. 1–6.
9. Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2005**, *44*, 7852–7872.
10. Drunka, R. Modificētu TiO₂ fotokatalizatoru izstrāde. Maģistra darbs., LU Ķīmijas fakultāte: Rīga, 2012.
11. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
12. Banerjee, S.; Dionysiou, D. D.; Pillai, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 396–428.
13. Kodols, M. Aktīvu volframātu fotokatalizatoru sintēzes tehnoloģijas izstrāde. Promocijas darbs, Rīgas Tehniskā universitāte: Rīga, 2015.
14. Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 401–425.
15. Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1–21.
16. Yang, W.; Li, C.; Wang, L.; Sun, S.; Yan, X. Solvothermal fabrication of activated semi-coke supported TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysts and application for NO removal under visible light. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *353*, 307–316.
17. Fang, D.; Xie, J.-L.; Hu, H.; Zhang, Z.; He, F.; Zheng, Y.; Zhang, Q. Effects of precursors and preparation methods on the potassium deactivation of MnO_x/TiO₂ catalysts for NO removal. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *134*, 465–472.
18. Halasi, G.; Bánsági, T.; Solymosi, F. Photocatalytic reduction of NO with ethanol on Au/TiO₂. *J. Catal.* **2015**, *325*, 60–67.
19. Wang, P.; Wang, Q.; Ma, X.; Guo, R.; Pan, W. The influence of F and Cl on Mn/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃: A comparative study. *Catal. Commun.* **2015**, *71*, 84–87.

20. Ma, J.; He, H.; Liu, F. Effect of Fe on the photocatalytic removal of NO_x over visible light responsive Fe/TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 21–28.
21. Huang, K.; Lin, L.; Yang, K.; Dai, W.; Chen, X.; Fu, X. Promotion effect of ultraviolet light on NO + CO reaction over Pt/TiO₂ and Pt/CeO₂–TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 395–406.
22. Ma, Z.; Wu, X.; Feng, Y.; Si, Z.; Weng, D.; Shi, L. Low-temperature SCR activity and SO₂ deactivation mechanism of Ce-modified V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalyst. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*
23. Li, Q.; Chen, S.; Liu, Z.; Liu, Q. Combined effect of KCl and SO₂ on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over V₂O₅/TiO₂ catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 475–482.
24. Shu, Y.; Aikebaier, T.; Quan, X.; Chen, S.; Yu, H. Selective catalytic reaction of NO_x with NH₃ over Ce–Fe/TiO₂-loaded wire-mesh honeycomb: Resistance to SO₂ poisoning. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *150–151*, 630–635.
25. Pave Maintenance - TiO₂ Photocatalys - Shannon. Pieejams internetā: <https://pavemaintenance.wikispaces.com/TiO2+Photocatalys++Shannon> [atsauce accessed 10.09.2015].
26. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. Pieejams internetā: http://homepages.uni-paderborn.de/wgs/Dpubl/JPhysCM_24_195503_2012.pdf [atsauce 10.09.2015].
27. Di Paola, A.; Bellardita, M.; Palmisano, L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts* **2013**, *3*, 36–73.
28. Kaplan, R.; Erjavec, B.; Dražić, G.; Grdadolnik, J.; Pintar, A. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *181*, 465–474.
29. Altomare, M.; Dozzi, M. V.; Chiarello, G. L.; Di Paola, A.; Palmisano, L.; Selli, E. High activity of brookite TiO₂ nanoparticles in the photocatalytic abatement of ammonia in water. *Catal. Today* **2015**, *252*, 184–189.
30. Li, K.; Peng, T.; Ying, Z.; Song, S.; Zhang, J. Ag-loading on brookite TiO₂ quasi nanocubes with exposed {210} and {001} facets: Activity and selectivity of CO₂ photoreduction to CO/CH₄. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *180*, 130–138.
31. Tang, Y.; Fu, S.; Zhao, K.; Xie, G.; Teng, L. Synthesis of TiO₂ nanofibers with adjustable anatase/rutile ratio from Ti sol and rutile nanoparticles for the degradation of pollutants in wastewater. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 13285–13293.
32. Mutuma, B. K.; Shao, G. N.; Kim, W. D.; Kim, H. T. Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *442*, 1–7.
33. B. Ohtani, O. O. P.-M. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2010**, *216*, 2-3, 179-182.
34. Gázquez, M. J.; Bolívar, J. P.; Garcia-Tenorio, R.; Vaca, F. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Mater. Sci. Appl.* **2014**, *05*, 441.
35. Pratsinis, S. E.; Spicer, P. T. Competition between gas phase and surface oxidation of TiCl₄ during synthesis of TiO₂ particles. *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53*, 1861–1868.
36. Leyva-Porras, C.; Toxqui-Teran, A.; Vega-Becerra, O.; Miki-Yoshida, M.; Rojas-Villalobos, M.; García-Guaderrama, M.; Aguilar-Martínez, J. A. Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol–gel method. *J. Alloys Compd.* **2015**, *647*, 627–636.

37. Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Springer Science & Business Media, 2012.
38. The Reticle Carbon Material. Pieejams internetā: http://www.reticlecarbon.com/2_technology_02.htm [atsauce 23.09.2015].
39. Ladavos, A. K.; Katsoulidis, A. P.; Iosifidis, A.; Triantafyllidis, K. S.; Pinnavaia, T. J.; Pomonis, P. J. The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *151*, 126–133.
40. Zhao, Z.; Wang, Y.; Xu, J.; Shang, C.; Wang, Y. AgCl-loaded mesoporous anatase TiO₂ with large specific surface area for enhancing photocatalysis. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 416–424.
41. Qi, L.; Cheng, B.; Yu, J.; Ho, W. High-surface area mesoporous Pt/TiO₂ hollow chains for efficient formaldehyde decomposition at ambient temperature. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *301*, 522–530.
42. Zhang, Y.; Jin, Y.; Huang, X.; Shi, H.; Zhao, G.; Zhao, H. Nanocrystalline {001} TiO₂/carbon aerogel electrode with high surface area and enhanced photoelectrocatalytic oxidation capacity. *Electrochimica Acta* **2014**, *130*, 194–199.
43. Zhang, Y.; Han, C.; Zhang, G.; Dionysiou, D. D.; Nadagouda, M. N. PEG-assisted synthesis of crystal TiO₂ nanowires with high specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of atrazine. *Chem. Eng. J.* **2015**, *268*, 170–179.
44. Xiong, S.; Tang, Y.; Ng, H. S.; Zhao, X.; Jiang, Z.; Chen, Z.; Ng, K. W.; Loo, S. C. J. Specific surface area of titanium dioxide (TiO₂) particles influences cyto- and photo-toxicity. *Toxicology* **2013**, *304*, 132–140.
45. Wan, Y.; Liu, P.; Yang, Z.; Raman, S. R.; Xiong, G.; Luo, H. Scalable synthesis of three-dimensional interconnected mesoporous TiO₂ nanotubes with ultra-large surface area. *Acta Mater.* **2015**, *93*, 138–143.
46. Li, L.; Qin, X.; Wang, G.; Qi, L.; Du, G.; Hu, Z. Synthesis of anatase TiO₂ nanowires by modifying TiO₂ nanoparticles using the microwave heating method. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 8006–8012.
47. Shi, D.; Guo, Z.; Bedford, N. Basic Properties of Nanomaterials. In *Nanomaterials and Devices*; Elsevier, 2015; pp. 1–23.
48. Yang, H.; Zeng, H. C. Nanomaterials for catalysis, energy and sustainability. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2013**, *2*, 139–141.
49. Birol, H.; Rambo, C. R.; Guiotoku, M.; Hotza, D. Preparation of ceramic nanoparticles via cellulose-assisted glycine nitrate process: a review. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2873–2884.
50. Dolez, P. I. Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications. In *Nanoengineering*; Elsevier, 2015; pp. 3–40.
51. Schodek, D. L. Nanomaterials in Design. In *Materials Experience*; Elsevier, 2014; pp. 209–220.
52. Material synthesis and characterization. *whynano* **2011**.
53. Varenne, F.; Botton, J.; Merlet, C.; Vachon, J.-J.; Geiger, S.; Infante, I. C.; Chehimi, M. M.; Vauthier, C. Standardization and validation of a protocol of zeta potential measurements by electrophoretic light scattering for nanomaterial characterization. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *486*, 218–231.
54. Experimental techniques for the synthesis and characterization of nanomaterials. Pieejams internetā: http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/11281/6/06_chapter%202.pdf [atsauce 23.09.2015].

55. Yang, C. C.; Mai, Y.-W. Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2014**, *79*, 1–40.
56. Lin, P.-C.; Lin, S.; Wang, P. C.; Sridhar, R. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. *Biotechnol. Adv.* **2014**, *32*, 711–726.
57. Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515–582.
58. Song, H.; Shang, J.; Suo, C. Fabrication of TiO₂ Nanotube Arrays by Rectified Alternating Current Anodization. *J. Mater. Sci. Technol.* **2015**, *31*, 23–29.
59. Sreekantan, S.; Lockman, Z.; Hazan, R.; Tasbihi, M.; Tong, L. K.; Mohamed, A. R. Influence of electrolyte pH on TiO₂ nanotube formation by Ti anodization. *J. Alloys Compd.* **2009**, *485*, 478–483.
60. 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. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *297*, 103–108.
61. Qin, L.; Chen, Q.; Lan, R.; Jiang, R.; Quan, X.; Xu, B.; Zhang, F.; Jia, Y. Effect of Anodization Parameters on Morphology and Photocatalysis Properties of TiO₂ Nanotube Arrays. *J. Mater. Sci. Technol.* **2015**, *31*, 10, 1059–1064.
62. Yurddaskal, M.; Dikici, T.; Yildirim, S.; Yurddaskal, M.; Toparli, M.; Celik, E. Fabrication and characterization of nanostructured anatase TiO₂ films prepared by electrochemical anodization and their photocatalytic properties. *J. Alloys Compd.* **2015**, *651*, 59–71.
63. Chen, C.-Y.; Ozasa, K.; Kitamura, F.; Katsumata, K.; Maeda, M.; Okada, K.; Matsushita, N. Self-organization of TiO₂ Nanobamboos by Anodization with Deep Eutectic Solvent. *Electrochimica Acta* **2015**, *153*, 409–415.
64. Sulka, G. D.; Kapusta-Kołodziej, J.; Brzózka, A.; Jaskuła, M. Fabrication of nanoporous TiO₂ by electrochemical anodization. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 4359–4367.
65. Palmas, S.; Da Pozzo, A.; Delogu, F.; Mascia, M.; Vacca, A.; Guisbiers, G. Characterization of TiO₂ nanotubes obtained by electrochemical anodization in organic electrolytes. *J. Power Sources* **2012**, *204*, 265–272.
66. Xie, Z. B.; Blackwood, D. J. Effects of anodization parameters on the formation of titania nanotubes in ethylene glycol. *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 905–912.
67. Cao, G.; Cui, B.; Wang, W.; Tang, G.; Feng, Y.; Wang, L. Fabrication and photodegradation properties of TiO₂ nanotubes on porous Ti by anodization. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2014**, *24*, 2581–2587
68. 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. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40*, 12239–12252.
69. Smith, Y. R.; Sarma, B.; Mohanty, S. K.; Misra, M. Single-step anodization for synthesis of hierarchical TiO₂ nanotube arrays on foil and wire substrate for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 2062–2069.
70. Kondo, T.; Nagao, S.; Yanagishita, T.; Nguyen, N. T.; Lee, K.; Schmuki, P.; Masuda, H. Ideally ordered porous TiO₂ prepared by anodization of pretextured Ti by nanoimprinting process. *Electrochem. Commun.* **2015**, *50*, 73–76.
71. Dikici, T.; Yildirim, S.; Yurddaskal, M.; Erol, M.; Yigit, R.; Toparli, M.; Celik, E. A comparative study on the photocatalytic activities of microporous and

- nanoporous TiO₂ layers prepared by electrochemical anodization. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *263*, 1–7.
72. Sun, Y.; Yan, K.-P. Effect of anodization voltage on performance of TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation in a two-compartment photoelectrochemical cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 11368–11375.
 73. Erol, M.; Dikici, T.; Toparli, M.; Celik, E. The effect of anodization parameters on the formation of nanoporous TiO₂ layers and their photocatalytic activities. *J. Alloys Compd.* **2014**, *604*, 66–72.
 74. Sánchez-Tovar, R.; Fernández-Domene, R. M.; García-García, D. M.; García-Antón, J. Enhancement of photoelectrochemical activity for water splitting by controlling hydrodynamic conditions on titanium anodization. *J. Power Sources* **2015**, *286*, 224–231.
 75. Sreekantan, S.; Hazan, R.; Lockman, Z. Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method. *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 16–21.
 76. Li, J.; Wan, L.; Feng, J. Micro arc oxidation of S-containing TiO₂ films by sulfur bearing electrolytes. *J. Mater. Process. Technol.* **2009**, *209*, 762–766.
 77. Martin, J.; Nominé, A.; Brochard, F.; Briançon, J.-L.; Noël, C.; Belmonte, T.; Czerwiec, T.; Henrion, G. Delay in micro-discharges appearance during PEO of Al: Evidence of a mechanism of charge accumulation at the electrolyte/oxide interface. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *410*, 29–41.
 78. Ma, K.-J.; Al Bosta, M. M. S.; Wu, W.-T. Preparation of self-lubricating composite coatings through a micro-arc plasma oxidation with graphite in electrolyte solution. *Surf. Coat. Technol.* **2014**, *259, Part B*, 318–324.
 79. Golshirazi, A.; Kharaziha, M.; Golozar, M. A. Polyethylenimine/kappa carrageenan: Micro-arc oxidation coating for passivation of magnesium alloy. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *167*, 185–195.
 80. Plasma Electrolytic Oxidation - PEO Technology. Pieejams internetā: <http://www.crint.co.kr/eng/technology.html> [atsauce 06.09.2017.].
 81. Bayati, M. R.; Moshfegh, A. Z.; Golestani-Fard, F. Micro-arc oxidized S-TiO₂ nanoporous layers: Cationic or anionic doping? *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 2215–2218.
 82. Bayati, M. R.; Moshfegh, A. Z.; Golestani-Fard, F. On the photocatalytic activity of the sulfur doped titania nano-porous films derived via micro-arc oxidation. *Appl. Catal. Gen.* **2010**, *389*, 60–67.
 83. Rakoch, A. G.; Gladkova, A. A.; Linn, Z.; Strekalina, D. M. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *269*, 138–144.
 84. Babaei, M.; Dehghanian, C.; Vanaki, M. Effect of additive on electrochemical corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings formed on CP Ti under different processing frequency. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *257*, 712–720.
 85. Lee, J.-H.; Youn, J.-I.; Kim, Y.-J.; Kim, I.-K.; Jang, K.-W.; Oh, H.-J. Photocatalytic characteristics of boron and nitrogen doped titania film synthesized by micro-arc oxidation. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 11899–11907.
 86. Hang, R.; Gao, A.; Huang, X.; Wang, X.; Zhang, X.; Qin, L.; Tang, B. Antibacterial activity and cytocompatibility of Cu-Ti-O nanotubes: Cytocompatibility of Cu-Ti-O Nanotubes. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2014**, *102*, 1850–1858.
 87. Liu, C.; He, D.; Yan, Q.; Huang, Z.; Liu, P.; Li, D.; Jiang, G.; Ma, H.; Nash, P.; Shen, D. An investigation of the coating/substrate interface of plasma electrolytic oxidation coated aluminum. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *280*, 86–91.

88. Barati, N.; Meletis, E. I.; Golestani Fard, F.; Yerokhin, A.; Rastegari, S.; Faghihi-Sani, M. A. Al₂O₃–ZrO₂ nanostructured coatings using DC plasma electrolytic oxidation to improve tribological properties of Al substrates. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 927–934.
89. Smits, K.; Millers, D.; Zolotarjovs, A.; Drunka, R.; Vanks, M. Luminescence of Eu ion in alumina prepared by plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *337*, 166–171.
90. Cheng, Y.; Peng, Z.; Wu, X.; Cao, J.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti-6Al-4V and Zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte. *Electrochimica Acta* **2015**, *165*, 301–313.
91. Yao, Z.; Su, P.; Shen, Q.; Ju, P.; Wu, C.; Zhai, Y.; Jiang, Z. Preparation of thermal control coatings on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation in K₂ZrF₆ solution. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *269*, 273–278.
92. Yao, Z.; Hu, B.; Shen, Q.; Niu, A.; Jiang, Z.; Su, P.; Ju, P. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* **2014**, *253*, 166–170.
93. Li, H.; Lu, S.; Wu, X.; Qin, W. Influence of Zr⁴⁺ ions on solar absorbance and emissivity of coatings formed on AZ31 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *269*, 220–227.
94. Jang, Y.; Tan, Z.; Jurey, C.; Xu, Z.; Dong, Z.; Collins, B.; Yun, Y.; Sankar, J. Understanding corrosion behavior of Mg–Zn–Ca alloys from subcutaneous mouse model: Effect of Zn element concentration and plasma electrolytic oxidation. *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *48*, 28–40.
95. Li, H.; Lu, S.; Qin, W.; Han, L.; Wu, X. Improving the wear properties of AZ31 magnesium alloy under vacuum low-temperature condition by plasma electrolytic oxidation coating. *Acta Astronaut.* **2015**, *116*, 126–131.
96. Gnedenkov, S. V.; Sinebryukhov, S. L.; Mashtalyar, D. V.; Imshinetskiy, I. M.; Gnedenkov, A. S.; Samokhin, A. V.; Tsvetkov, Y. V. Protective composite coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on magnesium alloy MA8. *Vacuum* **2015**, *120*, 107–114.
97. Rudnev, V. S.; Steblevskaya, N. I.; Kilin, K. N.; Medkov, M. A.; Tkachenko, I. A.; Belobeletskaya, M. V.; Adigamova, M. V.; Lukiyanchuk, I. V.; Nedorozov, P. M.; Yanushkevich, K. I. Composition, structure, magnetic and luminescent properties of EuFeO₃/TiO₂/Ti composites fabricated by combination of plasma electrolytic oxidation and extraction pyrolysis. *J. Alloys Compd.* **2015**, *647*, 699–706.
98. Long, L.; Wu, L.; Yang, X.; Li, X. Photoelectrochemical Performance of Nb-doped TiO₂ Nanoparticles Fabricated by Hydrothermal Treatment of Titanate Nanotubes in Niobium Oxalate Aqueous Solution. *J. Mater. Sci. Technol.* **2014**, *30*, 765–769.
99. Ranjitha, A.; Muthukumarasamy, N.; Thambidurai, M.; Velauthapillai, D.; Agilan, S.; Balasundaraprabhu, R. Effect of reaction time on the formation of TiO₂ nanotubes prepared by hydrothermal method. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **2015**, *126*, 2491–2494.
100. Anajafi, Z.; Marandi, M.; Taghavinia, N. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanocrystals in different basic pHs and their applications in dye sensitized solar cells. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **2015**, *70*, 113–120.
101. Xiaoming, F. Synthesis and Optical Absorption Properties of Anatase TiO₂ Nanoparticles via a Hydrothermal Hydrolysis Method. *Rare Met. Mater. Eng.* **2015**, *44*, 1067–1070.

102. Liu, N.; Chen, X.; Zhang, J.; Schwank, J. W. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catal. Today* **2014**, *225*, 34–51.
103. Advantages - Microwave Synthesis. Pieejams internetā: <http://www.this-is-synthesis.com/advantages/> [atsauce 6.09.2017.].
104. Shah, J. J.; Mohanraj, K. Comparison of Conventional and Microwave-assisted Synthesis of Benzotriazole Derivatives. *Indian J. Pharm. Sci.* **2014**, *76*, 46–53.
105. Gawande, M. B.; Shelke, S. N.; Zboril, R.; Varma, R. S. Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1338–1348.
106. Cui, L.; Hui, K. N.; Hui, K. S.; Lee, S. K.; Zhou, W.; Wan, Z. P.; Thuc, C.-N. H. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes. *Mater. Lett.* **2012**, *75*, 175–178.
107. Anel Perales-Martínez, I.; Rodríguez-González, V.; Lee, S.-W. Insights into nanocube-like morphological transformation of P25 by microwave-assisted hydrothermal method. *Mater. Lett.* **2014**, *123*, 10–13.
108. Cui, L.; Hui, K. N.; Hui, K. S.; Lee, S. K.; Zhou, W.; Wan, Z. P.; Thuc, C.-N. H. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes. *Mater. Lett.* **2012**, *75*, 175–178.
109. Anel Perales-Martínez, I.; Rodríguez-González, V.; Lee, S.-W. Insights into nanocube-like morphological transformation of P25 by microwave-assisted hydrothermal method. *Mater. Lett.* **2014**, *123*, 10–13.
110. Jia, X.; He, W.; Zhang, X.; Zhao, H.; Li, Z.; Feng, Y. Microwave-assisted synthesis of anatase TiO₂ nanorods with mesopores. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 075602.
111. Khmel'nitskaya, E. Y.; Tedoradze, G. A.; Zolotovitskii, Y. M. Adsorption phenomena in the system of methylene blue and its leuco form. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1971**, *20*, 435–440.
112. ISO 10678:2010 - Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. Pieejams internetā: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=46019 [atsauce 10.09.2015].
113. LVS CEN/TS 16599:2014 - Fotokatalīze. Apstarošanas nosacījumi fotokatalītisko īpašību testēšanai pusvadītāju materiāliem un šo nosacījumu mērīšana. Pieejams internetā: <https://www.lvs.lv/lv/products/35238> [atsauce 10.09.2015.].
114. Zhang, W.; Xiao, X.; Zheng, L.; Wan, C. Fabrication of TiO₂/MoS₂@zeolite photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange under visible light. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *358*, 468-478.
115. Yadav, S. K.; Jeevanandam, P. Synthesis of Ag₂S–TiO₂ nanocomposites and their catalytic activity towards rhodamine B photodegradation. *J. Alloys Compd.* **2015**, *649*, 483–490.
116. Lu, D.; Fang, P.; Liu, X.; Zhai, S.; Li, C.; Zhao, X.; Ding, J.; Xiong, R. A facile one-pot synthesis of TiO₂-based nanosheets loaded with Mn_xO_y nanoparticles with enhanced visible light–driven photocatalytic performance for removal of Cr(VI) or RhB. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 558–573.
117. Hao, Y.; Shao, X.; Li, B.; Hu, L.; Wang, T. Mesoporous TiO₂ nanofibers with controllable Au loadings for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *40*, 621–630.

118. Espino-Estévez, M. R.; Fernández-Rodríguez, C.; González-Díaz, O. M.; Araña, J.; Espinós, J. P.; Ortega-Méndez, J. A.; Doña-Rodríguez, J. M. Effect of TiO₂-Pd and TiO₂-Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol. *Chem. Eng. J.* **2016**, *298*, 82–95.
119. Bagwasi, S.; Tian, B.; Zhang, J.; Nasir, M. Synthesis, characterization and application of bismuth and boron Co-doped TiO₂: A visible light active photocatalyst. *Chem. Eng. J.* **2013**, *217*, 108–118.
120. Vasilić, R.; Stojadinović, S.; Radić, N.; Stefanov, P.; Dohčević-Mitrović, Z.; Grbić, B. One-step preparation and photocatalytic performance of vanadium doped TiO₂ coatings. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *151*, 337–344.
121. Li, R.; Jia, Y.; Bu, N.; Wu, J.; Zhen, Q. Photocatalytic degradation of methyl blue using Fe₂O₃/TiO₂ composite ceramics. *J. Alloys Compd.* **2015**, *643*, 88–93.
122. Nikolaki, M. D.; Malamis, D.; Pouloupoulos, S. G.; Philippopoulos, C. J. Photocatalytic degradation of 1,3-dichloro-2-propanol aqueous solutions by using an immobilized TiO₂ photoreactor. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 1189–1196.
123. Martínez, A. I.; Acosta, D. R.; Cedillo, G. Effect of SnO₂ on the photocatalytic properties of TiO₂ films. *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 118–123.
124. Di Somma, I.; Clarizia, L.; Satyro, S.; Spasiano, D.; Marotta, R.; Andreozzi, R. A kinetic study of the simultaneous removal of EDDS and cupric ions from acidic aqueous solutions by TiO₂-based photocatalysis under artificial solar light irradiation and deaerated batch conditions. *Chem. Eng. J.* **2015**, *270*, 519–527.
125. Tang, A.; Jia, Y.; Zhang, S.; Yu, Q.; Zhang, X. Synthesis, characterization and photocatalysis of AgAlO₂/TiO₂ heterojunction with sunlight irradiation. *Catal. Commun.* **2014**, *50*, 1–4.
126. Liu, Y.; Yu, H.; Lv, Z.; Zhan, S.; Yang, J.; Peng, X.; Ren, Y.; Wu, X. Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using cerium-doped SiO₂/TiO₂ nanostructured fibers. *J. Environ. Sci.* **2012**, *24*, 1867–1875.
127. Ohtani, B. Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review. *Catalysts* **2013**, *3*, 942–953.
128. Bokarev, S. I.; Bokareva, O. S.; Kühn, O. A theoretical perspective on charge transfer in photocatalysis. The example of Ir-based systems. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305*, 133–145.
129. Mills, A.; O'Rourke, C.; Moore, K. Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution: An overview of kinetics-based reaction mechanisms. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2015**, *310*, 66–105.
130. Wu, X.; Centeno, A.; Zhang, X.; Darvill, D.; Ryan, M. P.; Riley, D. J.; Alford, N. M.; Xie, F. Broadband plasmon photocurrent generation from Au nanoparticles/mesoporous TiO₂ nanotube electrodes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *138*, 80–85.
131. Dosado, A. G.; Chen, W.-T.; Chan, A.; Sun-Waterhouse, D.; Waterhouse, G. I. N. Novel Au/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production in alcohol–water mixtures based on hydrogen titanate nanotube precursors. *J. Catal.* **2015**, *330*, 238–254.
132. Stroyuk, O. L.; Dzhagan, V. M.; Kozytskiy, A. V.; Breslavskiy, A. Y.; Kuchmiy, S. Y.; Villabona, A.; Zahn, D. R. T. Nanocrystalline TiO₂/Au films: Photocatalytic deposition of gold nanocrystals and plasmonic enhancement of Raman scattering from titania. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *37*, 3–8.
133. Dariani, R. S.; Easy, E. Fabrication of TiO₂ nanostructures on TiO₂/Au/quartz device for solar cell applications. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **2015**, *126*, 3407–3410.

134. Wu, M.-C.; Hsiao, K.-C.; Chang, Y.-H.; Chan, S.-H. Photocatalytic hydrogen evolution of palladium nanoparticles decorated black TiO₂ calcined in argon atmosphere. *Appl. Surf. Sci.* **2017**.
135. Lavorato, C.; Argurio, P.; Mastropietro, T. F.; Pirri, G.; Poerio, T.; Molinari, R. Pd/TiO₂ doped faujasite photocatalysts for acetophenone transfer hydrogenation in a photocatalytic membrane reactor. *J. Catal.* **2017**, *353*, 152–161.
136. Colmenares, J. C.; Magdziarz, A.; Łomot, D.; Chernyayeva, O.; Lisovytskiy, D. A new photocatalytic tool in VOCs abatement: Effective synergetic combination of sonication and light for the synthesis of monometallic palladium-containing TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 624–632.
137. Yilmaz, P.; Lacerda, A. M.; Larrosa, I.; Dunn, S. Photoelectrocatalysis of Rhodamine B and Solar Hydrogen Production by TiO₂ and Pd/TiO₂ Catalyst Systems. *Electrochimica Acta* **2017**, *231*, 641–649.
138. Pan, L.; Shen, Y.; Li, Z. Hydrothermal synthesis of WO₃ films on the TiO₂ substrates and their photochromic properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *40*, 479–483.
139. Di Paola, A.; Bellardita, M.; Megna, B.; Parrino, F.; Palmisano, L. Photocatalytic oxidation of trans-ferulic acid to vanillin on TiO₂ and WO₃-loaded TiO₂ catalysts. *Catal. Today* **2015**, *252*, 195–200.
140. Sun, H.; Dong, B.; Su, G.; Gao, R.; Liu, W.; Song, L.; Cao, L. Modification of TiO₂ nanotubes by WO₃ species for improving their photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *343*, 181–187.
141. Guaraldo, T. T.; Gonçalves, V. R.; Silva, B. F.; de Torresi, S. I. C.; Zanoni, M. V. B. Hydrogen production and simultaneous photoelectrocatalytic pollutant oxidation using a TiO₂/WO₃ nanostructured photoanode under visible light irradiation. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *765*, 188–196.
142. Zou, J.-J.; He, H.; Cui, L.; Du, H.-Y. Highly efficient Pt/TiO₂Pt/TiO₂ photocatalyst for hydrogen generation prepared by a cold plasma method. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32*, 1762–1770.
143. Sreethawong, T.; Yoshikawa, S. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt supported on mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol–gel process with surfactant template. *Int. J. Hydrog. Energy* **2006**, *31*, 786–796.
144. Tamaki, Y.; Furube, A.; Murai, M.; Hara, K.; Katoh, R.; 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*, 416–417.
145. Zhang, Z.; Dong, B.; Zhang, M.; Huang, J.; Lin, F.; Shao, C. Electrospun Pt/TiO₂ hybrid nanofibers for visible-light-driven H₂ evolution. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 19434–19443.
146. Zielińska-Jurek, A.; Wei, Z.; Wysocka, I.; Szweda, P.; Kowalska, E. The effect of nanoparticles size on photocatalytic and antimicrobial properties of Ag-Pt/TiO₂ photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *353*, 317–325.
147. Xiong, Z.; Wang, H.; Xu, N.; Li, H.; Fang, B.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Zheng, C. Photocatalytic reduction of CO₂ on Pt²⁺–Pt⁰/TiO₂ nanoparticles under UV/Vis light irradiation: A combination of Pt²⁺ doping and Pt nanoparticles deposition. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40*, 10049–10062.
148. Lv, J.; Gao, H.; Wang, H.; Lu, X.; Xu, G.; Wang, D.; Chen, Z.; Zhang, X.; Zheng, Z.; Wu, Y. Controlled deposition and enhanced visible light photocatalytic performance of Pt-modified TiO₂ nanotube arrays. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 225–231.

149. Theil, F.; Dellith, A.; Dellith, J.; Undisz, A.; Csáki, A.; Fritzsche, W.; Popp, J.; Rettenmayr, M.; Dietzek, B. Ru dye functionalized Au–SiO₂@TiO₂ and Au/Pt–SiO₂@TiO₂ nanoassemblies for surface-plasmon-induced visible light photocatalysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *421*, 114–121.
150. Davis, Z. D.; Tatarchuk, B. J. Understanding the dispersion of Ag on high surface area TiO₂ supports using XPS intensity ratios. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *353*, 679–685.
151. Zhao, L.; Zhong, C.; Wang, Y.; Wang, S.; Dong, B.; Wan, L. Ag nanoparticle-decorated 3D flower-like TiO₂ hierarchical microstructures composed of ultrathin nanosheets and enhanced photoelectrical conversion properties in dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **2015**, *292*, 49–57.
152. Wang, P.; Peng, C.; Yang, M. Ag decorated 3D urchin-like TiO₂ microstructures synthesized via a one-step solvothermal method and their photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* **2015**, *648*, 22–28.
153. Hou, X.; Ma, H.; Liu, F.; Deng, J.; Ai, Y.; Zhao, X.; Mao, D.; Li, D.; Liao, B. Synthesis of Ag ion-implanted TiO₂ thin films for antibacterial application and photocatalytic performance. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *299*, 59–66.
154. Ryu, S.-Y.; Chung, J. W.; Kwak, S.-Y. Dependence of photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun polymeric nanofiber composites on the positioning of Ag–TiO₂ nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *117*, 9–17.
155. Zhu, Y.; Yang, S.; Cai, J.; Meng, M.; Li, X. A facile synthesis of Ag^xAu^{1-x}/TiO₂ photocatalysts with tunable surface plasmon resonance (SPR) frequency used for RhB photodegradation. *Mater. Lett.* **2015**, *154*, 163–166.
156. Wang, S.; Wu, X.; Qin, W.; Jiang, Z. TiO₂ films prepared by micro-plasma oxidation method for dye-sensitized solar cell. *Electrochimica Acta* **2007**, *53*, 1883–1889.
157. Ragalevičius, R.; Stalnionis, G.; Niaura, G.; Jagminas, A. Micro-Arc oxidation of Ti in a solution of sulfuric acid and Ti⁺³ salt. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 1608–1613.
158. Devi, L. G.; ArunaKumari, M. L. Synergistic effect between orthorhombic α-Sulfur and TiO₂ as co-photocatalysts for efficient degradation of methylene blue: A mechanistic approach. *J. Mol. Catal. Chem.* **2014**, *391*, 99–104.
159. Bu, X.; Wang, Y.; Li, J.; Zhang, C. Improving the visible light photocatalytic activity of TiO₂ by combining sulfur doping and rectorite carrier. *J. Alloys Compd.* **2015**, *628*, 20–26.
160. Park, C.-S.; Bangi, U. K. H.; Park, H.-H. Effect of sulfur dopants on the porous structure and electrical properties of mesoporous TiO₂ thin films. *Mater. Lett.* **2013**, *106*, 401–404.
161. Han, C.; Pelaez, M.; Likodimos, V.; Kontos, A. G.; Falaras, P.; O’Shea, K.; Dionysiou, D. D. Innovative visible light-activated sulfur doped TiO₂ films for water treatment. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *107*, 77–87.
162. Ramacharyulu, P. V. R. K.; Praveen Kumar, J.; Prasad, G. K.; Sreedhar, B. Sulphur doped nano TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of a toxic chemical in presence of sunlight. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *148*, 692–698.
163. Leostean, C.; Stefan, M.; Pana, O.; Cadis, A. I.; Suci, R. C.; Silipas, T. D.; Gautron, E. Properties of Eu doped TiO₂ nanoparticles prepared by using organic additives. *J. Alloys Compd.* **2013**, *575*, 29–39.
164. Chi, C.-S.; Choi, J.; Jeong, Y.; Lee, O. Y.; Oh, H.-J. Nitrogen and europium doped TiO₂ anodized films with applications in photocatalysis. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 4676–4680.

165. Wang, R.; Wang, F.; An, S.; Song, J.; Zhang, Y. Y/Eu co-doped TiO₂: synthesis and photocatalytic activities under UV-light. *J. Rare Earths* **2015**, *33*, 154–159.
166. Lei, B.-X.; Zhang, P.; Xie, M.-L.; Li, Y.; Wang, S.-N.; Yu, Y.-Y.; Sun, W.; Sun, Z.-F. Constructing hierarchical porous titania microspheres from titania nanosheets with exposed (001) facets for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **2015**, *173*, 497–505.
167. Xiao, J.; Tao, R.; Costa, B. F. O.; Paixão, J. A. Nanostructured Titania Photoanodes for Dye Solar Cells. *Mater. Today Proc.* **2015**, *2*, 141–146.
168. Grätzel, M. The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 167–174.
169. O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
170. Bianchi, C. L.; Pirola, C.; Galli, F.; Cerrato, G.; Morandi, S.; Capucci, V. Pigmentary TiO₂: A challenge for its use as photocatalyst in NO_x air purification. *Chem. Eng. J.* **2015**, *261*, 76–82.
171. Zhang, L.; Qin, Y.; Chen, B.; Peng, Y.; He, H.; Yuan, Y. Catalytic reduction of SO₂ by CO over CeO₂-TiO₂ mixed oxides. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2016**, *26*, 2960–2965.
172. Gros, V.; Sciare, J.; Yu, T. Air-quality measurements in megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing. *Comptes Rendus Geosci.* **2007**, *339*, 764–774.
173. Bashir, S.; Liu, J. Nanomaterials and Their Application. In *Advanced Nanomaterials and their Applications in Renewable Energy*; Elsevier, 2015; pp. 1–50.
174. Refractive index of TiO₂ (Titanium dioxide). Pieejams internetā: <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=TiO2&page=Devore-o> [atsauce 17.09.2015.].
175. Park, M.; Kwak, B. S.; Jo, S. W.; Kang, M. Effective CH₄ production from CO₂ photoreduction using TiO_{2/x} mol% Cu-TiO₂ double-layered films. *Energy Convers. Manag.* **2015**, *103*, 431–438.
176. Do, J. Y.; Im, Y.; Kwak, B. S.; Kim, J.-Y.; Kang, M. Dramatic CO₂ photoreduction with H₂O vapors for CH₄ production using the TiO₂ (bottom)/Fe-TiO₂ (top) double-layered films. *Chem. Eng. J.* **2015**, *275*, 288–297.
177. Kim, S. B.; Hwang, H. T.; Hong, S. C. Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere* **2002**, *48*, 437–444.
178. Scopus - Analyze search results. Pieejams internetā: <http://www.scopus.com/term/analyzer.url?sid=6DCC5A5497718C2FD96637BD36467EAA.fM4vPBipdL1BpirDq5Cw%3a140&origin=resultslist&src=s&s=TITL E-ABS-KEY%28TiO2%29&sort=plf-f&sdt=sisr&sot=b&sl=19&count=27767&analyzeResults=Analyze+results&ref=%28photocatalysis%29&txGid=6DCC5A5497718C2FD96637BD36467EAA.fM4vPBipdL1BpirDq5Cw%3a36> [atsauce 01.09.2015.].
179. Drunka, R. Aktīvu nanostrukturētu TiO₂ fotokatalizatoru izstrāde. Bakalaura darbs, Latvijas Universitāte: Rīga, 2010.
180. Chornaja, S.; Drunka, R.; Dubencovs, K.; Zhizhkuna, S.; Jankovica, D.; Kunakovs, J.; Krūmiņa, A.; Sile, E. Au Supported TiO₂-Nanofibers as Novel Catalysts for Glycerol Oxidation. *Key Eng. Mat.*, **2018**, *762*, 294–299.

Promocijas darbs “Modificētu TiO₂ fotokatalizatoru izstrāde un to īpašības”
izstrādāts LU ķīmijas fakultātē, eksperimentālie rezultāti iegūti RTU Neorganiskās
Ķīmijas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi un izmantoti tikai
literatūras sarakstā norādītie informācijas avoti, kā arī iesniegtā darba elektroniskā
kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____ / Reinis Drunka/

2018. gada _____

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Zinātniskais vadītājs: Dr.habil.sc.ing, prof. Jānis Grabis

Paraksts: _____ /Jānis Grabis /

2018. gada _____

Darbs iesniegts

LU Ķīmijas nozares Promocijas padomē: _____ (*datums*)

Padomes sekretārs: Jāzeps Logins _____

(*paraksts*)

Darbs aizstāvēts Promocijas padomes sēdē :

2018.gada 15. novembrī, protokols Nr. _____

(*protokola Nr.*)

Padomes sekretāre: Vita Rudoviča _____

(*paraksts*)

PATEICĪBAS

Izsaku vislielāko pateicību promocijas darba zinātniskajam vadītājam Dr. habil.sc. ing. Jānim Grabim par atbalstu, idejām un kritiku promocijas darba izstrādes laikā un iespēju pilnveidot sevi RTU Neorganiskās ķīmijas institūta Plazmas procesu laboratorijā šo pēdējo 10 gadu laikā. Paldies par uzticēšanos un iespēju patstāvīgi izvēlēties paraugu sintēzes metodes.

Velos izteikt vissirsnīgāko pateicību pētniecei Dzidrai Jankovičai par ieguldījumu paraugu modificēšanā, pieredzes bagātām diskusijām un rezultātu apspriešanu, kā arī par atbalstu ikdienas darbos laboratorijā.

Vēlos pateikties pētniecei Aijai Krūmiņai par paraugu kvantitatīvajām un kvalitatīvajām analīzēm. Sirsnīgs paldies arī pētniecei Dzintrai-Ārijai Rašmanei par paraugu īpatnējās virsmas analīzēm.

Vēlos izteikt pateicību visam RTU Neorganiskās ķīmijas institūta draudzīgajam kolektīvam par iespēju gūt pieredzi un mācīties no Jums visiem.

Liels paldies Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūta vadošajam pētniekam Dr.phys Krišjānim Šmitam par iespēju līdzdarboties paraugu SEM un TEM attēlu iegūšanā un izsmeltošām konsultācijām paraugu morfoloģiju jautājumos, kā arī par idejām PEO sintēžu realizēšanā. Paldies arī par atbalstu luminescento īpašību pētījumos.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei par pacietību, atbalstu un motivēšanu brīžos, kad ar darba izstrādi neveicās kā plānots.

PIELIKUMI

1.pielikums.

ISO metožu saraksts, kurās aprakstīta metodika fotokatalītisko īpašību noteikšanai, kā arī fotokatalizatoru lietošanai.

ISO 10677: 2011 - Ultraviolet light source for testing semiconducting photocatalytic materials

ISO 14605: 2013 - Light source for testing semiconducting photocatalytic materials used under indoor lighting environment

ISO 10678: 2010 - Determination of photocatalytic activity of surfaces in aqueous medium by degradation of methylene blue

ISO 27448: 2009 - Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials - Measurement of water contact angle

ISO 10676: 2010 - Test method for water purification performance of semiconducting photocatalytic materials by measurement of forming ability of active oxygen

ISO 22197-1:2007 - Test methods for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials: (under revision) Part 1: Removal of nitric oxide

ISO 22197-2: 2011 - Test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials – Part 2: Removal of acetaldehyde

ISO 22197-3: 2011 - Test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials – Part 3: Removal of toluene

ISO 22197-4:2013 - Test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part4: Removal of formaldehyde

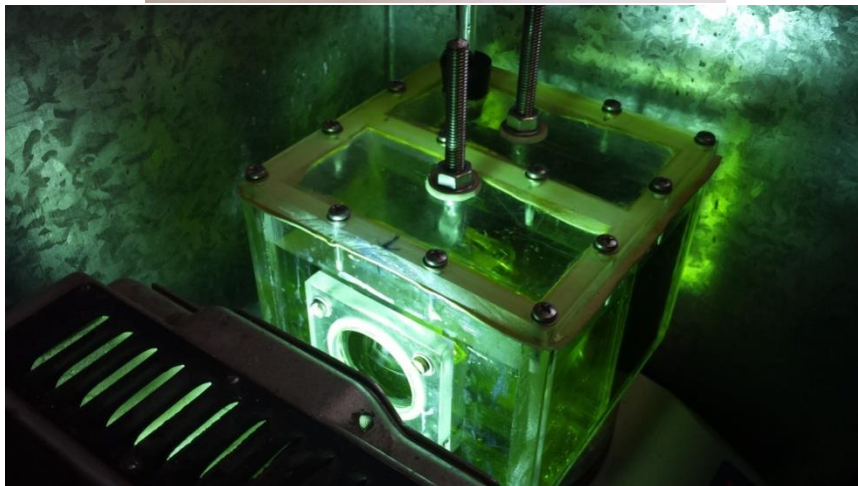
ISO 22197-5:2013 - Test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 5: Removal of methylmercaptane

ISO 27447: 2009 -Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials

ISO 13125:2013 - Test method for antifungal activity of semiconducting photocatalytic materials

2. pielikums.

Tālākiem fotokatalīzes pētījumiem izgatavotais reaktors ūdens sadalīšanai un ūdeņraža ieguvei, kā arī gāzveida vielu sadalīšanai, lietojot modificētus, uz virsmas fiksētus TiO₂ fotokatalizatorus.



60 min using Anton Paar Masterwave BTR microwave system. Solution was stirred with speed of 700 rpm during the reaction. The reaction pressure was 27 bar. The experimental conditions of microwave-assisted synthesis are shown in Fig. 1. After cooling KOH solution was decanted from the vessel, and obtained TiO₂ suspension was diluted with large amount of deionised water to decrease concentration of KOH. Finally, the obtained solution was filtered using 1.0 µm cellulose nitrate membrane filter. Particles were washed on filter several times with 1 M HCl, deionised water and 96% ethanol till pH was 7. The powder was dried at 110 °C for 24 h. After drying TiO₂ nanofiber powder was stirred in 1 M HCl solution for 24 h to remove titanates. As prepared nanofibers were X-ray amorphous and were calcined at 500 °C for 2 h.

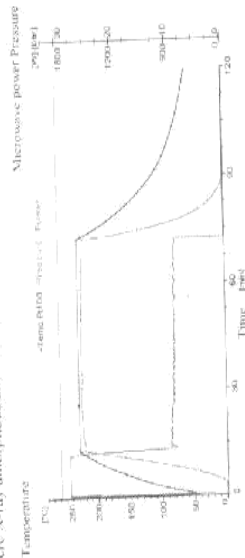


Fig. 1 Experimental conditions of microwave-assisted synthesis of TiO₂ nanofibers

Modification of TiO₂ Nanofibers with Au, Pt, Pd, and Ag Nanoparticles. As-prepared nanofibers were modified with Au, Pt, Pd, and Ag nanoparticles using chemical deposition method. AuCl₃·H₂O, H₂O, PdCl₂, and AgNO₃ were used as Au, Pt, Pd, and Ag sources, respectively. Sodium borohydride was used for reduction of AuCl₃·H₂O, PdCl₂, and AgNO₃ solution. Samples 1 wt% of dopant were prepared. Samples doped with Au, Pt, and Ag were calcined at 500 °C for 2 h, but sample doped with Pd was calcinated only at 120 °C for 2 hours because Pd oxidizes to PdO₂ at 500 °C temperature.

Morphology and Specific Surface Area. The morphological characterization of the obtained samples was done using SEM and TEM systems *Zeiss Leo* and *FEI Tecnai*. Specific surface area of modified nanofibers was measured using BET method and *HRGM 3* gas analyzer.

Phase Content, Chemical Analysis. To control phase content and chemical composition of the obtained samples, XRD and XRF methods were used *Bruker D8 Advance* and *SA Pioneer* systems were used, respectively.

Photocatalytic Properties. To compare photocatalytic properties of modified TiO₂ nanofibers degradation of methylene blue (MB) solution under VIS irradiation was used *Ocean LED/ANCE* 100 W LED lamp (10000 lm, 4000 K) was used as VIS light source. The distance from sample to the lamp was 11 cm. 100 mL of MB solution with concentration 7.2 mg/L was used in each experiment. Only 0.1000 g of prepared photocatalysts were added to the MB solution. 1.5-3.0 mL of MB solution were taken out for measurement for photometric analysis. To separate photocatalysts particles from the suspension samples were centrifuged with rotation speed 8000 rpm for 5 min. To control changes in concentration of MB solution spectrophotometer *Jenway 6300* and 10 mm quartz cuvette were used. Deionized water was used as a reference for calibration. All measurements were done at wavelength 664 nm.

Submitted: 2017-06-10
 Received: 2017-09-11
 Accepted: 2017-10-17
 Online: 2018-02-05

Preparation of Au, Pt, Pd and Ag Doped TiO₂ Nanofibers and their Photocatalytic Properties under LED Illumination

Reinis Drunka*, Janis Grabis and Aija Krumina

Riga Technical University, Institute of Inorganic Chemistry, P. Valdemāra 3/7, Riga, Latvia

*reinis.drunka@rtu.lv

Keywords: titania, TiO₂, photocatalysis, nanofibers, microwave synthesis

Abstract In the present work the formation of active TiO₂ nanofibers in microwave-assisted synthesis and their modification with Au, Pt, Pd and Ag nanoparticles were studied. Anatase nanowire and 10 M KOH solution were used as raw materials. Microwave-assisted synthesis permitted to obtain TiO₂ nanofibers and nanowires with a diameter of 110 nm and a specific surface area 158.5 m²/g. Chemical deposition method was used to modify TiO₂ nanofibers with precious metal nanoparticles. After modification specific surface area decreased and was in range 73.1-74.7 m²/g. Photocatalytic activity was determined by degradation of the methylene blue (MB) solution under visible light irradiation. High intensity LED lamp was used as a light source. The obtained samples showed higher photocatalytic activity with respect to pure TiO₂ nanofibers. The doped TiO₂ nanofibers were suitable for degradation of harmful organic compounds as well as for hydrogen production by water splitting.

Introduction

Titanium dioxide is a widely used multifunctional material due to its excellent chemical and physical properties, as well as its great accessibility and moderate cost. TiO₂ photocatalysis is used in a variety of applications and products in the environmental and energy field [1]. Due to its large band gap 3.2 eV, pure anatase cannot absorb sun light effectively in visible light spectral part. Dopants such as Pt, Au, Ag, Pd, Ni, Bi, S, C, WO₃ [2-9], and other are promising activators for TiO₂ as these can decrease band gap of anatase and increase photocatalytic activity significantly. Photocatalytic activity can be increased also by increasing specific surface area. Previous studies showed that TiO₂ nanostructures, doped with precious metals can reach higher photocatalytic activity than doped with other dopants [2-5, 10]. Moreover, our previous studies showed that photocatalytic activity of TiO₂ is highly dependent on morphology [11].

Microwave-assisted synthesis has become more and more popular for nanoparticles preparation instead of classical hydrothermal synthesis due to its short reaction time. The time for such synthesis can be up to 36 times shorter [12,13].

Light source plays an important role in photocatalysis. Typically, researchers are focused on solar light as a light source for photocatalysis, but the intensity of this light source is not constant and cannot be used at night or in bad weather conditions. LED lamps have more stable spectrum in the long term, and electricity consumption also is low. It would be an advantage to use them also in photocatalysis when solar light is not available [14].

In this work microwave-assisted synthesis was used to prepare TiO₂ nanofibers with large specific surface area. Chemical deposition method allowed to obtain TiO₂ nanofibers doped with Au, Pt, Pd, and Ag. Photocatalytic properties of obtained photocatalysts were tested using high intensity LED light source.

Experimental

Synthesis of TiO₂ Nanofibers. TiO₂ nanofibers were prepared by microwave-assisted synthesis method. For this purpose 6 g of TiO₂ anatase nanopowder (*Sigmar-Aldrich*, > 99.7%, < 25 nm particle size) was dissolved in 670 mL of 10 M KOH at room temperature. This aqueous solution was poured into microwave Teflon vessel. The microwave treatment was performed at 245 °C for

All rights reserved. No part of this paper may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or by any information storage and retrieval system, without the written permission of the author.

Results and Discussion

SEM and TEM micrographs demonstrate that TiO₂ nanofibers were successfully prepared and doped with precious metal nanoparticles (Fig. 2).

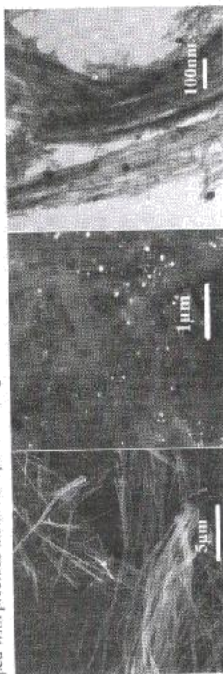


Fig. 2. SEM micrographs of TiO₂ nanofibers: A) pure nanofibers calcinated at 500 °C for 2 h; B) TiO₂ nanofibers doped with 1% Au (backscattered detector). Gold nanoparticles are highlighted in white color. TEM micrograph. C) TiO₂ nanofibers doped with 1% Au

B and C micrographs demonstrate TiO₂ nanofibers modified with 1% gold nanoparticles. Similar morphology was also noticed for all other obtained photocatalysts. Nanofibers with diameter 10–30 nm and length up to 300 μm were obtained after calcination. The average particle size of dopant was in range 15–25 nm depending on dopant. As prepared TiO₂ nanofibers were with extremely large specific surface area – 158.5 m²/g. After modifications TiO₂ nanofibers had specific surface area in the range of 73.1–74.7 m²/g (Table 1). Results of XRF analysis showed that all modified TiO₂ nanofiber samples contained dopant amount close to 1 wt%

Table 1. Properties of pure and doped TiO₂ nanofibers and raw materials

Sample	Content of dopant [%] (XRF)	Specific surface area [m ² /g] (BET)
TiO ₂ -1%-Au	0.95	73.1
TiO ₂ -1%-Pt	1.10	75.2
TiO ₂ -1%-Pd	1.10	74.1
TiO ₂ -1%-Ag	1.12	74.7
Pure TiO ₂ nanofibers (without calcination)	-	158.5
Pure TiO ₂ nanofibers (after calcination at 500 °C for 2 h)	-	85.4
Pure TiO ₂ anatase nanopowder (Sigma-Aldrich)	-	43.5

XRD analysis showed that all samples after calcination also contained some amorphous phase (Fig. 3). This could be explained by small nanoparticle size. It was noticed that all samples showed strong anatase maxima. Some unnamed mixed phase maxima for base centered monoclinic TiO₂ were also noticed. Weak precious metal maxima were obtained only as signs on base line and could be explained by low content and small crystalline size. The average crystalline size for dopants was 10–15 nm and for nanofibers 15–20 nm

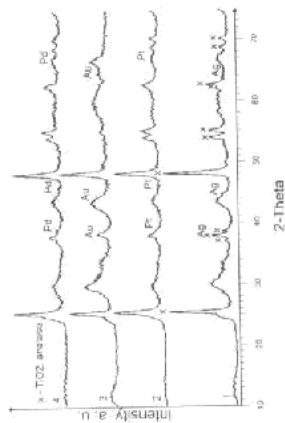


Fig. 3. XRD patterns of doped TiO₂ nanofibers: 1 – TiO₂ nanofibers doped with 1 wt% Ag and calcinated at 500 °C for 2 h; 2 – nanofibers doped with 1 wt% Pt and calcinated at 500 °C for 2 h; 3 – nanofibers doped with 1 wt% Au and calcinated at 500 °C for 2 h; 4 – TiO₂-1%-Pd calcinated at 120 °C for 2 h

TiO₂ nanofiber doped with 1% Au sample reached MB degradation degree of 97.5% in 60 minutes (Fig. 4). Only TiO₂ sample doped with 1% Pt demonstrated about 1.5% lower photocatalytic activity. When doped with 1% Pt and 1% Ag, TiO₂ nanofiber samples reached degradation rate of MB 86.2% and 70.4% under VIS light irradiation.

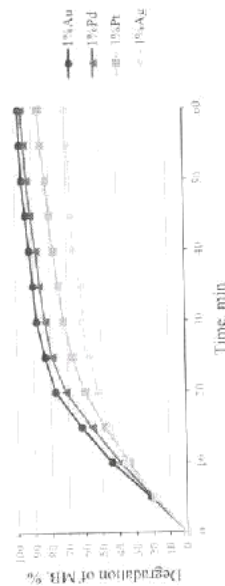


Fig. 4. The influence of TiO₂ nanofibers doped with various precious metal on degradation of MB solution under visible irradiation by using high intensity LED light source

Conclusions

TiO₂ nanofiber sample doped with 1 wt% Au nanoparticles demonstrated the greatest photocatalytic activity: the MB degradation rate reached 97.5% in 60 min test, while nanofibers doped with 1 wt% Ag reached only 70.4%. Smaller particle size for substrate and for the dopant and also increased specific surface area are the key to increased photocatalytic activity of TiO₂. The activity of modified TiO₂ nanofibers increases in the following order: Ag < Pd < Pt < Au. These results correspond to our previous research results under UV and VIS where high pressure mercury lamp and halogen lamp were used, respectively. Under the high intensity LED lamp VIS illumination TiO₂ nanofiber samples can be used for solving environmental pollution and green energy problems.

Acknowledgments

The financial support of National research program project IMIS⁺ is greatly acknowledged.

References

- [1] A.N. Banerjee, N. Hamzahad, S.W. Joo, A comparative study of the effect of Pd-doping on the structural, optical, and photocatalytic properties of sol-gel derived anatase TiO₂ nanoparticles. *Ceram Int*. 42 (2016) 12010-12026.
- [2] S. Banerjee, D.D. Dionysium, S.C. Pillai, Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Appl Catal B Environ*. 176-177 (2015) 396-428.
- [3] M.R. Bayati, A.Z. Moshfegh, F. Golestani-Fard, On the photocatalytic activity of the sulfur doped titania nano-porous films derived via micro-arc oxidation. *Appl Catal Gen*. 389 (2010) 60-67.
- [4] F. Chekin, S. Bagheri, S.B. Abd Hamid, Synthesis of Pt doped TiO₂ nanoparticles: Characterization and application for electrocatalytic oxidation of l-methionine. *Sens. Actuators B Chem*. 177 (2013) 898-905.
- [5] G. Colon, M. Maseu, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, A. Kubacka, M. Fernández-García, Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO₂. *J. Mol. Catal. Chem*. 320 (2010) 14-18.
- [6] L. Cai, K.N. Hou, K.S. Hui, S.K. Lee, W. Zhou, Z.P. Wan, C.N.H. Jhoc, Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes. *Mater Lett*. 75 (2012) 175-178.
- [7] A. Di Paola, M. Bellardita, B. Megna, F. Parrino, L. Palmisano, Photocatalytic oxidation of trans-ferulic acid to vanillin on TiO₂ and WO₃-loaded TiO₂ catalysis. *Chem Today*. 252 (2015) 195-200.
- [8] R. Drunka, J. Grabis, D. Jankovica, A. Krumina, D. Rasmann, Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of sulphur and platinum modified TiO₂ nanofibers. *IOP Conf. Ser Mater Sci Eng*. 77 (2015) 012010.
- [9] R. Drunka, J. Grabis, A. Krumina, Microwave Assisted Synthesis, Modification With Platinum And Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanofibers. *Mater Sci*. 22 (2016) 138-141.
- [10] M.R. Espino-Estévez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araba, J.P. Espinós, J.A. Ortega-Méndez, J.M. Doña-Rodríguez, Effect of TiO₂-Pd and TiO₂-Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol. *Chem. Eng J*. 298 (2016) 82-95.
- [11] Y. Hao, X. Shao, B. Li, L. Hu, T. Wang, Mesoporous TiO₂ nanofibers with controllable Au loadings for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Mater Sci Semicond. Process*. 40 (2015) 621-630.
- [12] J.H. Lee, J.I. Youn, Y.J. Kim, I.K. Kim, K.W. Jang, H.J. Oh, Photocatalytic characteristics of boron and nitrogen doped titania film synthesized by micro-arc oxidation. *Ceram. Int*. 41 (2015) 11899-11907.
- [13] Y. Li, Y. Wang, J. Kong, H. Jia, Z. Wang, Synthesis and characterization of carbon modified TiO₂ nanotube and photocatalytic activity on methylene blue under sunlight. *Appl. Surf. Sci*. 344 (2015) 176-180.
- [14] M. Martín-Soler, C. Pablos, R. van Grieken, J. Marinán, Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps. *Appl. Catal B Environ*. 215 (2017) 1-7.

Au Supported TiO₂-Nanofibers as Novel Catalysts for Glycerol Oxidation

Svetlana Chornaja^{1,a}, Reinis Drunka^{2,b}, Konstantins Dubencovs^{1,c},
Svetlana Zhizhkuna^{1,d}, Dzidra Jankovica^{2,e}, Janis Kunakovs^{1,f}, Aija Krumina^{2,g}
and Elina Sile^{1,h}

¹Institute of Applied Chemistry, Riga Technical University, Latvia

²Institute of Inorganic Chemistry, Riga Technical University, Latvia

^asvetlana.chornaja@rtu.lv, ^breinis.drunka@rtu.lv, ^ckonstantins.dubencovs@rtu.lv

^dsvetlana.zizhkuna@rtu.lv, ^edzidra.jankovica@rtu.lv, ^fkunakovs@inbox.lv, ^gkruminaaj@igmail.com,

^helina.sile@rtu.lv

Keywords: glycerol oxidation, catalysis, gold, titanium oxide, nanofibers

Abstract: Composites of Au supported on the TiO₂-nanofibers (Au/NF-TiO₂) were synthesized and tested in glycerol oxidation processes. TiO₂-nanofibers were prepared by a microwave-assisted hydrothermal synthesis method. Chemical deposition method was used for nanofibers modification with Au nanoparticles. Oxidation of aqueous glycerol solutions by molecular oxygen in the presence of Au/NF-TiO₂ nanocomposites was performed. It was found that Au/NF-TiO₂ composites are catalytically active in alkaline glycerol water solutions. The main product of glycerol catalytic oxidation was glyceric acid. By-products were – tartaric, lactic, glycolic, oxalic, acetic and formic acid. It was shown that Au/NF-TiO₂ catalytic activity and selectivity depend on Au weight loading, glycerol/Au molar ratio, oxygen pressure and NaOH initial concentration. The best result was achieved using the 0.5 wt% Au/NF-TiO₂ catalyst selectively by glyceric acid was 76% with glycerol conversion 100%.

Introduction

Glycerol is the main by-product of biodiesel production. The effective utilization of glycerol will have a positive effect on the economics of the biodiesel production. Heterogeneous glycerol oxidation using supported gold nanoparticles as catalysts is one of the preferable glycerol utilization methods. Many potential compounds, for example, glyceric acid, lactic acid, glyceraldehyde, glycolic acid, tartaric acid and others, can be obtained by glycerol selective oxidation. Supported Pd, Pt and Au catalysts have all been found very active in glycerol oxidation processes [1]. In comparison with others, Au catalysts are characterized by a greater resistance against metal surface overoxidation, and thereby these catalysts can be applied at higher oxygen pressure with aim to reach greater glycerol conversion [2, 3]. When gold containing catalysts are used, a basic medium is necessary [4, 5]. Under these conditions, the distribution of glycerol oxidation products can differ depending on the type of support used. The most popular Au supports are metal oxides (TiO₂, Al₂O₃, V₂O₅ etc.) [6, 7] and carbon based materials [8, 9]. The most common supports are nanopowder type supports, but popularity of other type Au supports, like carbon nanofibers, nanofibers and nanowires, increases [9]. The catalytic activity of Au supported TiO₂ nanopowder is well known in various processes including selective glycerol oxidation in aqueous solutions [8, 10]. But TiO₂ nanoparticles with other morphologies – TiO₂ nanowires, have been studied in glycerol oxidation only in our previous work [11]. It was shown [11] for the first time that novel TiO₂ nanofibers supported platinum catalysis are catalytically active in the glycerol oxidation processes. The best result was achieved using the 4.8 wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst, selectively by glyceric acid was 63% with glycerol conversion 100%. It was also observed, that the 4.8 wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst demonstrated better resistance against overoxidation at elevated oxygen pressure than Pt supported TiO₂ nanopowder catalyst. In this work novel Au containing nanocomposites in glycerol oxidation are studied – Au supported TiO₂ nanofibers (Au/NF-TiO₂). The TiO₂ nanofibers were prepared by a microwave-assisted synthesis method. Until now the catalytic properties of Au/NF-TiO₂ composites have been used in other processes, for example, in photocatalysis processes [12].

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, without the written permission of Trans Tech Publications, www.scientific.net. (0858-5265-2018-13170-39)

Experimental

TiO₂ Nanofibers Preparation. TiO₂ samples were prepared by a microwave method, which is similar to hydrothermal method, but with shorter reaction time. For this purpose, 6.00 g of TiO₂ anatase nanopowder (Sigma-Aldrich, >99.7 wt%, <25 nm particle size) were dissolved in 670 mL of 10 mol/L KOH water solution at room temperature. Then the solution was poured into a microwave vessel made of Teflon. The microwave treatment was performed at 230 °C for 60 min using *Anton Paar Microwave-ETH* microwave system. During the reaction the solution was stirred with a speed of 700 rpm. The reaction pressure was 27 bar. The as-obtained solution was then cooled down to room temperature and left to precipitate TiO₂ particles. Then the KOH solution was decanted from the vessel, and the obtained TiO₂ suspension was diluted with a large amount of deionized water to decrease the concentration of KOH. Washing and decanting procedures were repeated several times. Finally, a certain amount of 1.0 mol/L HCl was added to TiO₂ suspension to reduce pH to 7.0. The obtained suspension was filtered using a 1.0 µm cellulose nitrate membrane filter. TiO₂ particles on the filter were washed several times with deionized water and 96% ethanol. The powder was submitted to drying at 110 °C for 24 h. After drying, the TiO₂ nanofiber powder was stirred in a 1 mol/L HCl solution for 24 h to remove potassium titanates and then was washed and dried.

TiO₂ Nanofibers Modification with Gold Nanoparticles. A golden wire was dissolved in a HNO₃/HCl mixture with a ratio of 3:1 to prepare AuCl₃. The obtained solution was heated to remove acids and to obtain dry AuCl₃. The obtained salt was used to prepare AuCl₃ solution (0.6 g of TiO₂ nanofibers was dispersed in 50 mL ethanol for 1 h in an ultrasound bath, 50 mL of deionized water were added to the TiO₂ nanofibers suspension. The obtained suspension was heated up to 50 °C and stirred for 20 min. Suspension's pH value was adjusted to 1-2 using HCl, 10 mL of water were added to a certain amount of the AuCl₃ solution, and the pH value was adjusted to 7 using a 0.18 mol/L K₂CO₃ solution. Then the AuCl₃ solution was added to the TiO₂ nanofibers suspension, pH value for the obtained mixture was set to 6-6.5 by adding NH₄OH water solution. The prepared mixture was heated and stirred at 50 °C for 1 h, and then 0.04 g of sodium borohydride were added to form metallic gold. The reduction was continued while stirring at 50 °C for 1 h. After the TiO₂ nanofibers modification with gold was completed, the suspension was filtered on a membrane filter, washed with deionized water and ethanol several times, dried at 110 °C for 24 h and calcinated at 300 °C for 2 h.

Catalysis Testing. The characterization of novel nanocomposites' morphology, crystallization, chemical content and specific surface area was done by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and BET specific surface area analysis method. **Glycerol Oxidation Method and Products Analysis.** Glycerol oxidation was carried out in an autoclave ROTIL Model II, connected with a gas burette. The oxidation method has been described in [11]. In order to determine the concentration of the reaction products, liquid samples were collected periodically from the reaction mixture after certain periods of time. The reaction mixture samples were filtered for separation of catalysts. The filtered samples were analyzed by high-performance chromatograph equipped with UV-VIS and *ELSD-LTH* detectors. A Waters IC-PAC *Ion-Exchange* column (500×7.8 mm) (75 °C) was used with aqueous trifluoroacetic acid (0.045 vol% as the eluent).

Results

Composites Characterisation. In this work TiO₂ nanofibers with a specific surface area 130 m²/g were prepared and tested. Doped with Au, TiO₂ nanofibers have a specific surface area 67.8 to 84.4 m²/g depending on Au content. The XRD patterns of Au/NF-TiO₂ nanocomposites and the TiO₂ nanofibers are shown in Fig. 1. XRD patterns of the composites showed anatase and Au peaks. X-ray diffraction analysis shows that with the increase of Au loading, the characteristic Au (111) peak becomes more apparent. Fig. 2 shows a typical TEM micrograph and corresponding Au nanoparticle size distribution histogram of the 1 wt% Au/NF-TiO₂ catalyst. The morphology of the

novel composites, consisting of support and Au nanoparticles as an active phase, is visible. Particle size distribution was obtained by counting onto the micrographs at least 300 particles, and the mean particle diameter (d_w) was calculated. The average size of Au nanoparticles calculated was 26.6 nm. TEM analysis indicates that the microfibers consist of a large amount of individual nanowires. By analysing the XRD and TEM data, it is possible to conclude that Au crystallite size (d_h) and the average size of Au nanoparticles calculated by TEM are approximately equal.

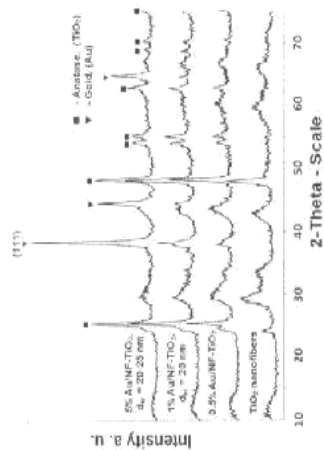


Fig. 1. XRD of the TiO_2 nanofibers and 0.5 wt% Au/NF- TiO_2 , 1 wt% Au/NF- TiO_2 , 5 wt% Au/NF- TiO_2 nanocomposites

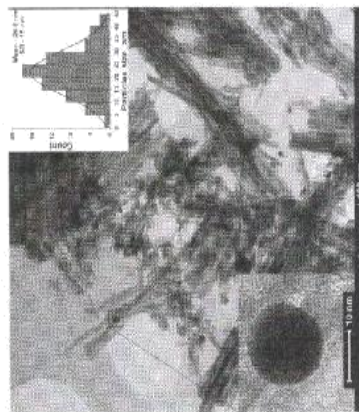


Fig. 2. TEM microphotograph of the 1 wt% Au/NF- TiO_2 composite and corresponding Au nanoparticles size distribution histogram

Glycerol Oxidation Influence of Au Weight Loading on the Composites' Catalytic Activity. The prepared supported Au composites were tested in glycerol oxidation in alkaline water solutions. It was found that Au/NF- TiO_2 composites are catalytically active in alkaline glycerol solutions; glyceric acid is obtained as the main product of the reaction with glycolic, tartaric, lactic, oxalic, acetic and formic acids as by-products. All oxidation products were present in the form of their salts. From Fig. 3, it can be seen that Au weight loading on the catalyst significantly affects glycerol

conversion, product yield and selectivity. The largest glycerol conversion (100%) and glyceric acid selectivity (76%) were obtained using the 0.5 wt% Au/NF- TiO_2 catalyst. The glycerol conversion increase from 28% to 100% can be explained by the increase of catalyst's specific surface area from 67.8 to 84.4 m^2/g with Au weight loading decrease from 5 to 0.5 wt%. Selectivity to glyceric acid increases, but selectivity to glycolic acid decreases when Au weight loading decreases from 5 to 0.5 wt%.

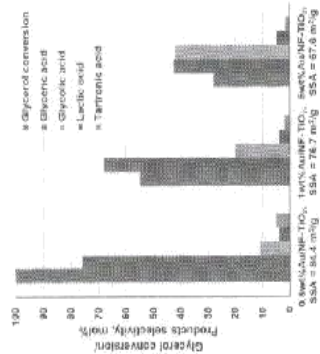


Fig. 3. Effect of Au weight loading on glycerol conversion and product selectivity. Reaction conditions: $[\text{glycerol}] = 0.3 \text{ mol/L}$, $[\text{PtO}_2] = 6 \text{ bar}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, oxidation time 3 h, $[\text{Au}(\text{NaOH})] = 1.5 \text{ mol/L}$, 1 wt% Au/NF- TiO_2 (SSA = 67.8 m^2/g), 0.5 wt% Au/NF- TiO_2 (SSA = 84.4 m^2/g)

Influence of $n(\text{glycerol})/n(\text{Au})$. Influence of $n(\text{glycerol})/n(\text{Au})$ ratio on glycerol conversion and product selectivity is represented in Fig. 4. Decreasing the $n(\text{glycerol})/n(\text{Au})$ ratio from 8000 to 5000 mol/mol or increasing the catalyst content in the reaction mixture results in glycerol conversion gradual increase from 27% to 100% in the case of the 0.5 wt% Au/NF- TiO_2 catalyst (Fig. 4 (left)) and from 14% to 55% in the case of the 1 wt% Au/NF- TiO_2 catalyst (Fig. 4 (right)). With a decrease of the $n(\text{glycerol})/n(\text{Au})$ ratio from 8000 to 5000 mol/mol, the selectivity to glyceric acid increases from 54% to 76% in the case of the 0.5 wt% Au/NF- TiO_2 catalyst and only from 55% to 68% for the 1 wt% Au/NF- TiO_2 catalyst. At different $n(\text{glycerol})/n(\text{Au})$ ratios selectivity to glycolic acid increases from 20% to 30% and from 10% to 30% for the 1 wt% Au/NF- TiO_2 and the 0.5 wt% Au/NF- TiO_2 catalysts, accordingly.

Influence of Oxygen Pressure. The advantage of gold based catalysts in comparison to the classic Pt and Pd systems is in the absence of the gold catalysts' surface deactivation by molecular oxygen in the process of alcohol and aldehyde oxidation [2, 3]. In this work we have investigated oxygen pressure influence on the 1 wt% Au/NF- TiO_2 catalyst's activity and selectivity in the range of 3 to 9 bar (Fig. 5). As it can be seen, catalyst becomes more active when pressure is elevated from 3 to 9 bar. By increasing oxygen pressure from 3 to 9 bar, glycerol conversion is raised from 10% to 67%. Catalyst selectivity to glyceric acid also rises with pressure elevation, selectivity to glyceric acid increases from 61% to 73% when pressure is elevated from 3 to 9 bar.

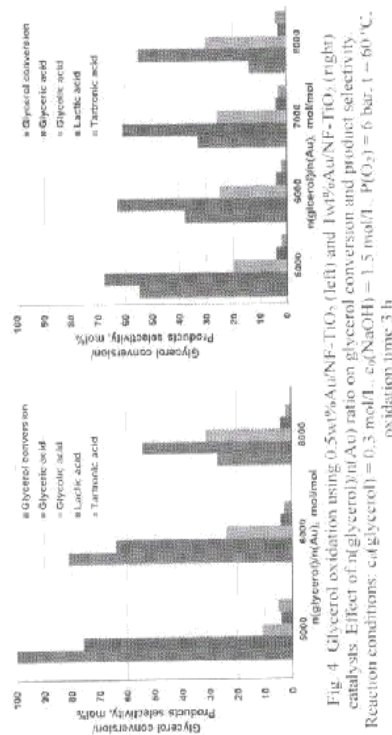


Fig. 4 Glycerol oxidation using 0.5wt% Au/NF-TiO₂ (left) and 1wt% Au/NF-TiO₂ (right) catalysts. Effect of n(glycerol)/n(Au) ratio on glycerol conversion and product selectivity. Reaction conditions: c(glycerol) = 0.3 mol/L, c(NaOH) = 1.5 mol/L, P(O₂) = 6 bar, t = 60 °C, oxidation time 3 h

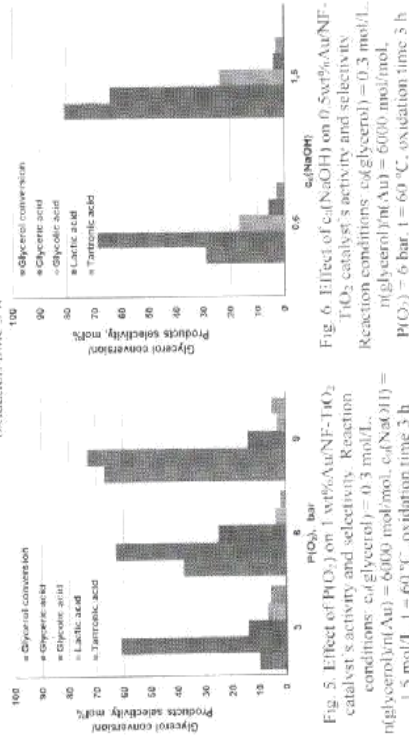


Fig. 5. Effect of P(O₂) on 1wt% Au/NF-TiO₂ catalyst's activity and selectivity. Reaction conditions: c(glycerol) = 0.3 mol/L, n(glycerol)/n(Au) = 6000 mol/mol, c(NaOH) = 1.5 mol/L, t = 60 °C, oxidation time 3 h

Influence of NaOH. A base plays a significant role if Au catalysts are used in glycerol oxidation processes. It has been demonstrated [4] that supported gold catalysts are active in the basic environments only. The glycerol oxidation process has usually been studied at pH = 11-12. In this work the prepared supported Au catalysts were tested in glycerol oxidation in alkaline water solutions. We have investigated NaOH influence on the 0.5wt% Au/NF-TiO₂ catalyst's activity and selectivity in the range of c(NaOH) from 0.6 to 1.5 mol/L (pH = 12). Initial NaOH concentration influence on the 0.5 wt% Au/NF-TiO₂ catalyst's activity and product distribution is summarized in Fig. 6. According to Fig. 5, it can be seen that with an increase of NaOH concentration from 0.6 to 1.5 mol/L, glycerol conversion significantly increases from 28% to 82%. It can also be seen that glycolic acid is obtained as the main product, but selectivity to glycolic acid negligibly decreases from 68 to 64%.

Conclusions

It was found that Au/NF-TiO₂ composites are catalytically active in glycerol oxidation processes in alkaline water solutions. The main product of glycerol catalytic oxidation is glycolic acid, by-products are – tartaric, lactic, glycolic, oxalic, acetic and formic acids. It was shown that Au/NF-TiO₂ catalyst's activity and selectivity depend on Au weight loading, glycerol/Au molar ratio, oxygen pressure and NaOH initial concentration. The largest glycerol conversion (100%) and glycolic acid selectivity (76%) were obtained using the 0.5wt% Au/NF-TiO₂ catalyst. The best result is achieved over the following oxidation parameters: c(glycerol) = 0.3 mol/L, n(glycerol)/n(Au) = 5000 mol/mol, c(NaOH) = 1.5 mol/L, P(O₂) = 6 bar, t = 60 °C.

References

- [1] A. Villa, N. Dimitratos, C. F. Chan-Thaw, C. Hammond, L. Prati and G.J. Hutchings, Glycerol oxidation using gold-containing catalysts, *Acc. Chem. Res.* 48(5) (2015) 1403-1412.
- [2] N. Dimitratos, C. Messa, F. Porta, L. Prati, A. Villa, Investigation on the behaviour of Pt(O)/carbon and Pt(O)₂/Au(O)/carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 256(1-2) (2006) 21-28.
- [3] P. Gallazzi, Selective oxidation with air on metal catalysts, *Catal. Today*, 37 (1997) 405-418.
- [4] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin and G.J. Hutchings, Selective oxidation of glycerol to glycolic acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide, *Chem. Commun.* 7 (2002) 696-697.
- [5] S. Demarel-Gulens, M. Lucas, P. Claus, Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts, *Catal. Today* 102-103 (2005) 166-172.
- [6] I. Sobczak, K. Jagodzimska, M. Ziolk, Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides. A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts, *Catal. Today* 158 (2010) 121-129.
- [7] C. Xu, Y. Du, C. Li, J. Yang, G. Yang, Insight into effect of acid/base nature of supports on selectivity of glycerol oxidation over supported Au-Pt bimetallic catalysts, *App. Catal. B* 164 (2015) 334-343.
- [8] S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus, Oxidation of mono- and polyalcohols with gold. Comparison of carbon and ceria supported catalysts, *Catal. Today* 122 (2007) 292-300.
- [9] D. Wang, A. Villa, D. Su, L. Prati, R. Schögl, Carbon-supported gold nanocatalysts: Shape effect in the selective glycerol oxidation, *Chem. Cat. Chem.* 5 (2013) 2717-2723.
- [10] N. Dimitratos, A. Villa, C.L. Bianchi, L. Prati, M. Makkee, Gold on titania: Effect of preparation method in the liquid phase oxidation, *App. Catal. A* 311 (2006) 185-192.
- [11] S. Chornaja, F. Sile, R. Drunka, J. Grabis, D. Jankevica, J. Kunakova, K. Dubencova, S. Zhirkhina, V. Serga, Pt supported TiO₂-nanofibers and TiO₂-nanopowder as catalysts for glycerol oxidation, *Res. Kinet. Mech. Cat.* 119 (2016) 569-584.
- [12] M. Tahir, B. Lahir, N.A.S. Amin, Gold-nanoparticle-modified TiO₂ nanowires for plasmon-enhanced photocatalytic CO₂ reduction with H₂ under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 1289-1299.

Microwave Assisted Synthesis, Modification with Platinum and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanofibers

Reinis DRUNKA*, Janis GRABIS, Aija KRUMINA

Rīga Technical University, Institute of Inorganic Chemistry, Miera Str., Salaspils, LV-2169, Latvia

Corresponding Email: drs.drunka@ic.iit.rtu.lv

Received 16 June 2014, accepted 15 July 2015

In the present work, formation of active TiO₂ nanofibers in microwave synthesis and their modification with platinum were studied. Anatase nanopowder and 10 M KOH solution were used as raw materials. Microwave assisted synthesis method permitted to obtain TiO₂ nanofibers and nanowires, with a diameter of 10 nm and a specific surface area in the range of 70–150 m²/g. In order to modify TiO₂ nanofibers with platinum it was stirred in H₂PtCl₆ solution under UV radiation. Photocatalytic activity was determined by degradation of the methylene blue (MB) solution under UV and visible light irradiation. The obtained samples showed higher photocatalytic activity with respect to pure TiO₂ nanofibers. The doped TiO₂ nanofibers were appropriate for degradation of harmful organic compounds as well as for hydrogen production by water splitting.

Keywords: TiO₂ nanofibers, nanowires, in situ platinum photocatalysis

1. INTRODUCTION

The synthesis of nanofibers has become one of the most important research subjects in nanotechnology and various nanofibrous materials have been produced during the last decades [1]. Titania nanofibers, nanowires and nanotubes due to large specific surface area and relatively simple and cost effective preparation methods, are a promising material for photocatalytic decomposition of organic compounds, splitting water and for the sensitized solar cells [2, 3]. Many efforts have been dedicated to the modification of TiO₂ nanoparticles in their morphology and phase structures through various methods, such as the hydrothermal synthesis method, sol-gel, modification and template method. The microwave-assisted hydrothermal method has unique advantages of uniform and rapid heating in comparison with the conventional one. In addition, this method can significantly reduce the reaction time, leading to the fast crystallization and simplification of the preparation procedure [4]. However, titanium dioxide hard-gap (3.2 eV) exhibits high photocatalytic activity under ultraviolet illumination. Only 5% of sunlight is UV radiation but about 45% is visible light. A large number of investigations aimed at increasing TiO₂ photocatalytic activity under visible light have been carried out over last years. It is established that photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles and nanofibers can be increased by doping with nitrogen, sulfur [5, 6]. The improved photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles and nanofibrous films has been achieved by doping with such metal oxide as WO₃ [7]. One more promising variant is platinum [8–10]. The short reaction times provided by microwave synthesis make it ideal for rapid reaction

decrease, absorption process of MB on TiO₂ nanofibers surface.

2.2. TiO₂ nanofiber and nanowire modification with platinum

0.0300 g H₂PtCl₆·6H₂O were dissolved in 100 mL deionized water and stirred for 5 min. 1.00 g of 20 g TiO₂ nanowire powder were added to obtained solution and stirred for 30 min. To modify TiO₂ nanofibers with platinum, UV light source (HEK-56, 120 W mercury high pressure UV lamp) was used. Solution was transferred into quartz beaker and stirred under UV irradiation for 40 min. The distance from light source to beaker was 11 cm. Under UV irradiation PtCl₆²⁻ anions were reduced and TiO₂ nanofibers and nanowires were doped with platinum. After modification suspension was filtered by using 1 µm cellulose nitrate membrane filter and was washed with deionized water for several times. The obtained powder was submitted to drying at 110 °C for 24 h. After drying process TiO₂ photocatalyst nanopowder were calcinated at 500 °C for 2 h to obtain anatase.

2.3. Photocatalytic properties

Photocatalytic properties of the obtained TiO₂ nanopowder were tested by using degradation of MB solution under UV and visible light irradiation. FFK-55, 120 W mercury high pressure UV lamp was used as UV light source and Philips Terno 23 W halogen lamp as visible light source. 100 mL MB solution (7.2 mg/L) were poured in quartz beaker and stirred in the dark for 30 min to central absorbance process on TiO₂ surface. Degradation process of MB solution was controlled by using spectrophotometer Janway 6550. Absorption of MB solution was measured at wave length of 662 nm. As reference with 100%, transmission deionized water was used.

During the experiments every minute suspension samples (2 mL) were taken out and centrifuged to remove nanopowder particles before absorbance was measured.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of physical properties

Characterization of physical properties such as morphology, crystallization, chemical content, surface areas were done by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), BET surface area analysis methods, respectively.

Specific surface area were obtained by using BET method and THOMAS gas analyzer. Results of specific surface area measurements are shown in Table 1. As expected, TiO₂ nanofibers and nanowires were with extremely large specific surface (122.6–148.5 m²/g). Thermal treatment decreased specific surface area down to 125 m²/g and down to 85 m²/g after 24 h stirring process at 1 M HCl.

Doped with Pt, TiO₂ nanofibers and nanowires were with specific surface area in the range of 70–55 m²/g depending on Pt content.

The elemental analysis was done by using X-ray fluorescent spectrometer Bruker Pioneer S4. It was

obtained that samples doped with platinum contains 6.37% and 1.22% Pt.

Table 1. Comparison of specific surface area of various TiO₂ samples

Sample	Specific surface area, m ² /g
Pure TiO ₂ nanopowder (commercial)	58.2
Pure TiO ₂ nanofibers and nanowires	158.4
TiO ₂ nanofibers and nanowires after calcination at 500 °C for 2 h	135.1
TiO ₂ nanofibers and nanowires after 24 h stirring in 1 M HCl and calcination at 500 °C for 2 h	85.5
Pure TiO ₂ + 1.22% Pt nanofibers	122.6
TiO ₂ + 1.22% Pt nanofibers calcinated at 500 °C for 2 h	70.7
TiO ₂ + 6.37% Pt nanofibers calcinated at 500 °C for 2 h	53.5

The phase composition was determined by using X-ray diffraction analysis with D8 Advance Bruker AXS system. All samples were calcinated in 500 °C for 2 h in crystalline amorphous TiO₂ before XRD analysis. XRD patterns of prepared samples showed anatase peaks and small amount TiO₂ with monoclinic base centered structure indicating that TiO₂-nanofibers and nanowires were still in tetragonal structure. All XRD patterns of the calcinated samples were similar and beside anatase peaks exhibited also weak peak of amorphous phase (Fig. 1). Influence of Pt as dopant on phase composition were well shown in diffraction spectra of sample doped with 6.37% Pt. Diffraction spectrum of sample doped with 1.22% Pt was without Pt peaks. It could be explained with detection limit of system. No other shifts of the diffraction peaks were observed.

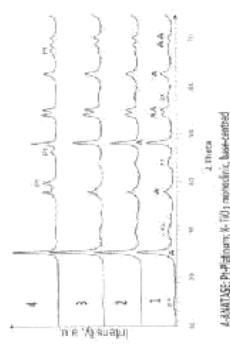


Fig. 1. XRD patterns of the calcinated TiO₂ nanofiber samples. pure TiO₂ nanofibers and nanowires (1); TiO₂ nanofibers and nanowires after stirring 24 h in 1 M HCl (2); TiO₂ nanofibers and nanowires doped with 1.22% platinum (3) and TiO₂ nanofibers and nanowires doped with 6.37% platinum.

Morphological characterization of prepared TiO₂ samples were carried out by scanning electron microscope FE SEM Mira LAMU, Tescan. SEM images are shown in Fig. 2. It is well shown that TiO₂ nanofiber architectures containing large amount of individual nanowires whose obtained in the microwave synthesis process. Homogeneous individual nanowires were with diameters from 10 nm and with length more than 1 µm.

*Corresponding author. Tel.: +371 69414711, fax: +371 62610706. E-mail address: reinis.drunka@ic.iit.rtu.lv

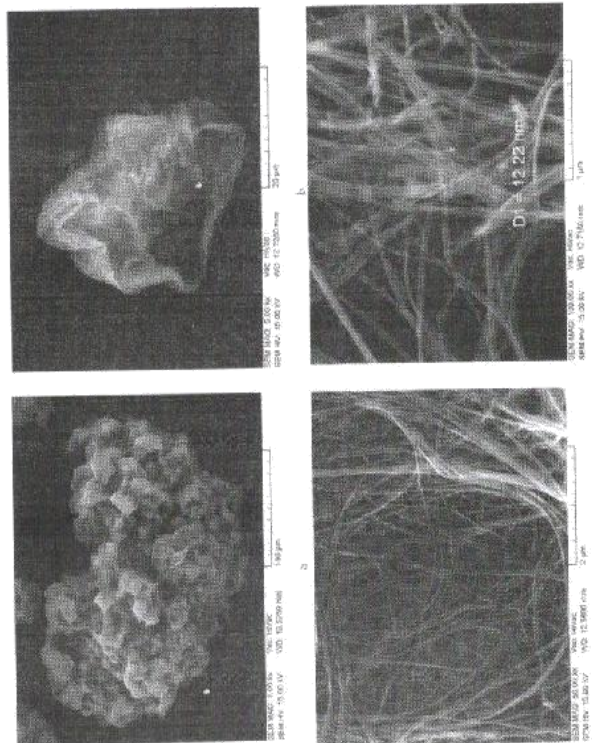


Fig. 2. SEM images of Pt-deposited TiO₂ nanofibers and nanowires under various magnification levels. a - 1000x; b - 5000x; c - 10000x; d - 50000x.

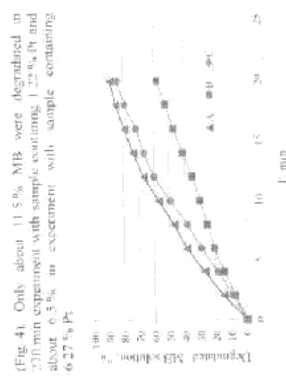


Fig. 3. Degradation of MB solution under UV irradiation using TiO₂ nanofibers and nanowires (O), TiO₂ nanofibers and nanowires (■) and TiO₂ nanofibers and nanowires (●).

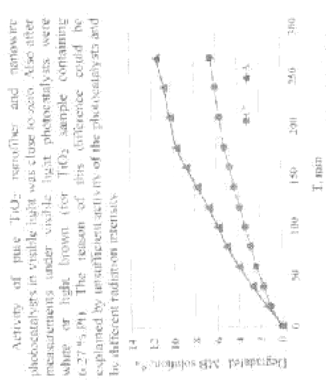


Fig. 4. Degradation of MB solution under visible light irradiation: TiO₂ - 1.22% Pt nanofibers and nanowires (A) and TiO₂ - 6.27% Pt nanofibers and nanowires (C).
Comparing results with literature it was noticed that Pt-doped nanofibers are with up to 30% higher photocatalytic activity in UV irradiation than Pt-doped TiO₂ nanowires. Literature data on photocatalytic activity of Pt-doped TiO₂ nanowires under visible light irradiation should be examined critically because it is not clear that the activity for pure TiO₂ nanowires under visible light is already 13% while it is well known that pure TiO₂ is active only under UV irradiation [9].

4. CONCLUSIONS

Platinum doped TiO₂ nanofibers and nanowires were successfully fabricated through a simple micro-wave treatment of the TiO₂ anatase nanopowder. Obtained pure TiO₂ nanofibers and nanowires have specific surface areas up to 158 m²/g and up to 127 m²/g when doped with Pt. Individual and length up to 13 μm. Platinum doping can effectively improve the photoelectrocatalytic activity of TiO₂ under UV and visible-light irradiation. The highest photocatalytic activity of Pt-doped TiO₂ nanofibers and nanowires were shown by sample containing 1.22% Pt. Modification with platinum allows increase photocatalytic activity of TiO₂ nanofibers and nanowires up to 30% under UV irradiation and up to 11.8% under visible light irradiation.

Acknowledgments

The financial support of government research program IMMS in material science is greatly acknowledged.

Drunka, R., Gable, J., Imholster, D., Parnowski, A., Popowicz, M., and Ptaszewska, A. Activity of Degraded TiO₂ Nanowires. *Langmuir Journal of Chemistry*, 3:4, 2011, pp. 240-245.

Hoshino, K., A. Hironori, Fujiwara, A., TiO₂ Photocatalysis. *Journal of Applied Physics*, 12 (141) Progress, *Progress, Journal of Applied Physics*, 47, 2005, pp. 8269-8385.

Hwang, J., Prasanna, S., Suzuki, Y., Yoshikawa, S. Synthesis of TiO₂ Nanotubes and its Photocatalytic Activity for H₂ Evolution. *Agronomy Journal of Applied Physics*, 47, 2008, pp. 751-783. <http://dx.doi.org/10.1143/JAP.47.751>

Li, L., Qin, X., Wang, G., Qi, L., Du, C., Hu, Z. Synthesis of Anatase TiO₂ Nanowires by Modifying TiO₂ Nanoparticles Using the Microwave Heating Method. *Applied Surface Science*, 257, 2011, pp. 8009-8017.

Yuan, R., Wang, Y., Han, H., Shen, T., Wu, Y., Chen, Z. Nitrogen-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, 280, 2013, pp. 523-529.

Lu, J., Sheng, Y., Su, L., Xu, C., Wang, B., Zhong, Z., Wu, Y., N.S. Cooks-TiO₂-ly. Ash Beads Composite Material and Visible Light Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, 284, 2015, pp. 229-234.

Yang, L., Xiao, Y., Liu, S., Li, Y., Cai, Q., Liu, S., Zeng, G. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on WO₃ Doped Long TiO₂ Nanotube Arrays in the Presence of Citric Acid. *Applied Catalysis B Environmental*, 94, 2010, pp. 142-149.

Huang, H., Shao, C., Fan, L. PtN-doped TiO₂ Nanotubes and its Photocatalytic Activity under Visible Light. *Applied Surface Science*, 253, 2007, pp. 207-210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.018>

Sun, Y., Deng, Y. Effect of Structure on the Photocatalytic Activity of Pt-doped TiO₂ Nanowires. *Applied Surface Science*, 257, 2011, pp. 979-983. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.133>

Ar'Ami, N., Radman, S., Huang, M., Yarnes, A., Ar'Ami, F., Liu, S., Wang, B., Su, L., and Hydrothermal Synthesis of Platinum-TiO₂ Nanowires For Degradation of Sulfamethoxazole. *International Journal of Nanomedicine*, 2010, pp. 2215-2222. <http://dx.doi.org/10.1155/2010/2215222>

Luo, Q., Cai, Q., Li, M., Chen, X. Characterization and Photocatalytic Activity of Large-Area Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanowire Films Hydrothermal Synthesis on Plasma Electrodeposited Oxidation Seed Layers. *Journal of Physical Chemistry*, 2007, 111, pp. 101-109.



2.4. Modification of TiO₂ nanostructures with Au
Prepared nanostructures were modified with Au nanoparticles by using elemental deposition method. AuCl₃ solution was used as Au source. TiO₂ substrates containing 0.1, 0.5 and 1 wt% of Au were prepared. AuCl₃ solution was reduced with sodium borohydride. All samples were calcined at 500 °C for 2 h.

2.5. Determination of photocatalytic activity

Photocatalytic properties of the obtained TiO₂ nanostructures were tested by using degradation of MB solution under ultraviolet (UV) and visible light (VIS) irradiation. FEK 56, 120 W mercury high pressure UV lamp was used as UV light source and Philips Tornado 23 W halogen lamp as visible light source. Degradation process of MB solution was controlled by spectrophotometer (Jenway 6300). Absorption of MB solution was measured at wave length of 664 nm. 0.1000 g TiO₂ nanofiber powder and 1 cm² of nanofiber or nanofiber coating were used for degradation of 100 mL MB (7.2 mg/L).

2.6. Analysis of physical properties

Characterization of physical properties (morphology, crystallization, element analysis and surface areas) were done by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescent element analysis (XRF) and surface area analysis methods. Morphology analysis were made with scanning electron microscope system (Jescaam Lvm) and transmission electron microscope (FEI Techni). Specific surface area was obtained with Brunauer–Emmett–Teller (BET) method and HROM 3 gas analyzer, X-ray diffractometer Bruker AXS D8 Advance was used for phase content analysis of obtained samples.

3. RESULTS

SEM micrographs (Fig. 1) show morphology of prepared TiO₂ substrates. Nanotubes with diameter 30–60 nm and length 7–9 μm, nanoparticles with diameter 50–500 nm and depth 50 nm 1.2 μm (SEM cross-section), TiO₂ layer thickness 12–16 μm and nanofibers with diameter 5–30 nm (TEM) were obtained. The average crystallite size of nanofibers was 13–30 nm (calculated from XRD patterns). For nanoparticles the average crystallite size was 40 nm for anatase phase and 50 nm for rutile phase, respectively (calculated from XRD patterns). SEM and TEM analyses were used to determine gold nanoparticle surface.

There are many publications about modified TiO₂ nanostructures but it is hard to compare the results. As experimental conditions of photocatalysis measurements differ, the purpose of this research is to compare photocatalytic activity of various TiO₂ nanostructures modified with Au under UV and VIS irradiation under the same experimental conditions.

2. METHODS

2.1. Preparation of TiO₂ nanotubes

Coating of self-organized TiO₂ nanofiber layers was prepared by electrochemical anodization of titanium foil in 200 mL 0.2 M (NH₄)₂SO₄ electrolyte with 1 wt% HF for 45 min at 20 V DC. Teflon reaction vessel was used for this process.

2.2. Preparation of TiO₂ nanoparticles

Coating of self-organized TiO₂ nanopore layers was prepared by using plasma electrolytic oxidation (PEO) of titanium foil in 0.1 M H₂SO₄ electrolyte, using Pt foil as counter electrode. The current was 100 V DC and experimental process was 5 min long.

2.3. Preparation of TiO₂ nanofibres

3 g of TiO₂ anatase nanopowder (Sigma-Aldrich, 2–99.7%, < 25 nm particle size) was dissolved in 670 mL of 0.01 M KOH at room temperature. This aqueous solution was poured into microwave vessel made from teflon. The microwave treatment was performed at 240 °C for 60 min by using Anton Paar Masteckwe BTR microwave system. Solution was stirred with speed of 700 rpm during the reaction time. The pressure during holding time was above 20 bar. The obtained solution was then cooled to the room temperature and TiO₂ particles were left to precipitate. After this procedure, KOH solution was decanted from vessel and obtained TiO₂ suspension was diluted with large amount of deionized water to decrease concentration of KOH. Washing and decanting procedures were repeated several times. Finally, a certain amount 1 M HCl was added to TiO₂ suspension to reduce pH to 7.0. Obtained solution was filtered by using 1.0 μm cellulose nitrate membrane filter. Particles were washed on filter several times with deionized water and 96% ethanol. The powder was dried at 110 °C for 24 h. After drying TiO₂ nanofiber powder was stirred in 1 M HCl solution for 24 h to remove anatase. This procedure also allowed to decrease recombination process of methylene blue (MB) on TiO₂ nanofiber surface.

Synthesis, photocatalytic properties and morphology of various TiO₂ nanostructures modified with gold

Remis Drunka¹, Jams Grabis, Dzindra-Atjjo Rasmanc, and Ajin Krumina

¹Institute of Inorganic Chemistry, Riga Technical University, Paula Valdemāra St. 7, LV-1048, Riga, Latvia

Received 23 May 2017; revised 10 October 2017; accepted 11 October 2017; available online 30 November 2017

© 2017 Authors. This is an Open Access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

Abstract. TiO₂ is promising material for preparing photocatalysts for water splitting and hydrogen production using solar energy. Due to its large band gap 3.2 eV, anatase cannot absorb visible light (VIS) spectral part. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles is promising because of their specific surface area, morphology and content of dopants. TiO₂ nanoparticles are promising because of their specific surface area, morphology and content of dopants. Also the morphology of TiO₂ plays an important role in photocatalytic activity. In this research self-organized TiO₂ nanofiber and nanopore layers were prepared by electrochemical anodization and plasma electrolytic oxidation (PEO) of titanium foil. TiO₂ nanofiber layers were prepared by using microwave-assisted synthesis. Chemical deposition method was used to modify obtained substrate with gold nanoparticles. All modified samples showed higher photocatalytic activity than pure TiO₂ nanostructures.

Key words: photocatalysis, TiO₂, nanofibres, coating, nanoparticles, gold.

1. INTRODUCTION

Titanium is promising material for the photoanodic decomposition of organic compounds, photoelectrochemical (PEC) water splitting and for dye-sensitized solar cells (DSSC), due to the large specific surface area and the relatively simple and cost-effective preparation methods [1–3].

Activity of nanostructural photocatalysts highly depends on their specific surface area, morphology and content of dopants. TiO₂ nanoparticles can be transformed into TiO₂ nanofiber coatings with extremely high surface area by using microwave-assisted synthesis method. Short synthesis time is the main advantage for microwave-assisted synthesis method compared to the hydrothermal synthesis method [4–5].

Also electrochemical methods as mediation [6, 7] and plasma electrolytic oxidation [8, 9] allow to obtain thin layer nanofiber and nanoporous oxide coatings in short time. TiO₂ coatings obtained on metal substrate have better mechanical properties compared to nanopowder photocatalysts and are perspective for solving energy and environmental pollution problems.

However, titania exhibits high photocatalytic activity under ultraviolet (UV) illumination due to wide band gap (3.2 eV). Only 3% of solar spectrum is UV radiation, about 45% is visible light. It is determined that photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles can be increased by doping with precious metals as Pt, Pd and especially Au. TiO₂ produces electron-hole pairs under illumination. Precious metals reduce the possibility of electron-hole recombination, causing efficient charge separation and higher photocatalytic reaction rates. Gold can improve electron transfer, leading to higher photocatalytic activity by decreasing the band gap [10, 11, 12].

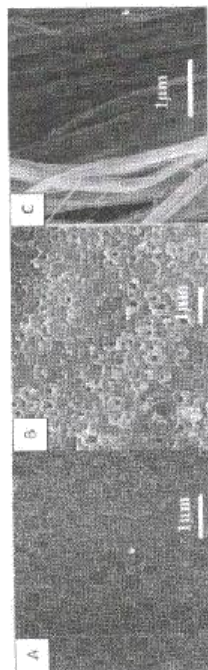


Fig. 1. SEM micrographs of pure substrates: (A) TiO₂ nanoparticles; (B) TiO₂ nanorods; (C) TiO₂ nanofibers.

particles on the surfaces of each morphology substrate after modification (Fig. 2). The average particle size of gold was 15–20 nm (calculated with Sherrers method). No changes in morphology were noticed in SEM and TEM figures before and after thermal treatment of prepared TiO₂ nanofibers, had extremely large specific surface area of 158.5 m²/g. Modified with Au

nanoparticles TiO₂ nanofibers had specific surface area in the range of 75.5–80.1 m²/g depending on Au content (Table 1).

Before calcination, XRD pattern showed only maxima of titanium, but pictures of SEM showed that there was nanolite layer on the surface of Ti foil. After calcination, SEM did not show any changes in the morphology of the sample, but XRD pattern showed some small maxima

Table 1. Properties of Au modified TiO₂ nanofibers.

Sample	Au content, % (XRF)	Specific surface area, m ² /g (BET)
TiO ₂ -Au (0.1%)	0.12	80.5
TiO ₂ -Au (0.5%)	0.50	76.4
TiO ₂ -Au (1%)	0.95	131
Pure TiO ₂ nanofibers (without calcination)	—	158.5
Pure TiO ₂ nanofibers (after calcination at 500 °C for 2 h)	—	85.4
Pure TiO ₂ amorphous (Sigma Aldrich)	—	33.5

of anatase. This indicates that before thermal heating nanolite layer was X-ray amorphous. All other samples show strong anatase maxima (Fig. 3). TiO₂ nanolite and nanoporous samples prepared on titanium foil show also strong titanium maxima. Nanoporous samples contain rutile phase as in micro spark discharge process temperature of substrate surface was much higher than

during anodization process. The calcination process of nanolite samples decreased the content of TiO₂ (amorphous) phase (amorphous, base centered). No other phase content changes were noticed. After modification with Au and thermal treatment at 500 °C for 2 h nanolite samples showed also weak anatase and strong Au maxima (Fig. 4). Modification with

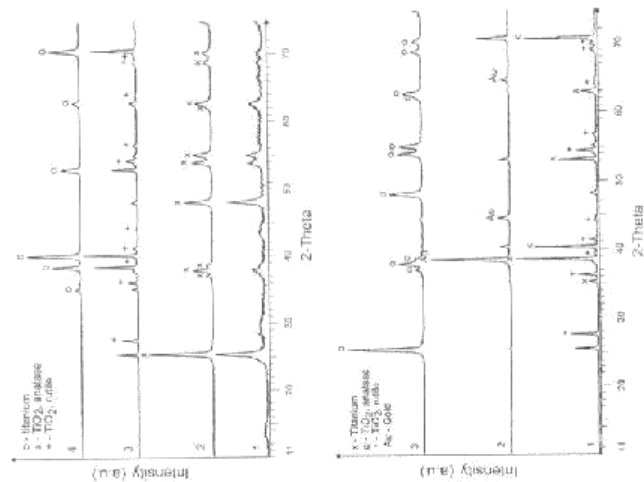


Fig. 3. Phase content of TiO₂ substrate (XRD): (1) nanofibers; (2) nanorods; (3) nanoparticles; (4) anatase.

Fig. 4. Phase content of 1% Au modified TiO₂ nanostructures (XRD): (1) nanofibers; (2) nanorods; (3) nanoparticles.

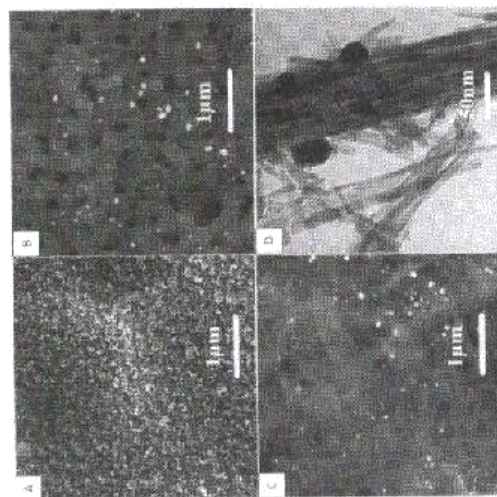


Fig. 2. SEM micrographs of 1% Au modified TiO₂: (A) nanorods; (B) nanofibers; (C) nanoparticles; (D) Ti foil. SEM micrographs of 1% Au modified TiO₂ individual nanofibers. For (B) and (C) backscattered detector was used. Gold nanoparticles are highlighted with white color.

Au nanoparticles didn't make any notable changes to the TiO₂ crystal structures and lattice parameters. This could be explained by the fact that Au nanoparticles were located on the surface of TiO₂ nanostructures and only some of the superimposed crystal layers were doped with Au atoms, which in general had small effect on the average values of lattice parameters determined by the XRD.

TiO₂ nanostructures modified with gold nanoparticles show much higher photocatalytic activity compared to the pure TiO₂ nanostructures under UV radiation. By increasing amount of gold in the sample the photocatalytic activity increases (Figs 5-7). TiO₂ photocatalysts modified under UV irradiation had up to 43% higher activity with respect to the pure TiO₂ nanostructures.

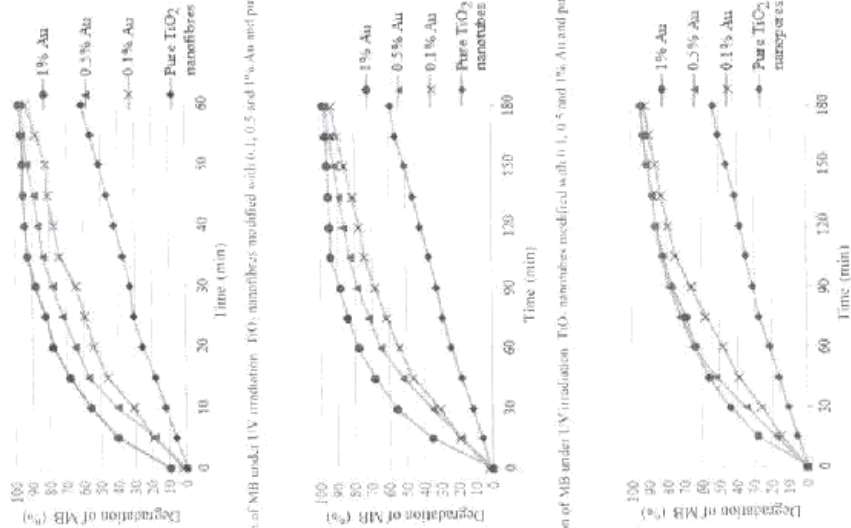


Fig. 5. Degradation of MB under UV irradiation. TiO₂ nanostructures modified with 0.1, 0.5 and 1% Au and pure TiO₂ nanostructures.

Fig. 6. Degradation of MB under UV irradiation. TiO₂ nanostructures modified with 0.1, 0.5 and 1% Au and pure TiO₂ nanostructures.

Fig. 7. Degradation of MB under UV irradiation. TiO₂ nanostructures modified with 0.1, 0.5 and 1% Au and pure TiO₂ nanostructures.



Fig. 8. Degradation of MB under VIS irradiation by using 1% Au modified TiO₂, nanofibres, nanotubes, and nanoparticles.

REFERENCES

- O'Regan, B. and Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyec sensitized titania TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353, 737-740.
- Fujishima, A., Zhang, X., and Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Nat. Sci. Rep.*, 2008, 63, 515-582.
- Fujishima, A., Rao, T. N., and Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2000, 1, 1-21.
- Drunka, R., Grabos, J., Jančovič, B., Kratina, A., and Rasmann, D. Microsolv-assisted synthesis and photocatalytic properties of sulphur and platinum modified TiO₂ nanofibers. *Appl. Surf. Mater. Sci.*, 2015, 27, 012010, 1-5.
- Drunka, R., Grabos, J., and Kratina, A. Microsolv-assisted synthesis, modification with platinum and photocatalytic properties of TiO₂ nanofibers. *Mater. Sci.*, 2016, 22, 138-141.
- Dikeo, T., Vilarim, S., Vudlakal, M., Erol, M., Yigit, R., Toprak, M., and Celik, E. A comparative study on the photocatalytic activities of nanotubous and nanoporous TiO₂ layers prepared by electrochemical anodization. *Sol. Eco. Technol.*, 2015, 263, 1-7.
- Erol, M., Dikici, T., Toprak, M., and Celik, E. The effect of anodization parameters on the formation of nanotubous TiO₂ layers and their photocatalytic activities. *J. Alloy. Compd.*, 2013, 604, 66-72.
- Bayat, M. R., Moshleghi, A. Z., and Golestan-Fard, F. Nitrogen-doped TiO₂ nanotubes. *Letters. Catalysis or atomic layering. Mater. Lett.*, 2010, 64, 2215-2218.
- Bayat, M. R., Moshleghi, A. Z., and Golestan-Fard, F. On the photocatalytic activity of the sulfur doped titania nanotubes films derived via micro arc oxidation. *Appl. Catal. Gen.*, 2010, 389, 106-117.
- Al-Azay, Z. H. N., Chen, W.-T., Chen, A., Jovic, V., Ibra, T., Idris, H., and Whitehouse, G. T. N. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production. Performance evaluation of Au/TiO₂.

ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support of National research program project IMIS is gratefully acknowledged. The publication costs of this article were covered by the Estonian Academy of Sciences and the University of Tartu.

4. CONCLUSIONS

Modified TiO₂ photocatalysts had up to 43% higher activity compared to the pure TiO₂ nanostructures under UV irradiation. Nanofiber samples reached MB degradation degree of 95% in about 2 times faster than samples of nanotubes- and nanopores-based coatings. Nanofiber sample containing 1% Au showed the highest photocatalytic activity under UV and VIS irradiation. Degradation degree of MB under VIS irradiation for samples modified with 1% Au reached 14.6% in 60 min for TiO₂ nanofibres, 12.5% in 180 mins for nanopores and 11.50% for nanotubes (Fig. 8).

- photocatalysis (M-Pd, Pt, Au) in different alcohol-water mixtures. *J Appl Catal*, 2015, **339**, 355–367.
11. Baerenz, A. N., Hamstead, N., and Lee, S. W. A comparative study of the effect of Pd-doping on the structural, optical, and photocatalytic properties of gold-decorated ZnOx. *TiO₂ nanoparticles: Current and*, 2016, **42**, 12010–12026.
 12. Sroczyn, O. L., Dzhagan, V. M., Korytskiy, A. V., Berezinskiy, A. V., Kudymov, S. V., Vylabova, A., and Zhar, D. R. F. Nanocrystalline TiO₂ Au film: Photocatalytic deposition of gold nanoparticles and plasmonic enhancement of Raman scattering from nitrobenzene. *Mater Sci Semicond Process*, 2018, **57**, 3–8.

Kullaga modifitseeritud erineva morfoloogiaga TiO₂ nanostruktuuride süntees ja fotokatalüütilised omadused

Reinis Druuka, Jans Gribas, Dzidra Jankovica, Dzmitri-Arjia Rasmone ja Aija Krūmina

TiO₂ on paljudest materjalidest fotokatalüüsantorit valmistamiseks vastmikrotootimiseks veest paksemenergia all. Suure keefitsiooni järele (1,2 eV) loobu ei suuda anorgaanilise valguse nähtava spektriga tõhusalt neelata. Väärismetallide nanoosakesed on TiO₂ aktiveerimiseks paljulubavad lisandid, kuna need võivad vähendada anorgaanilise keefitsiooni taset ja oluliselt suurendada fotokatalüütilist aktiivsust. Ka TiO₂ morfoloogial on fotokatalüüsantori aktiivsuses oluline roll. Selles ülevaates tutvustati TiO₂ nanoosakeste ja nanoosakeste teoreetilisi omadusi, eriti mikrotootimise meetodite ning pinna elektriliste omaduste analüüsi. TiO₂ nanoosakeste kihtide valmistamine mikrotootimise meetoditega. Saadud kilede modifitseerimiseks kulla nanoosakeste kasutamine keemiliste sünteesitega. Kõik kullaga modifitseeritud proovid näitasid puhta TiO₂ nanostruktuuridega võrreldes kaugemat fotokatalüütilist aktiivsust.

Microwave Synthesis and Properties of Thin Layer Pt Modified TiO₂ Nanofibers Coating

Reinis Druka*, Janis Grabis, Dzidra Jankovica, Aija Krumina

Institute of Inorganic Chemistry, Riga Technical University, Paula Valdemāra street 7, Riga, Latvia

E-mail: reinis.druka@rtu.lv

Keywords: titania, TiO₂ nanofibers, microwave synthesis, TiO₂ coating

Abstract. In the present work formation of macro-size TiO₂ nanofiber layers in microwave synthesis were studied. Anatase nanopowder and 10M KOH solution were used as raw materials. Microwave assisted synthesis method permitted to obtain TiO₂ nanofibers containing individual nanowires with a diameter of 5nm and a specific surface area up to 129m²/g. Micro size layer of TiO₂ nanofibers was obtained on the surface of microwave vessel. Total surface area covered with TiO₂ was about 390cm². Modification with platinum allows to increase photocatalytic activity of TiO₂ macro size fiber layer up to 94.4% in UV irradiation and up to 11.6% under visible light irradiation.

Introduction

Titania was recognized as one of the most widely used photocatalyst for photocatalytic decomposition of organic compounds, splitting water and for dy-sensitized solar cells because of its high photocatalytic activity, excellent chemical stability, relatively low price, and low toxicity [1]. However, because of its wide band gap energy of ~3.2eV, it is active only in the ultraviolet irradiation [2]. As a consequence, significant efforts have been made to develop modified forms of TiO₂ that are active under visible-light irradiation. Photocatalytic activity can be increased by increasing specific surface area and using dopants as Pt, Au, Ag, N, B, C, WO₃ and others [3-9]. Previous studies shows that doped with precious metals TiO₂ nanostructures can reach higher photocatalytic activity than doped with other dopants. Doping of 0.6% platinum can increases the photocatalytic activity of TiO₂ more than other concentrations of platinum [10-11].

The microwave assisted hydro-thermal method has unique advantages of uniform and rapid heating in comparison with the conventional one. In addition, this method can significantly reduce the reaction time, leading to the fast crystallization and simplification of the preparation procedure [12-14].

It is important to obtain nanostructures with high specific surface area because such photocatalysts has higher activity. TiO₂ nanostructures can show extremely high specific surface area that can reach more than 220m²/g [15]. It is hard to obtain thin layer coatings with large specific surface area and with homogeneous structure from nanopowders to cover substrate and to make photocatalysts common usable in industry for hazardous organic compound degradation to solve environmental problems.

The novelty of this research is that for the first time TiO₂ macro size nanofiber coating has been prepared by using microwave-assisted synthesis and doped with platinum for increasing photocatalytic properties of it.

Experimental

TiO₂ nanofiber preparation. TiO₂ nanofiber coating was prepared by a microwave method. For this purpose, 12g of TiO₂ anatase nanopowder (Sigma-Aldrich, >99.7%, <2.5nm particle size) was dissolved in 670ml of 10M KOH at room temperature. This aqueous solution was poured in to microwave teflon vessel. The microwave treatment was performed at 230°C for 40min by using Anton Paar Masterwave BTR microwave system. Solution was stirred with speed 700rpm during the reaction time. The reaction pressure was 21.9bar. The as-obtained solution was cooled until

room temperature and left to precipitate TiO₂ particles. After this procedure KOH solution was decanted from vessel and obtained TiO₂ suspension was diluted with large amount of deionised water to decrease concentration of KOH. Finally a certain amount 1M HCl was added to TiO₂ suspension to reduce pH to 7.0. Obtained solution was filtered by using 1.0um cellulose nitrate membrane filter. Particles were washed on filter several times with deionised water and 96% ethanol. The powder was submitted to dry at 110°C for 24h. After drying TiO₂ nanofiber powder was stirred in 1M HCl solution for 24h to remove impurities.

Thin TiO₂ coating layer was obtained on surface of microwave vessel made of teflon. The reaction vessel was washed several times with deionised water and 96% ethanol and dried in 110°C for 24h. It was noticed that surface was homogeneous covered with thin coating and total surface area of coating was about 390cm². Coating was carefully removed from vessel walls for further characterization and modification with platinum. As prepared samples were X-ray amorphous and were calcined at 500°C for 2h.

Sample modification with platinum. 0.0100g H₂PtCl₆·6H₂O were dissolved in 100ml deionised water and stirred for 5min. TiO₂ nanofiber coating layer with dimensions 1.0x1.0cm was fixed on a glass substrate surface. Obtained sample was immersed in solution and it was stirred for 30min. To modify TiO₂ nanofibers with platinum, UV light source (PEK-56, 120W mercury high pressure UV lamp) was used. Solution was transferred into quartz beaker and stirred under UV irradiation for 40min. The distance from light source to beaker was 1cm. Under UV irradiation PtCl₆²⁻ anions were reduced and TiO₂ nanofibers and nanowires were doped with platinum. Also 0.10g TiO₂ nanofibers obtained from suspension were modified with platinum by using the same method. After the modification, suspension was filtered on membrane filter, washed with deionised water and ethanol several times, dried at 110°C for 24h and calcined at 500°C for 2h.

Photocatalytic properties. Photocatalytic properties of the obtained TiO₂ nanopowder and nanofiber coating were tested by using degradation of MB solution under UV and visible light irradiation. PEK-56, 120W mercury high pressure UV lamp was used as UV light source and Philips Tornado 23W halogen lamp as visible light source. 100ml MB solution (7.2mg/L) were poured in quartz beaker and stirred in the dark for 30min to control absorption process on TiO₂ surface. Degradation process of MB solution was controlled by using spectrophotometer Jarvey 6300. Absorption of MB solution was measured at wave length of 662nm. Deionized water with 100% transmission was used as a reference.

Physical properties. Such characterizations of physical properties as morphology, crystallization, element analysis and surface areas were done by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescent element analysis (XRF) and surface area analysis methods, respectively. Morphology analysis were done by using scanning electron microscope system, TESCAN LYRA and transmission electron microscope FEI Tecum. Specific surface area were obtained by using BET method and HROM 3 gas analyzer. X-ray diffractometer Bruker AXS D8 Advance was used for phase content analysis of obtained samples.

Results and discussion

SEM micro graphs show that obtained fibers consist of macro size fibers (Fig. 3). Analyzing samples in TEM (Fig. 1) it was noticed that nanofibers consist of large amount of individual nanowires with diameter in the range of 15-20nm and total length up to 500nm. Nanoparticles obtained from suspension show nanofibers and also agglomerates of individual nanopowder crystals and nanofibers (Fig. 2). Thickness of nanofiber coating was in range 10-50µm. Results show that both as prepared samples are a mixture of X-ray amorphous and anatase phase. After thermal treatment at 500°C for 2h both samples show strong anatase maxima. Sample prepared from suspension show also monoclinic base-centred TiO₂ unstrained mineral phase maxima (Fig. 4). X-Ray fluorescence spectrometer Bruker Pioneer S4 was used for platinum content control in samples. It was noticed that sample obtained from suspension contained about 0.66% Pt, but sample prepared from TiO₂ nanofiber coating consisted 0.42% Pt.

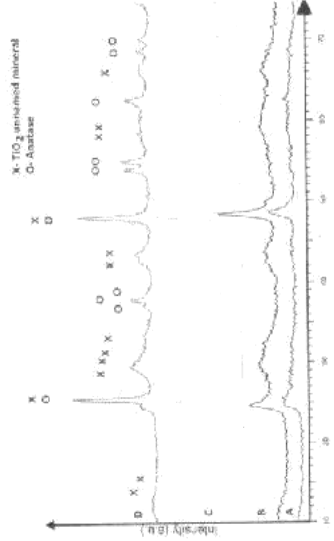


Fig. 4 XRD patterns of obtained TiO_2 samples: A-sample as prepared from suspension, B-sample as prepared from coating on vessel walls, C-Sample obtained from suspension calcinated at 500°C for 2h, D-Sample obtained from coating on vessel walls calcinated at 500°C for 2h

It was noticed that sample obtained from suspension by filtration was with specific surface area about $150\text{m}^2/\text{g}$ and coating obtained on the vessel surface was with specific surface area only about $129\text{m}^2/\text{g}$.



Fig. 2. SEM micrograph of TiO_2 particles obtained from suspension. bar $20\mu\text{m}$

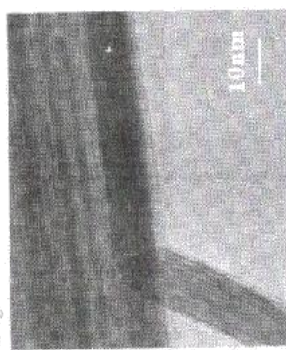


Fig. 1. TEM micrograph of TiO_2 nanofibers obtained from coating on reaction vessel walls, bar 10nm

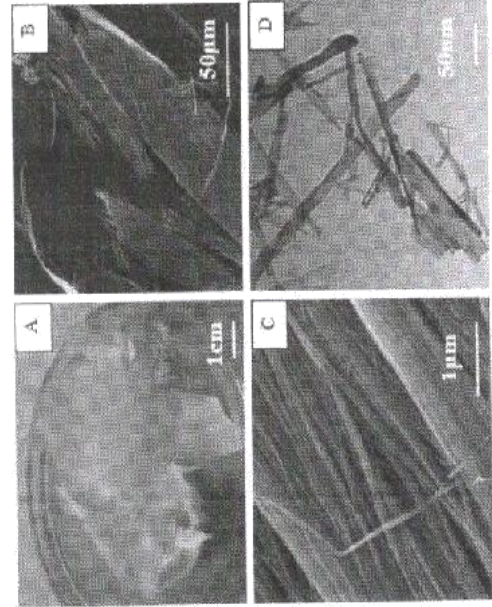


Fig. 3 TiO_2 nanofiber layer images: A) macro size image on Petri dish, B) SEM micrograph in $50\mu\text{m}$ scale, C) SEM micrograph in $1\mu\text{m}$ scale, D) TEM micrograph in 50nm scale

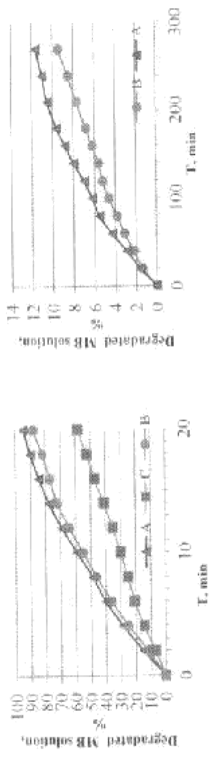


Fig. 5 Degradation of MB solution under visible (IV) irradiation TiO_2 -0.42% Pt nanofiber coating on glass substrate (A), TiO_2 -0.60% Pt nanofibers and nanowires obtained from suspension (B) and pure TiO_2 nanopowder (C)

Fig. 6 Degradation of MB solution under visible light irradiation TiO_2 -0.42% Pt nanofiber coating on glass substrate (A), TiO_2 -0.60% Pt nanofibers and nanowires obtained from suspension (B)

The results of photocatalytic degradation of MB (Fig.5 and Fig.6) indicated that photocatalyst coating fixed on glass substrate were with higher photocatalytic activity than nanofiber powder with higher content of dopant TiO_2 nanofiber coating on glass doped with 0.42% platinum had degraded 94.3% of MB during 20 min experiment while TiO_2 nanofiber sample obtained from suspension and doped with 0.60% platinum had degraded up to 88.0% of MB in the same time under UV irradiation. Under the visible light irradiation the difference of photocatalytic activity between both samples were higher. The photocatalytic activity of Pt modified nanofiber coating on glass substrate reached 11.6% under visible light irradiation during 270min experiment while the activity of Pt modified nanofiber powder sample was only 9.4% under the same conditions. Comparing the results with the results of previous studies [10-14] it is well shown that the coating of TiO_2 photocatalyst made from individual fibers is with higher surface area than before. Also higher photocatalytic activity can be reached with less dopant content in the sample.

Conclusions

TiO_2 nanofibers were successfully fabricated through a simple microwave treatment of the TiO_2 anatase and rutile mixture nanopowder. Individual TiO_2 nanowires were with diameter of 5 nm and length up to 500 μm . Macro size TiO_2 nanofiber coating with total surface about 300 cm^2 were obtained on surface of reaction vessel. The main advantages of such coating are extra large surface area and specific surface area up to 129 m^2/g that allows to use it in photocatalysis and degradation of harmful organic environmental pollutants. This method is applicable for producing TiO_2 active coatings on technical scale. Modification with platinum allows to increase photoanalytical activity up to 38.2% under UV irradiation and up to 11.6% under visible light irradiation.

Acknowledgments

The financial support of government research program IMIS² in material science is greatly acknowledged.

References

- [1] Y. Li, Y. Wang, J. Kong, H. Jia, Z. Wang. Synthesis and characterization of carbon modified TiO_2 nanotube and photocatalytic activity on methylene blue under sunlight. *Appl. Surf. Sci.*, 344 (2015) 176-180.
- [2] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 63 (2008) 515-582.
- [3] F. Chekin, S. Bagheri, S. B. Abd Hamid. Synthesis of Pt doped TiO_2 nanoparticles. Characterization and application for electrocatalytic oxidation of L-methionine. *Sens. Acta. B.* 177 (2013) 898-903.
- [4] V. S. Mathe, M. A. Mahadik, S. S. Kumbhar, Y. M. Hunge, J. H. Kim, A. V. Moholkar, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale. Photocatalytic degradation of benzoic acid using Au doped TiO_2 thin films. *J. Photochem. Photobiol. B.* 142 (2013) 204-211.
- [5] X.F. Lei, X.X. Xue, H. Yang. Preparation and characterization of Ag-doped TiO_2 nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light. *Appl. Surf. Sci.* 321(2014) 396-403.
- [6] V. Vaiano, O. Saeco, D. Samino, P. Ciambelli. Nanostructured N-doped TiO_2 coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. *Appl. Catal. B.* 170-171 (2015) 153-161.
- [7] G.G. Bessego, J.C. Cardoso, M.V.B. Zanoni. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO_2 nanotube anodes. *Catal. Today*, 240 (2015) 100-106.
- [8] Y. Shao, C. Cao, S. Chen, M. He, J. Fang, J. Li, X. Chen, D. Li. Investigation of nitrogen doped and carbon spheres decorated TiO_2 with enhanced visible light photocatalytic activity by using chitosan. *Appl. Catal. B.* 179 (2015) 344-351.
- [9] J. Yang, X. Zhang, H. Liu, C. Wang, S. Liu, P. Sun, L. Wang, Y. Liu. Heterostructured TiO_2/WO_3 porous microspheres: Preparation, characterization and photocatalytic properties. *Catal. Today*, 201 (2013) 193-202.
- [10] J. J. Zou, H. He, L. Cui, H. Y. Du. Highly efficient Pt/ TiO_2 /Pt/ TiO_2 photocatalyst for hydrogen generation prepared by a cold plasma method. *Int. J. Hydrog. Energy*, 32 (2007) 1762-1770.
- [11] T. Sreebhawan, S. Yoshikawa. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt supported on mesoporous TiO_2 prepared by single-step sol-gel process with surfactant template. *Int. J. Hydrog. Energy* 31 (2006) 786-796.

- [12] V.V. Kondalkar, S.S. Miah, N.B. Pawar, R.M. Masve, S. Choudhury, C.K. Hong, P.S. Patil, S.R. Patil, P.N. Bhosale, J.H. Kim. Microwave-assisted rapid synthesis of highly porous TiO_2 thin films with nanocrystalline framework for efficient photoelectrochemical conversion. *Electrochim. Acta*, 143 (2014) 89-97.
- [13] P.S. Shen, Y.C. Tai, P. Chen, Y.C. Wu. Clean and time-effective synthesis of anatase TiO_2 nanocrystalline by microwave-assisted solvothermal method for dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 247 (2014) 444-451.
- [14] L. Li, X. Qin, G. Wang, L. Qi, G. Du, Z. Hu. Synthesis of anatase TiO_2 nanowires by modifying TiO_2 nanoparticles using the microwave heating method. *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 8006-8012.
- [15] L. Jiang, G. Zhou. Facile synthesis of monodispersed nanocrystalline anatase TiO_2 particles with large surface area and enhanced photocatalytic activity for degradation of organic contaminant in wastewaters. *Mater. Sci. Sem. Process.*, 15 (2012) 108-111.

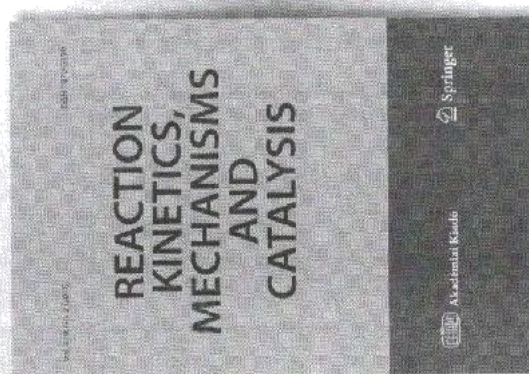
Pt supported TiO₂-nanofibers and TiO₂-nanopowder as catalysts for glycerol oxidation


S. Chornaja, E. Sile, R. Drunka,
J. Grabis, D. Jankovica, J. Kunakovs,
K. Dubencovs, S. Zhizhkuna & V. Serga

Reaction Kinetics, Mechanisms and
Catalysis

ISSN 1878-5190
Volume 119
Number 2

Print: *Kinet Mech Cat* (2016) 119:569-584
DOI 10.1007/s11444-016-1067-9



 Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

 Springer



Pt supported TiO₂-nanofibers and TiO₂-nanopowder as catalysts for glycerol oxidation

S. Chornaja¹, E. Sile¹, R. Drunka², J. Grabis²,
D. Jankovica², J. Kunakovs¹, K. Dubencovs¹,
S. Zhizhkuna¹, V. Serga²

Received: 7 June 2016 / Accepted: 11 August 2016 / Published online: 19 August 2016
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2016

Abstract Novel TiO₂ nanofiber supported platinum catalysts Pt/NF-TiO₂ were synthesized and compared with TiO₂ nanopowder supported catalysts Pt/NP-TiO₂ in selective glycerol oxidation. It was found that Pt/NF-TiO₂ and Pt/NP-TiO₂ composites are catalytically active in alkaline glycerol solutions; glyceric acid is obtained as the main product of reaction. Catalyst activity and selectivity dependency on NaOH initial concentration, oxygen pressure and n(glycerol)/n(Pt) ratio were studied. Selectivity to glyceric acid of 63 % with full glycerol conversion and selectivity of 68 % with 95 % glycerol conversion is obtained correspondingly over Pt/NF-TiO₂ and Pt/NP-TiO₂ catalysts.

Keywords Biodiesel · Glycerol · Oxidation · Pt · Catalysts

Introduction

Glycerol overproduction because of increasing biodiesel manufacturing is predicted to reach about 31 billion litres in 2015. Glycerol is the main by-product of biodiesel manufacturing, where its yield equals about 10 % [1]. There is no need to do calculations to see that glycerol is obtained in huge amounts. Conventionally, glycerol is used in food, pharmaceutical and cosmetic industries, but these industries can consume only a small part of the produced glycerol, so now other applications are studied very extensively. The essence of the most of the methods is conversion

of glycerol to value-added products. Heterogeneous glycerol oxidation is one of these glycerol utilization methods. Many important compounds, for example glyceric acid, lactic acid, glyceraldehyde, glycolic acid, tartaric acid and others can be obtained by glycerol oxidation over supported noble metal catalysts [2–5].

Compounds obtained in glycerol oxidation have a wide application, for example, glycolic acid is used in pharmaceutical industry as skin care agent, in food industry as a flavoring agent and a preservative, it is used in adhesives and plastics, in textile industry as dyeing and tanning agent, and in organic synthesis [4, 6]. Glyceric acid, lactic acid and glyceraldehyde also have a vast application in cosmetic, food industry, organic chemistry and medicine. Glyceric and lactic acids are used in production of biodegradable polymers [5, 7–10].

Supported Pt catalysts have been found to be very active in glycerol oxidation processes. Furthermore, they show activity in alkaline water solutions as well as in base-free solutions [11–13]. Pt group metal catalysts are characterized by two significant drawbacks—metal surface overoxidation in high oxygen pressure and active site poisoning with strongly adsorbed products, which both cause deactivation of the catalyst surface during oxidation process [14]. Despite these drawbacks, supported Pt catalysts are among the best and the most effective catalysts used in glycerol oxidation. Depending on catalyst type used—monometallic, bimetallic, promoted—achieved oxidation results can strongly differ [15, 16]. In comparison to two other popular noble metal catalysts (Au and Pd), in some papers, it is concluded that Pt catalysts are more active and selective to glyceric acid than supported Pt catalysts, while Au catalysts are characterized by greater resistance against metal surface overoxidation and thereby these catalysts can be applied in higher pressures to reach higher glycerol conversion [15–17].

Up to now, several Pt supports are used, of which the most popular are metal oxides [18, 19] and activated carbon [2, 20–22]. All mentioned supports are nanopowder type supports, but gradually, the popularity of other type Pt supports increase—nanotubes, nanofibers and nanowires [21, 23–27]. Most catalysts are selective to glyceric acid [20, 23, 28–31], but in some cases, also glycolic acid [4], lactic acid [2, 7] or glyceraldehyde [5, 25, 27, 32] are obtained as the main products depending on oxidation conditions. It is well known that a support and its morphology can play a significant role in the characteristics of a catalyst, following influences catalyst selectivity and activity [33–36].

The catalytic activity of platinum supported TiO₂ nanopowders is well known in various processes including selective glycerol oxidation in aqueous solutions [2, 8, 37–39], but TiO₂ nanoparticles with other morphologies (nanofibers, nanotubes, nanowires) have not been studied in glycerol oxidation yet. Until now, the catalytic properties of these particles have been used in other processes. Therefore, many preparation techniques have already been developed [40–44]. TiO₂ nanofibers are usually synthesized via electrospinning technique in combination with hydrothermal process, calcination or sol-gel method [44–47]. Microwave assisted sintering is the most promising method for fast preparation of TiO₂ nanowires. In comparison with hydro-thermal sintering, microwave assisted preparation allows obtaining nanowires with a much shorter reaction time

✉ S. Chornaja
s.chornaja@kemi.lv

¹ Institute of Applied Chemistry, Riga Technical University, P. Valdemāra Str. 37, Rīga 1048, Latvia

² Institute of Inorganic Chemistry, Riga Technical University, P. Valdemāra Str. 37, Rīga 1048, Latvia

Preparation of platinum catalyst supported on TiO₂ nanofiber (Pt/NP–TiO₂)

TiO₂ nanofiber preparation

The TiO₂ samples were prepared by a microwave method, similar to the hydrothermal method, but with shorter reaction time. For this purpose, a certain amount of TiO₂ anatase nanopowder (Sigma-Aldrich, ≥ 99.7 wt%, <20 nm particle size) was dissolved in 700 mL of 10 mol/L KOH water solution at room temperature. Then the solution was poured into a microwave vessel made of Teflon. The microwave treatment was performed at 230 °C for 40 min by using Anton Paar Masterwave BTR microwave system. During the reaction, the solution was stirred with a speed of 700 rpm. The as-obtained solution was then cooled to room temperature and left to precipitate TiO₂ particles. Then KOH solution was decanted from the vessel, and the obtained TiO₂ suspension was diluted with a large amount of deionized water to decrease concentration of KOH. Washing and decanting procedures were repeated several times. Finally, a certain amount 1.0 mol/L HCl was added to TiO₂ suspension to reduce pH to 7.0. The obtained suspension was filtered by using a 1.0 μ m cellulose nitrate membrane filter. Particles on the filter were washed several times with deionised water and 96 % ethanol. The powder was submitted to drying at 110 °C for 24 h.

TiO₂ nanofiber modification with platinum

TiO₂ nanofiber powder was dispersed in 100 mL ethanol in an ultrasonic bath for 1 h. The amount of support was calculated as having a final Pt loading of 4.8 wt%. The obtained suspension was heated up to 60 °C and stirred for 10 min. The pH was corrected with NH₄OH until it was 5. The surface active substance—hexadecyltrimethylammonium bromide ~1.5 wt% solution in ethanol was added to TiO₂ nanofiber suspension, and the suspension was stirred. The pH was corrected to 7, and a certain mass of H₂PtCl₆·6H₂O was added, the suspension was then stirred for 10 min. Formaldehyde (10 wt%) solution, as a reduction agent, was added, and the obtained mixture was stirred for 1 h at 55–60 °C. After cooling to room temperature, the obtained Pt doped TiO₂ nanofiber suspension was filtered through 1.0 μ m membrane filter. The product was washed with deionised water and ethanol. Pt doped TiO₂ nanofibers were dried for 12 h at 80 °C and calcined in air at 500 °C for 2 h.

Catalyst testing

The characterization of morphology, crystallization, chemical content and surface areas was done by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and BET surface area analysis method. The phase composition was determined by using XRD analysis with D8 Advance, Bruker AXS system. The Pt crystallite size d_p was calculated from broadening of diffraction maxima using the Scherrer Equation (software Topas 5). Chemical analysis was performed by means of the S4 Pioneer X-ray Spectrometer (Bruker AXS). The specific surface areas (SSA) of the catalysts

[42, 48]. Modification with such elements as Au, N, Cr and other allows increasing the activity of TiO₂ nanofiber catalysts in various processes [45–51].

In this work, new Pt containing nanocomposite in glycerol oxidation is studied—Pt supported TiO₂ nanofibers (Pt/NP–TiO₂). Until now, according to literature on Pt supports that have fibrous structure, only carbon nanofibers [24] and multiwall carbon nanotubes [23, 27, 52] were known. Both catalysts are selective to glyceric acid. Previously Liang et al. reported that platinum catalysts supported on multiwall carbon nanotubes Pt/MWNTs are more active in glycerol oxidation than Pt/C catalysts [21]. Oxidation was carried out under base free conditions, and in this case selectivity to glyceric acid reached 68 % with glycerol conversion of 90 % when Pt/MWNTs catalyst was used. The authors suggest that Pt particles deposited on the external wall of MWNTs can contact easily with glycerol and oxygen, and the easier accessibility of Pt could contribute to a higher activity for glycerol oxidation. Later Zhang et al. found out that carbon nanofiber supported Pt catalysts are even more effective in glycerol oxidation to glyceric acid than Pt/MWNTs catalysts at the same oxidation conditions [24]. Oxidizing glycerol over Pt/S–CNFs catalyst, selectivity to glyceric acid was 83 % at glycerol conversion of 90 %.

In this work, differences between Pt supported TiO₂ nanofiber (Pt/NP–TiO₂) and fine-disperse platinum catalyst supported on TiO₂ nanopowder (Pt/NP–TiO₂) activity and selectivity will be investigated. Pt/NP–TiO₂ catalyst has already been studied in our previous works [2, 5].

Experimental

Preparation of platinum catalyst supported on TiO₂ nanopowder (Pt/NP–TiO₂)

Supported Pt/NP–TiO₂ catalyst was prepared by extractive-pyrolytic method described in [2]. The process of catalyst preparation by the extractive-pyrolytic method was started with production of a precursor by the liquid extraction method. In order to produce the precursor, an aqueous solution of hexachloride platinum acid (H₂PtCl₆) in 2.0 mol/L hydrochloric acid was added to 1.0 mol/L triethylamine (C₂H₅)₃N solution in toluene. After shaking the mixture for 3–5 min, the organic phase was separated from the aqueous phase and filtered. The analysis of the aqueous solutions after extraction using a HITACHI 180–50 atomic absorption spectrometer evidenced that the metals had been completely extracted into the organic phase. The obtained organic extract ($\rho_{\text{Pt}} = 0.4$ mol/L) was the catalyst precursor. The precursor was added to the support. The amount of support was calculated as having a final metal loading of 4.8 wt%. The mixture was thoroughly stirred and dried for 20 min at 85–110 °C to remove the solvent. The dry mixture was heated up at a rate of 10 °C/min and calcined at 300 °C for 5 min in air.

were measured using HROM-3 chromatograph by BET method at the temperature of liquid nitrogen. Nanofibre morphology characterization was done by SEM TESCAN LYRA3. TEM measurements were carried out by means of transmission electron microscope JEOL JEM 2100 at 200 kV accelerating voltage and at magnifications of $\times 40,000$ – $200,000$. Histograms of Pt particle size distribution were obtained by counting of at least 200 particles from the micrographs, and the mean particle diameter (d_p) was calculated using the $d_p = \frac{\sum(d_i \cdot n_i)}{(\sum n_i)}$ formula, where n_i is the number of particles of specific diameter.

Glycerol oxidation

Oxidation of glycerol by molecular oxygen in presence of supported platinum catalysts was performed in a thermostated slurry bubble reactor and in an autoclave reactor.

Glycerol oxidation in a thermostated slurry bubble reactor was operated in batch mode. The total reactor volume was 50 mL; the total reaction mixture volume was 15 mL. The oxidation was performed as follows: the required quantities of a dry catalyst, distilled water and glycerol aqueous solution were fed into the reactor during thermostating (10 min). The supply of oxygen to the reactor was switched on (oxygen flow = 360 mL/min), and the required volume of sodium hydroxide water solution was added. The oxidation process started at the moment of the addition of sodium hydroxide.

Glycerol oxidation was also carried out in an autoclave (ROTH, Model II, connected with a gas burette. The total volume of the reactor was 200 mL; the total volume of the reaction mixture was 30 mL. The experiment of oxidation was performed as follows: the required volumes of distilled water, glycerol water solution and NaOH solution were fed into the reactor. The reactor with reagents and the gas burette were purged, filled with oxygen and thermostated at 60 °C. After thermostating, the required quantity of a dry catalyst was fed into the reactor, the required oxygen pressure was set in the system, and a magnetic mixer was switched on (1100 rpm). Oxidation started after the mixer was switched on).

Oxidation product analysis

In order to determine the concentration of reaction products, liquid samples were collected periodically from the reaction mixture after certain periods of time. Reaction mixture samples were filtered for separation of catalysts. The filtered samples were analyzed by high-performance chromatograph HPLC Shimadzu Nexera equipped with UV-VIS SHIMADZU SPD-20A (UV 210 nm) and ELSD-LIT detectors. A Waters IC-PAC Ion-Exclusion column (300 \times 7.8 mm) (75 °C) was used with aqueous trifluoroacetic acid 0.045 vol% as the eluent. The filtered samples of the reaction mixture (20 μ L) were diluted 50 times with the eluent. The injection volume of 20 μ L, running time of 20 min and eluent flow rate of 0.7 mL/min were adjusted. The identification of the possible products was performed by comparison with the original samples.

Glycerol conversion was calculated according to the following equation:

$$\text{Glycerol conversion (mol\%)} = \frac{n_{\text{initial}} - n_{\text{determined}}}{n_{\text{initial}}} \times 100\%$$

n_{initial} —amount of starting glycerol, $n_{\text{determined}}$ —amount of remaining glycerol in the reaction sample determined by HPLC.

The selectivity of products was calculated by the following equation:

$$\text{Selectivity (mol\%)} = \frac{n_{\text{product}}}{\text{Glycerol conversion}} \times 100\%$$

n_{product} —amount of certain product determined by HPLC.

Results

Catalyst characterization

A TEM micrograph of 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst and the corresponding Pt nanoparticle size distribution histogram in Fig. 1 are shown. The morphology of the catalytic material, consisting of support and Pt nanoparticles as an active phase, is visible (Fig. 1). The support with a granular structure with a lower contrast can be seen, while Pt nanoparticles tend to have a higher contrast and spherical-like shape. In some regions of the sample, they are coalesced, thus forming big aggregates. The average size of Pt nanoparticles calculated is 13.3 nm.

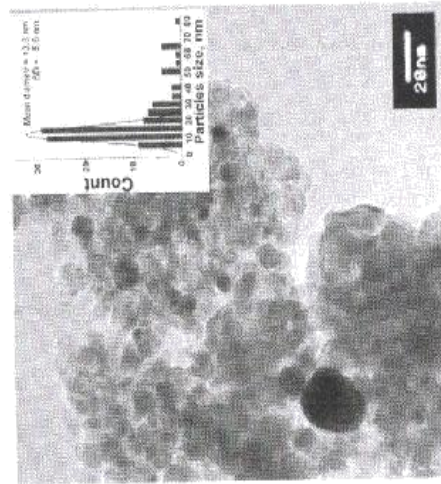


Fig. 1 TEM microphotograph of the 4.8wtPt/NP-TiO₂ catalyst at $\times 200,000$ magnification and corresponding Pt nanoparticle size distribution histogram

SEM micrographs show that the obtained 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst consists of macro size fibers (Fig. 2) with total length up to 50 μm. TEM analysis indicates that the macrofibers consist of a large amount of individual nanowires with a diameter in the range of 5–20 nm (Fig. 3). The average size of Pt nanoparticles d_h calculated is 9 nm. The phase compositions of 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ and 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalysts were determined by using an XRD analysis (Fig. 4). XRD patterns of catalysts showed anatase and Pt maxima. No other shifts of the diffraction maxima were observed.

Results of the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ and 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst specific surface area, d_h and d_v measurements are shown in Table 1. The difference between XRD (d_h) and TEM (d_v) data obtained for Pt/NP-TiO₂ catalyst is probably caused by the presence of a large amount of small-sized particles being amorphous. Also it is well known that XRD data provides information about sizes of the largest particles only.

Glycerol oxidation

Influence of NaOH

The prepared supported platinum catalysts were tested in glycerol oxidation in alkaline water solutions. The method of glycerol oxidation by molecular oxygen is mild and environmentally friendly. A comparison of nanopowder and nanofiber

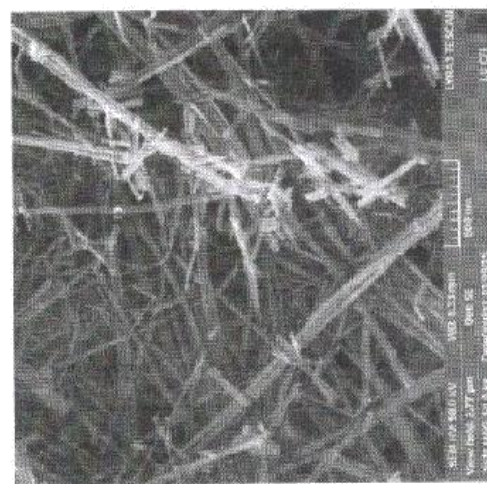


Fig. 2 SEM microphotograph of the 4.8wt%Pt/NF-TiO₂ catalyst

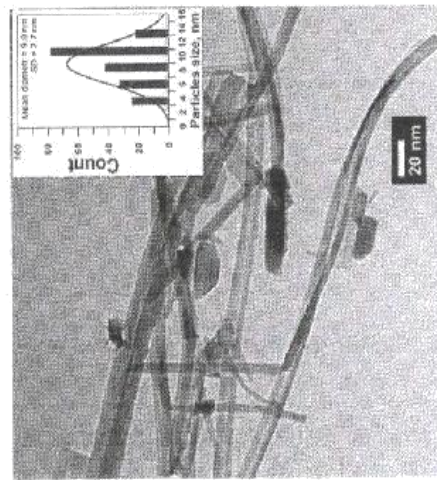


Fig. 3 TEM microphotograph of the 4.8wt%Pt/NF-TiO₂ catalyst at $\times 200,000$ magnification and corresponding Pt nanoparticle size distribution histogram

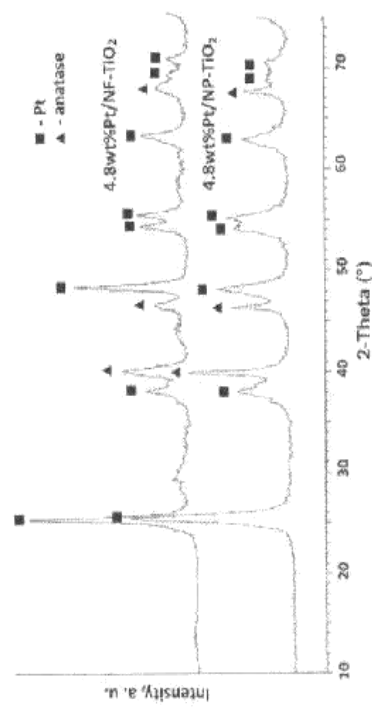


Fig. 4 XRD of the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ and 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalysts

supported catalyst activity and selectivity in glycerol oxidation, as well as initial NaOH concentration influence on both catalyst activity and product distribution, is summarized in Table 1.

First, it was verified that supports NP-TiO₂ and NF-TiO₂ are inactive in glycerol oxidation experiments on their own. Then experiments with 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ were done without base addition, at 1 atm pressure. It was found that catalyst activity is very low (glycerol conversion was above 1 %) [5]. Analogous results were achieved when 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ was used. So it was concluded that base plays a significant role, if Pt/TiO₂ catalysts are used, however M. Zhang et al. reported that carbon nanofibers supported Pt catalysts can be even very active in base-free glycerol oxidation processes; glycerol conversion reached 90 % there [26].

According to Table 1, in alkaline solutions, both TiO₂ nanofiber and TiO₂ nanopowder supported catalysts show similar activity. Increasing NaOH concentration from 0.6 to 1.5 mol/L, glycerol maximum conversion increases by 5–9 %. It can also be seen from Table 1 that glyceric acid as the main product is obtained in all cases, but tartaric, lactic, glycolic, oxalic and formic acids are by-products. Nanopowder supported Pt catalysts are obviously more selective to glyceric acid than Pt catalysts with nanofibers. 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst selectivity varies from 59–66 %, while 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst selectivity is in the range of 45–56 %. In [33] it was reported that platinum supported catalysts with bigger particles are more selective to glyceric acid compared to finer particles. It is in accordance with our results, as the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst is characterized by bigger particles than the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst (Table 1). At the same time, Pt particle size practically does not influence catalyst activity, as glycerol conversion achieved in the presence of Pt/NP-TiO₂ catalyst is similar to glycerol conversion obtained in the presence of Pt/NF-TiO₂ catalyst.

4.8wt% Pt/NF-TiO₂ and 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst selectivity to glyceric acid does not depend on the initial NaOH concentration in solutions (Table 1). 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst selectivity varies from 64 to 66 % at glycerol conversion 62–69 % (c₀(NaOH) = 0.6 or 1.5 mol/L), but with extended reaction time and increase in glycerol conversion from 62 to 94 % (c₀(NaOH) = 1.5 mol/L), the selectivity to glyceric acid decreases from 66 to 59 %. 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst selectivity is in the range of 53 to 56 % at glycerol conversion 64–69 % (c₀(NaOH) = 0.6 or 1.5 mol/L), but with extended reaction time and increase in glycerol conversion from 64 to 95 % (c₀(NaOH) = 1.5 mol/L), the selectivity to glyceric acid for this catalyst also decreases (from 53 to 45 %). However, M. Zhang et al. [24] reported that 2.5 % Pt/S-CNFs catalysts selectivity to glyceric acid isn't influenced by reaction time.

Testing three nanofiber supported catalysts with different Pt loading, it was found that only the catalyst with the greatest Pt content (4.8 wt%) shows good activity in basic solution. The catalyst with Pt loading of 1.14 wt% did not show any catalytic activity, but 1.54 wt% Pt catalyst had very low activity (glycerol conversion 5 %, c₀(NaOH) = 1.5 mol/L, reaction time 5 h). From the literature, it is known that catalyst activity increases with increase in Pt loading [27, 53, 54] until a certain limit.

Reaction conditions: c(glycerol) = 0.3 mol/L, n(glycerol)/n(Pt) = 300 mol/mol, P(O₂) = 1 atm, 60 °C

Catalyst	c ₀ (NaOH) (mol/L)	Oxidation time (h)	Glycerol conv. (%)	Selectivity (mol%)						
				GLYA	TART	LACT	CLYC	OXAL	FORM	
4.8wt% Pt/NF-TiO ₂	-	7	08	56	5	26	9	2	2	0
	-	4	08	51	10	26	9	2	2	0
	1.5	4	64	53	6	30	8	1	2	0
	1.5	7	95	45	15	28	8	2	2	0
4.8wt% Pt/NP-TiO ₂	-	7	69	66	0	0	0	0	0	0
	-	4	64	64	3	15	15	1	2	0
	0.6	4	62	66	5	15	16	2	2	0
	1.5	4	62	66	5	15	16	2	2	0
d _p = 133 nm, SD = 5.6 nm	0.6	7	94	59	11	17	10	1	2	0
SSA = 66 m ² /g	1.5	7	94	59	11	17	10	1	2	0

GLYA glyceric acid, TART tartaric acid, LACT lactic acid, CLYC glycolic acid, OXAL oxalic acid, FORM formic acid

Table 1 Glycerol oxidation over platinum catalysts

Influence of oxygen pressure

Some time ago, as the main drawback of Pt supported catalysts, authors considered their poisoning and deactivation at elevated pressure; therefore, it was suggested to use atmospheric pressure oxidizing glycerol over monometallic Pt supported catalysts [6, 24, 54]. Nowadays, it is proven that these catalysts can be also used in oxidation processes in autoclaves at 3 and 5 atm pressure without evidence of poisoning [13, 18, 29]. However, no one has studied the influence of oxygen pressure elevation.

In this work, we have investigated oxygen pressure influence on catalyst activity and selectivity in the range of 1 to 9 atm (Figs. 5 and 6). At first the results of oxidation at atmospheric and elevated pressure choosing the $m(\text{glycerol}/m(\text{Pt}))$ ratio = 300 mol/mol were analyzed (Fig. 5). At the glycerol/Pt molar ratio of 300 mol/mol, mass transfer limitation is possible at 1 atm pressure. As it can be seen from Fig. 5, both catalysts become more active when pressure is elevated from 1 to 6 atm. Applying 1 atm pressure, it takes seven or more hours to complete glycerol oxidation, but when the pressure of 6 atm is used, oxidation is completed already after 4 h (glycerol conversion reaches 95–100 %). At 1 atm, the two catalyst activities were similar (Table 1, Fig. 5), but a difference between catalyst activities arises at 6 atm, and the catalyst with nanofibers becomes slightly more active. After identical oxidation time in the presence of the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst, glycerol conversion at 6 atm is by 5–14 % greater than in the presence of the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst. So it can be considered that nanofiber supported catalyst is more resistant against its surface overoxidation and deactivates slightly less at 6 atm oxygen pressure.

The catalyst selectivities to glyceric acid (Fig. 5a) at similar glycerol conversion significantly rise with increasing pressure. The difference between selectivity at 1 and 6 atm reaches 19 %. For example in the presence of the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst at 94–95 % glycerol conversion, the selectivity to glyceric acid reaches

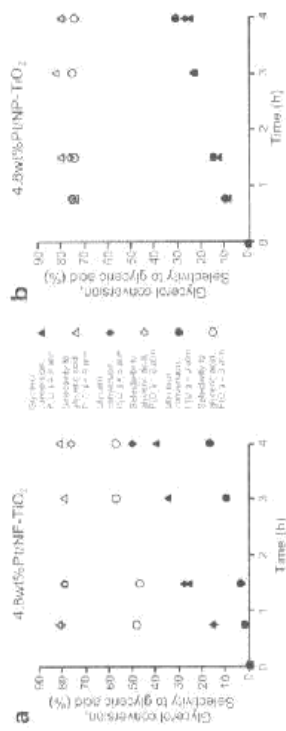


Fig. 5 Glycerol oxidation using 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ and 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalysts. Effect of oxygen pressure on glycerol conversion and selectivity to glyceric acid at $m(\text{glycerol}/m(\text{Pt})) = 300$ mol/mol. Reaction conditions: $c(\text{glycerol}) = 0.3$ mol/L, $c(\text{NaOH}) = 1.5$ mol/L, 60 °C

68 % when 6 atm oxygen pressure is used and only 59 % at 1 atm. In comparison, the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst shows better selectivity to glyceric acid than the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst, regardless of the applied oxygen pressure, when $m(\text{glycerol}/m(\text{Pt}))$ ratio = 300 mol/mol.

Investigating Pt supported catalyst poisoning at elevated pressure, experiments at 3–9 atm oxygen pressure were done using reduced catalyst content in the reaction mixture ($m(\text{glycerol}/m(\text{Pt}))$ ratio = 6000 mol/mol) (Fig. 6). For the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst, pressure elevation negligibly affected activity and selectivity to glyceric acid. So it can be concluded that the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst slightly deactivates at a higher pressure. A more pronounced influence of pressure elevation was experienced for the nanofiber supported Pt catalyst. By increasing oxygen pressure from 3 to 6 atm, catalyst activity was raised about three times—glycerol conversion increased from 17 to 50 %, but with further increase in pressure to 9 atm, 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst activity reduced, and glycerol conversion drop to 40 % evidenced that the catalyst faced poisoning. At 6 atm, the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalysts showed the best results, the highest activity and also the highest yield to glyceric acid. Comparing both nanopowder and nanofiber supported catalysts, it is seen in Fig. 5 that 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ and 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst activities were similar at atmospheric pressure, but according to Fig. 6 data upon increasing the pressure to 6 atm, the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst became more active than the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst. A further increase in pressure from 6 to 9 atm (Fig. 6) caused the nanofiber supported catalyst activity to rise more, while the nanopowder supported catalyst's activity was no longer influenced by oxygen pressure. At 6 atm oxygen pressure and $m(\text{glycerol}/m(\text{Pt}))$ ratio = 6000 mol/mol, the process of oxidation flows in a kinetic regime. Thus, as it follows from the data of Fig. 6, it can be concluded that in these conditions the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst is more active compared to the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst and demonstrates better resistance against overoxidation at elevated oxygen pressure.

Influence of oxygen pressure

Some time ago, as the main drawback of Pt supported catalysts, authors considered their poisoning and deactivation at elevated pressure; therefore, it was suggested to use atmospheric pressure oxidizing glycerol over monometallic Pt supported catalysts [6, 24, 54]. Nowadays, it is proven that these catalysts can be also used in oxidation processes in autoclaves at 3 and 5 atm pressure without evidence of poisoning [13, 18, 29]. However, no one has studied the influence of oxygen pressure elevation.

In this work, we have investigated oxygen pressure influence on catalyst activity and selectivity in the range of 1 to 9 atm (Figs. 5 and 6). At first the results of oxidation at atmospheric and elevated pressure choosing the $m(\text{glycerol}/m(\text{Pt}))$ ratio = 300 mol/mol were analyzed (Fig. 5). At the glycerol/Pt molar ratio of 300 mol/mol, mass transfer limitation is possible at 1 atm pressure. As it can be seen from Fig. 5, both catalysts become more active when pressure is elevated from 1 to 6 atm. Applying 1 atm pressure, it takes seven or more hours to complete glycerol oxidation, but when the pressure of 6 atm is used, oxidation is completed already after 4 h (glycerol conversion reaches 95–100 %). At 1 atm, the two catalyst activities were similar (Table 1, Fig. 5), but a difference between catalyst activities arises at 6 atm, and the catalyst with nanofibers becomes slightly more active. After identical oxidation time in the presence of the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst, glycerol conversion at 6 atm is by 5–14 % greater than in the presence of the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst. So it can be considered that nanofiber supported catalyst is more resistant against its surface overoxidation and deactivates slightly less at 6 atm oxygen pressure.

The catalyst selectivities to glyceric acid (Fig. 5a) at similar glycerol conversion significantly rise with increasing pressure. The difference between selectivity at 1 and 6 atm reaches 19 %. For example in the presence of the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst at 94–95 % glycerol conversion, the selectivity to glyceric acid reaches

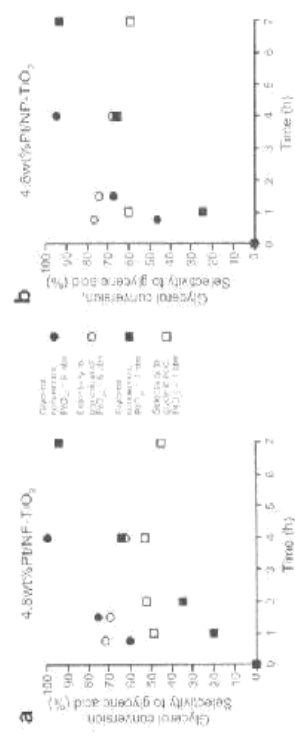


Fig. 6 Glycerol oxidation using 4.8 wt% Pt/NF-TiO₂ and 4.8 wt% Pt/NP-TiO₂ catalysts. Effect of oxygen pressure on glycerol conversion and selectivity to glyceric acid at $m(\text{glycerol}/m(\text{Pt})) = 6000$ mol/mol. Reaction conditions: $c(\text{glycerol}) = 0.3$ mol/L, $c(\text{NaOH}) = 1.5$ mol/L, 60 °C

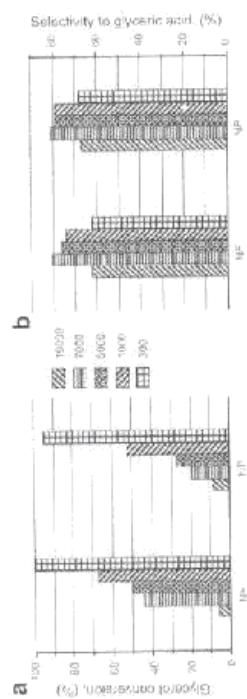


Fig. 7 Glycerol oxidation using 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ (NP) and 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ (NPt) catalysts. Effect of n(glycerol)/m(Pt) ratio on glycerol conversion (a) and selectivity to glyceric acid (b). Reaction conditions: c(glycerol) = 0.3 mol/L, c(NaOH) = 1.5 mol/L, p(O₂) = 6 atm, 60 °C, oxidation time 4 h

The 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst at elevated pressures becomes superior to the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst.

Influence of n(glycerol)/m(Pt)

The influence of n(glycerol)/m(Pt) ratio on catalyst activity and selectivity is represented in Fig. 7. Decreasing the n(glycerol)/m(Pt) ratio from 10,000 to 300 mol/mol or increasing the catalyst content in the reaction mixture results in glycerol conversion gradual increase from 5 to 100 % in the case of the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst and from 6 to 95 % in the case of the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst (Fig. 7a). These results are in accordance with other results [22, 21, 55]. All the time at elevated pressure (6 atm) starting from ratio n(glycerol)/m(Pt) = 1000 mol/mol, the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst showed better activity than the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst. Meanwhile, the influence of this parameter on catalyst selectivity was not so significant (Fig. 7b). At different n(glycerol)/m(Pt) ratios, the selectivity to glyceric acid fluctuated, but overall its yield increased from 3 to 62 % and from 3 to 65 % for the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst and the 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst accordingly.

Conclusion

Novel TiO₂ nanofiber supported platinum catalysts as well as TiO₂ nanopowder supported Pt catalysts are active in alkaline water solutions. The main product of glycerol oxidation processes is glyceric acid. The increase of n(glycerol)/m(Pt) ratio leads to significant decrease in glycerol conversion, while the rise of oxygen pressure from 1 to 6 atm promotes activity for both catalysts and selectivity of novel nanofiber supported Pt catalyst. If the glycerol oxidation process takes place under mass transfer limitation, 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ and 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalysts show similar activity. The best results were achieved over the following oxidation parameters: c₀(glycerol) = 0.3 mol/L, c₀(NaOH) = 1.5 mol/L, n(glycerol)/m(Pt) = 300 mol/mol, p(O₂) = 6 atm, 60 °C. Using the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂

catalyst selectivity by glyceric acid was 63 % with glycerol conversion of 100 %, while using 4.8wt% Pt/NP-TiO₂ catalyst selectivity by glyceric acid reached 68 % with glycerol conversion of 95 %. However, if the oxidation takes place in a kinetic regime at 3–9 atm oxygen pressure and n(glycerol)/m(Pt) ratio = 1000–10,000 mol/mol, novel TiO₂ nanofiber supported Pt catalyst becomes more active than TiO₂ nanopowder supported Pt catalyst. It was observed that the 4.8wt% Pt/NF-TiO₂ catalyst demonstrates better resistance against overoxidation at elevated oxygen pressure.

References

- Okoye PU, Hameed BH (2016) Review on recent progress in catalytic carboxylation and acylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev* 53:558–574
- Spurge E, Chornaja S, Dubenavsky K, Zhizhukov S, Kamprars V, Seran V, Kulikova L, Pakyevskis E (2013) Selective liquid phase oxidation of glycerol to glyceric acid over novel supported Pt catalysts. *J Serb Chem Soc* 78:1389–1392
- Chornaja S, Kulikova L, Seran V, Kamprars V, Dubenavsky K, Zizhenko S, Muravjeva O, Pat EP (2016) *681* (2016) 30161
- Spurge E, Chornaja S, Dubenavsky K, Kamprars V, Kulikova L, Seran V, Karashanova D (2015) Production of glyceric acid from glycerol using novel fine-disperse platinum catalysts. *Eng Conf Ser Mater Sci Eng* 77:0120236
- Chornaja S, Spurge E, Dubenavsky K, Kulikova L, Seran V, Cvelkova A, Kamprars V (2014) Selective oxidation of glycerol to glyceralfibryle over novel monometallic platinum catalysts. *Key Eng Mater* 604:138–141
- Dong Y, Mao Y, Zhang X (2015) Metabolic engineering of *E. coli* for efficient production of glycolic acid from glucose. *Biochem Eng J* 103:15256–262
- Sato S, Murata N, Kitamoto D, Yakiishi T, Matsushita K, Habe H (2013) Change in product selectivity during the production of glyceric acid from glycerol by *Gluconobacter* strains in the presence of methanol. *AMB Express* 3:30
- Shen Y, Zhang S, Li H, Ren Y, Liu H (2010) Efficient synthesis of lactic acid by aerobic oxidation of glycerol on Au-Pt/TiO₂ catalysts. *Chem—A Eur J* 16(25):7368–7371
- Martinez PAC, Boklanus EM, Salgado JM, Gonzalez IMO, Conserro A, Oliveira RPS (2013) Lactic acid properties, applications and production: a review. *Trends Food Sci Tech* 30:70–83
- Bouskantar A, Phoungnam J, Moornungmee D (2010) Glyceric acid production by thermotolerant acetic acid bacteria. *Proceeding of the 8th International Symposium on Biocatalysis and Biotechnology* 254–259
- Garcia R, Besson M, Gallzerol P (1995) Chiroselective catalytic oxidation of glycerol with air in platinum metals. *Appl Catal A Gen* 127:165–176
- Fordham P, Garcia R, Besson M, Gallzerol P (1996) Selective oxidation with air of glycerol and oxygenated derivatives on platinum metals. *Stud Surf Sci Catal* 101:161–170
- Kimura H, Tsuno K, Wakasaka T, Kazumi Y, Inoue Y (1993) Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. *Appl Catal A Gen* 96:217–228
- Yang GY, Shino S, Ke YH, Liu CL, Ren HF, Dong WS (2015) PtAu alloy nanoparticles supported on thermally expanded graphene oxide as a catalyst for the selective oxidation of glycerol. *RSC Adv* 5:37112–37118
- Dimitratos K, Villa A, Wang D, Pardo E, Su D, Prati L (2016) Pd and Pt catalysis mediated by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols. *J Catal* 344:113–121
- Gil S, Marchena M, Sanchez-Silva L, Romero A, Sanchez P, Valverde JL (2011) Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *Chem Eng J* 178:421–435

17. Olmos CM, Chinchala UE, Rodrigues EG, Delgado JJ, Hungria AB, Blanco G, Pereira MFR, Orlino JM, Castro JJ, Chen X (2016) Synergistic effect of bimetallic Au-Pd supported on ceria-zinc oxide mixed oxide catalysts for selective oxidation of glycerol. *Appl Catal B Environ* (in Press)
18. Sztrzycki E, Zaid S, Girardon J-S, Caprina M, Dumagat F (2015) Catalytic behaviour of four different supported noble metals in the crude glycerol oxidation. *Appl Catal A Gen* 499:89–100
19. Florent J, Villandier N, Aumeau F, Besson M, Diakovitch L, Pinol C (2015) From glycerol to lactic acid under inert conditions in the presence of platinum based catalysts: the influence of support. *Chem Today* 257:1–7
20. Zhang M, Liang D, Nie R, Lu X, Chen P, Hou Z (2012) Oxidation of bisulfite glycerol over Pt supported on different sized carbon supports in base-free solution. *Chin J Catal* 33:7–81 (1340–1346)
21. Gao J, Liang D, Chen P, Hou Z, Zheng X (2009) Oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over Pt/C and Pt/MWNTs catalysts. *Catal Letters* 130:185–191
22. Carrettin S, McMorn B, Johnson P, Griffin K, Kelly CJ, Hutchings GJ (2003) Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. *Phys Chem Chem Phys* 5:1329–1336
23. Zhang M, Shi J, Sun Y, Ning W, Hou Z (2015) Selective oxidation of glycerol over nitrogen-doped carbon nanotubes supported platinum catalyst in base free solution. *Catal Commun* 70:72–76
24. Zhang M, Nie R, Wang L, Shi J, Du W, Hou Z (2015) Selective oxidation of glycerol over carbon nanofibers supported Pt catalysts in a base free aqueous solution. *Catal Commun* 59:5–9
25. Ning X, Li Y, Yu H, Pang F, Wang H, Yang Y (2016) Promoting role of bromide and trifluoromethane catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *J Catal* 335:95–104
26. Liang D, Gao J, Sun H, Chen P, Hottelnd J, Zhang X (2011) Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts. *Appl Catal B* 105:423–432
27. Li J, Duan X, Qian G, Zhou X, Chen D (2014) Size effects of Pt nanoparticles supported on carbon nanofibers for selective oxidation of glycerol in a base-free condition. *Ind Eng Chem Res* 53(14):16309–16315
28. Tsuji A, Rao RV, Nishimura S, Takagaki A, Ebihara K (2011) Selective oxidation of glycerol by using a hydrophilic-supported platinum catalyst under atmospheric oxygen pressure in water. *ChemSusChem* 4(4):542–548
29. Skrzyńska E, Wendolawska-Gambwska A, Capron M, Dumesnil F (2014) Crude glycerol as a raw material for the liquid phase oxidation reactions. *Appl Catal A Gen* 482:245–257
30. Dimitratos N, Mossi C, Porta F, Pato L, Villa A (2006) Investigation on the behaviour of PtO/Carbon and PtO₂/Activated carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water. *J Mol Catal A* 256(1–2):21–28
31. Prati L, Villa A, Carpinone C, Spinozzi P (2007) Effect of acid addition on Pt and Pd catalysts in liquid phase oxidations. *Top Catal* 41:319–324
32. Xing X, Yu H, Peng F, Wang H (2015) Pt nanoparticles interacting with graphite nitrogen doped carbon nanotubes: effect of electronic properties on activity for aerobic oxidation of glycerol and electro-oxidation of CO. *J Catal* 325:136–144
33. Liang D, Gao J, Wang J, Chen P, Hou Z, Zheng X (2009) Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. *Catal Commun* 10:1586–1590
34. Wang FF, Shao S, Liu CL, Xu CL, Yang RZ, Dong WS (2015) Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution. *Chem Eng J* 264:336–343
35. Gil S, Marchena M, Fernandez CM, Sanchez-Silva L, Romerosa A, Valverde JL (2013) Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *Appl Catal A Gen* 450:180–203
36. Vajček S, Siročević M, Kasanovič A, Mikusić M, Kusanović M, Čopićević G, Humeš S, Lonjarić B, Valjont J (2016) Gel-type ion exchange resin stabilized Pd–Bi nanoparticles for the glycerol oxidation in liquid phase. *J Ind Eng Chem* (in Press)
37. Shen Y, Li Y, Liu H (2015) Base-free aerobic oxidation of glycerol on TiO₂-supported bimetallic Au–Pt catalysts. *J Energy Chem* 24(5):600–603
38. Xu C, Du Y, Li C, Yang J, Yang G (2015) Insight into effect of acid/base nature of supports on selectivity of glycerol oxidation over supported Au–Pt bimetallic catalysts. *Appl Catal B Environ* 164:334–343
39. Li Y, Chen S, Xu J, Zhang H, Zhao Y, Liu Z (2014) Ni promoted Pt and Pd catalysts for glycerol oxidation to lactic acid. *Clean—Sust. Acc. Water* 42:817–80–1144
40. Liu B, Avdić E (2009) Growth of oriented single-crystalline, rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc* 131(7):985–990

41. Xu C, Zhuo Y, Hong K, Wang G (2003) Growth and mechanism of titania nanowires. *Solid State Commun* 136:545–549
42. Chang C, Chong T, Thomas C (2008) Rapid synthesis of titania nanowires by microwave-assisted hydrothermal treatment. *Ind Eng Chem Res* 47:2301–2307
43. Pavlopoulos S, Suzuki Y, Yoshikawa S, Kawabata R (2005) Synthesis of titanic, TiO₂(B), and anatase TiO₂ nanofibers from natural rutile sand. *J Solid State Chem* 178(10):3110–3116
44. Wang J, Yang G, Luo W, Yan W (2016) Thionyl TSO, nanofibers: synthesis, enhanced photocatalytic activity and supercapacitive. *J Alloy Compd* 650:138–145
45. Yousefi A, Barakat NAM, El-Newehy MH, Ahmed MM, Kim HY (2015) Catalytic hydrolysis of ammonium borate for hydrogen generation using Cu(0) nanoparticles supported on TiO₂ nanofibers. *Colloid Surface A* 470:194–201
46. Yousefi A, El-Halwany MM, Barakat NAM, Al-Mighrabi MN, Kim HY (2015) Catalyzed TiO₂ nanofibers as potential photocatalyst and antimicrobial agent. *J Ind Eng Chem* 25:251–258
47. Tong H, Tao X, Li D, Zhang L (2014) Preparation and characterization of doped TiO₂ nanofibers by coaxial electrospinning combined with sol-gel process. *J Alloy Compd* 586:274–278
48. Yu YH, Chen YP, Cheng Z (2015) Microwave-assisted synthesis of rod-like CuO@TiO₂ for high efficiency photocatalytic hydrogen evolution. *Int J Hydrog Energy* 40:4661–4664
49. Yamani RT, Lee M, Hwang YI, Cho JW, Suh DJ, Lee J, Kim JW, Ha JM (2014) Transition metal-doped TiO₂ nanowire catalysts for the oxidative coupling of methanol. *Catal Commun* 50:53–58
50. Güçel A, Schubert G, Joczai P, Solyomosi F (2013) Photocatalytic decomposition of formic acid and methyl formate on TiO₂ doped with N and promoted with Au. *Production of H₂*. *Int J Hydrog Energy* 38:7796–7766
51. Barakat NAM, Ahmed E, Al-Abdelazem M, Farhadi AA, Nassar MM, Elkawehy MH, Al-Deghaili SS (2015) Ag, Zn and Cu-doped titanium oxide nanofibers as effective photocatalysts for hydrogen extraction from ammonium phosphates. *J Mol Catal A* 409:117–126
52. Rodrigues EG, Pereira MFR, Chen X, Delgado JJ, Orlino JM (2013) Selective Oxidation of Glycerol over Platinum-Based Catalysts Supported on Carbon Nanotubes. *Ind Eng Chem Res* 52(49):17300–17305
53. Liang D, Gao J, Wang J, Chen P, Wei Y, Hou Z (2011) Bimetallic Pt–Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution. *Catal Commun* 12:1059–1062
54. Li Y, Zacro F (2015) Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/SiO₂ catalysts. *J Catal* 326:116–126
55. Punishobharam RKP, Haveren JW, Es DSW, Melina-Cabrera I, Meeldijk JD, Hazers HJ (2014) An efficient one-pot conversion of glycerol to lactic acid using biostable gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support. *Appl Catal B Environ* 147:92–100

Photocatalytic properties of precious metal doped TiO₂ nanopowder

Reinis Drunka, Janis Grabis, Dzina Jankovica, Dzina Rasmāne, Aija Krumina
Rīga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry,
Institute of Inorganic chemistry, Latvia

ABSTRACT. In this research modification of TiO₂ nanopowder with precious metals – gold, platinum, silver and palladium were studied. For TiO₂ modification with precious metals chemical deposition method were used. Obtained photocatalysts were with higher photocatalytic activity in UV irradiation with respect to pure TiO₂. By increasing the content of platinum in the TiO₂ photocatalyst the photocatalytic activity of photocatalyst increases. In case of Au, Ag and Pd, there is no direct correlation between the amount of precious metal the activity of the photocatalyst.

KEY WORDS. Modified titanium dioxide, photocatalyst, TiO₂, platinum, gold, silver, palladium, photocatalyst.

PATEICĪBA

Šis pētījums tika veikts valsts pētījumu programmas IMIS² ietvaros. Autori izsaka patecību programmas veidotājiem par sniegto finansējuma atbalstu.

LITERATURAS SARAKSTS

- [1] R. Drunka, J. Grabis, un A. Krumina, "Microwave Assisted Synthesis, Modification With Platinum And Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanofibers", *Mater. Sci.*, sēj. 22, nr. 1, lpp. 138–141, janv. 2016. DOI:10.5755/01.msc.22.1.7353
- [2] V. S. Mohite, M. A. Malshe, S. S. Kumbhar, Y. M. Hunge, J. H. Kim, A. V. Moholkar, K. Y. Rajpure, un C. H. Bhosale, "Photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid using Au doped TiO₂ thin films", *J. Photochem. Photobiol. B*, sēj. 142, lpp. 204–211, janv. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.12.004>
- [3] R. Drunka, J. Grabis, D. Jankovica, A. Krumina, un D. Rasmāne, "Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of sulphur and platinum modified TiO₂ nanofibers", *Appl. Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, sēj. 77, nr. 1, lpp. 12010, 2015. DOI:10.1088/1757-899X/77/1/012010
- [4] X. F. Lei, X. X. Xue, un H. Yang, "Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light", *Appl. Surf. Sci.*, sēj. 321, lpp. 396–403, dec. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.045>
- [5] A. N. Boudrye, N. Hamabard, un S. W. Joo, "A comparative study of the effect of Pd-doping on the structural, optical, and photocatalytic properties of sol-gel derived nanose TiO₂ nanoparticles", *Ceram. Int.*, sēj. 42, nr. 10, lpp. 12010–12026, aug. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.128>
- [6] G. L.-M. Leonard, C. M. Malengreau, Q. Melotte, S. D. Lambert, E. Bruneel, I. Van Driessche, un B. Heinrichs, "Doped sol-gel films vs. powders TiO₂: On the positive effect induced by the presence of a substrate", *J. Environ. Chem. Eng.*, sēj. 4, nr. 1, lpp. 449–459, mar. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.040>
- [7] J.-J. Zou, H. He, L. Cui, un H.-Y. Du, "Highly efficient photocatalyst for hydrogen generation prepared by a cold plasma method", *Int. J. Hydrog. Energy*, sēj. 32, nr. 12, lpp. 1762–1770, aug. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.030>

Autori:

Reinis Drunka, maģistra grāds ķīmijā (2012), PhD students, pētnieks RTU MLKF Plazmas procesu laboratorijā, valdes loceklis Latvijas materiālu pētniecības biedrībā, patsiņv. sekciju "Speciālā tehniskā keramika un nanomateriāli", Reinis.Drunka@rtu.lv.
Janis Grabis, Dr. habil. sc. ing. (1999), IZA akadēmiķis, vadotājs pētnieks RTU MLKF Plazmas procesu laboratorijā, jgrabis@rtu.lv.
Dzina Rasmāne, maģistra grāds ķīmijā (2014), pētnieks RTU MLKF Plazmas procesu laboratorijā, Dzina.Rasmane@rtu.lv.
Dzina Jankovica, maģistra grāds ķīmijā (2014), pētnieks RTU MLKF Plazmas procesu laboratorijā, Dzina.Jankovica@rtu.lv.
Aija Krumina, maģistra grāds ķīmijā (2014), pētnieks RTU MLKF Augsttemperatūras sintēzes laboratorijā, Aija.Krumina_4@rtu.lv.

was used. The make amplitude, duration and repetition rate were adjusted during the oxidation process from external PC running unique software (PEO 5.8 (Applied Electronics Ltd)). The same electrode was used as counter electrode and distance between electrodes was 2 cm. 1 L water cooled glass peristaltic pump was used for all PEO experiments. The simple electrolyte containing 2.24 g/L KOH was used to reduce number of possible extraneous added ions of cations, however similar luminescence properties were obtained by using other electrolyte. Electrolyte solution was very immediately stirred during PEO process.

2.4. Sol-gel and molten salt methods

To compare luminescence spectral oxidation two alumina samples doped with the same amount of Eu were prepared in two ways: sol-gel and molten salt methods [15–18].

For samples prepared by molten salt method aluminum nitrate nonahydrate and europium nitrate hexahydrate were mixed in necessary proportions and ground in agate mortar for about 30 min. The NaOH and NaCl with a molar ratio (0.85/0.15) were used as components for molten salt. The powders of all components together were ground in agate mortar for about 30 min. The obtained mixture of powders was heated to 400 °C for 2 h, followed by rapid cooling to room temperature. Obtained white solid was washed with deionized water and filtered through 0.3 μm cellulose nitrate membrane filter. Then dried at 100 °C for 24 h.

In case of samples prepared by sol-gel method, glycine was used as gel and nitric acid as oxidant. Aluminum nitrate nonahydrate and europium nitrate hexahydrate were dissolved in deionized water. The molar concentration of metal ions in the solution was adjusted to 0.2 M. The molar ratio of metal ions (mole ratio was 1:2 and molar ratio of glycerol:Eu³⁺ was 1). The appropriate amounts of metal solutions and glycerol were mixed and swelling mixture was prepared on hot plate while stirring at 40 °C. A acid content (mole ratio) of 1:1 was used. The gel was heated up to 150 °C in an oven for 2 h until resulting product became black. Black powder then was heated up to 500 °C in an oven for 2 h. All chemicals used were reagent grade and supplied by Aldrich.

Finally, all powders were calcinated at 1000 °C for 14 h. In all parameters of treatment and oxidation processes are collected in Table 1.

2.5. Morphology and structure measurements

The energy dispersive X-ray analysis (EDX) of the samples was performed using S4 Pioneer (Bruker AXS) to collect quantitative elemental concentrations and to verify the presence of impurities. The X-ray diffraction patterns of the samples was obtained via X-ray diffractometer (XRD) using an X-ray diffractometer (D8 Advance, Bruker AXS). The crystal size was calculated from the broadening of the diffraction peaks using DIFFRAC plus (D5300 Evaluation Package (LVA) Release 2007 (Bruker AXS) software.

The surface roughness measurements were performed on JEK-TEK LEQ (Nicolet) using 0.2 mm loading force and needle radius was 12.5 μm.

2.6. Optical measurements

The luminescence measurements were carried out using XAG laser PQS265 (Lydias GmbH, fourth harmonic, 266 nm (4.66 eV) as excitation source. The luminescence spectra were recorded using the Andor Shamrock SR-303 spectrograph equipped with a CCD camera (Andor DU-401A, BV) in one shot unit and for luminescence decay kinetics the PWT 18239-02 (Hamamatsu) was connected at

outputs provided by REIMS is worth investigation. The present study is dedicated to the investigation of luminescence properties of pure and doped alumina coatings based on aluminum by annealing as well as by PEO process. It is well known that aluminum oxide compounds have very good luminescence properties, therefore alumina doping with RE not only reduces mechanical and chemical properties of PEO coatings but also can be used as luminescent quality probe and this opens new application opportunities.

The Eu³⁺ ion luminescence is widely studied and has shown very intense luminescence in different host materials, therefore in this work we choose as luminescence center in samples investigated at the present study. The Eu³⁺ ion can be incorporated in different matrices as Eu³⁺ doped FPO³. The most intense luminescence bands of Eu³⁺ ion in alumina are from ⁷F₀ to ⁷F₁ transition, a triplet to doublet transition and ⁷F₂ to ⁷F₃ transition, a triplet to triplet transition. The luminescence intensity ratio of magnetic and electric bands is known as symmetry factor – the larger the ratio the larger symmetry of local crystal field. These luminescence bands appear in the “red” side of spectrum – 590 and 610 nm and are relatively narrow. The luminescence band associated with Eu³⁺ appears in the “blue” range of spectrum and is wide. Therefore the luminescence spectra can provide information about Eu³⁺ ion charge state in material. The local crystal field in surrounding of Eu³⁺ ion determines its luminescence band position, therefore Eu ions could be used as luminescence probe for host structure and defect studies [11,12]. For example, in case of alumina Eu luminescence can be used as method for crystal structure determination [13]. This could be useful because PEO coatings can consist of amorphous and crystalline (β-alumina phases) [14]. In alumina, such luminescence study is possible only by applied for PEO coating method, but since we could not find the luminescence study conducted on PEO coatings up to now, only the preparation of doped PEO coatings and their luminescence properties investigation was carried out.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

For oxidation and PEO experiments two types of Al sheets were used: pure Al 99.998% (NovoMet) and 1 mm Eu doped Al (Aurion Electronics) CAS# 9420-90-2. Both sheets were polished with SiC sandpapers followed with lacquer paper (P8, P10, P12 and P15). Surface roughness before oxidation was 0.3 μm. After polishing, sheets were covered with plastic film and cut with water jet cutter with jet size of 0.5 mm to form a set of samples. All having the same surface area – 17 cm². After jet cutting plastic film was removed and samples were washed with acetone followed by ethanol and dried.

2.2. Annealing

The oxide porous alumina layer was formed by a one step 15 min annealing procedure under a constant voltage of 20 V in a 0.3 M oxalic acid (Sigma Aldrich) at the 20 °C temperature. A PEO with a surface area of 20 cm² was used as counter electrode and the distance between electrodes was 2 cm. Electrolyte solution was stirred in 250 ml cell. Obtained samples were washed with deionized water and dried in air. In all experiments white coatings were obtained on Al surface.

2.3. Plasma electric discharge

For plasma electric oxidation processes, custom 5 kW bipolar current (ingall.com) powered by GFDV3 (Applied Electronics) was



Luminescence of Eu ion in alumina prepared by plasma electrolytic oxidation

Kriszti Smits^{a,b,*}, Donats Millers^a, Aleksijs Zolotarjovs^{a,b},
Reinis Drunka^a, Maris Vānks^{a,b}

^aInstitute of Surface Science, University of Latvia, Latvia
^bDepartment of Chemistry, Faculty of Chemical Engineering, Latvia

A B S T R A C T

Eu ion luminescence in alumina nanocrystals and layers prepared by plasma electrolytic oxidation (PEO) are investigated in this study. The Eu ion in PEO coatings has intense luminescence allowing such material to be used for preparation of various luminescent materials. In this study, Eu ion doped coatings were prepared with two methods: annealing and plasma electrolytic oxidation. Also, for comparative studies, alumina nanocrystals with the same amount of Eu ions were prepared using sol-gel and molten salt methods.

Advances: Eu-doped coatings were a studied using two different methods. Typical Eu ion luminescence bands were observed, however the origin and spectral characteristics differs, especially regarding crystallinity, method and parameters used, therefore the Eu ion luminescence could be used as a quality control parameter and to study the possibility to incorporate the Eu ions in insulator of solid state cathodes (bright red and blue luminescence as a technology) as demonstrated by using different oxidation parameters. Moreover, comparison measurements between powder samples and coatings were made.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

To improve chemical and mechanical properties of aluminum surfaces wide variety of coatings are used. In most cases, these coatings are made of Al₂O₃, alumina (doped and undoped). Some surface oxidation methods like anodizing (AM) are widely used for almost a century, but intense research of plasma electrolytic oxidation (PEO) method and its applications earned only about ten years ago. When production of lightweight and durable materials became important in manufacturing space activities, during the last decades, PEO gained even more interest. Due to possible applications in many fields (e.g., and promising research results, the main advantages of PEO method are simple, metal surface processing, short coating formation time and possibility to obtain unaltered coatings by using different electrolytes. Coatings formed with PEO protect from various advanced hardness, better wear resistance, reduced coefficient of friction, good thermal properties as well as

good corrosion resistance [1], however, all these properties cannot be fulfilled for the same coating and in single PEO process.

Nowadays, aluminum oxidation processes are widely applied, although one can notice that researchers are done using different aluminum alloys, different discharge parameters, different electrolytes etc. Not only the material and preparation procedure differs, but also the coating investigation methods are different, making further comparison very difficult.

Mostly SEM, XRD and microhardness measurements were carried out to investigate the coating quality, however these methods are time-consuming and not sufficient. There are other approaches would be useful. Many metal oxides are luminescent materials and since the luminescence is very sensitive to the material quality, it could be used for oxide coating characterization. The spectroscopic studies of light emission from plasma during PEO process already offered promising results [2–5], but we were not able to find any luminescence property studies (PEO coatings) although such measurements could give additional information about PEO process and coating quality.

Recently it was found that incorporation of different rare earth (RE) ions enhances corrosion resistance and hardness of anodized aluminum coatings [6–10]. The RE ion impacts are also luminescent. Here, luminescence properties and the luminescence of PEO

*Corresponding author. Tel.: +371 26838386.
E-mail address: ksmits@icm.lv (K. Smits).

http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2015.09.024
0169-4333/2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

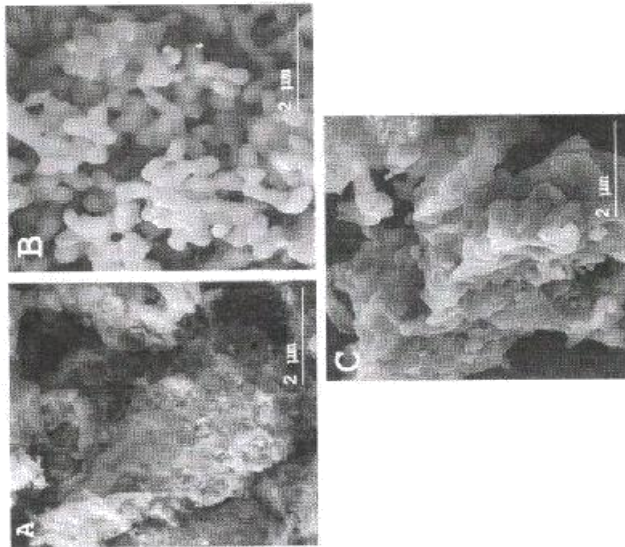


Fig. 3. SEM images of powder samples prepared by sol-gel method (annealed at 1000 °C): (A) and (B) samples prepared by different method and annealed at 1000 °C.

Table 1
Optical transmittance, powder density, surface area, and loss tangent.

Sample name	Preparation method	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	ρ _p (g/cm ³)	S _{BET} (m ² /g)	tan δ (%)	Loss tangent
14.13b	Sol-gel	1000	-	-	2.1	275	0.06	0.06
14.17	Sol-gel	1000	-	-	2.5	235	0.07	0.07
14.14	Hydrolysis	1000	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.10	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.11	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.20	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.21	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.22	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.23	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.24	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.25	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.26	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.27	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.28	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.29	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.30	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.31	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.32	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.33	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.34	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.35	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.36	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.37	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.38	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.39	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.40	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.41	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.42	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.43	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.44	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.45	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.46	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.47	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.48	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.49	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.50	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.51	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.52	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.53	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.54	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.55	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.56	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.57	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.58	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.59	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.60	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.61	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.62	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.63	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.64	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.65	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.66	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.67	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.68	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.69	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.70	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.71	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.72	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.73	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.74	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.75	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.76	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.77	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.78	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.79	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.80	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.81	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.82	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.83	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.84	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.85	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.86	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.87	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.88	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.89	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.90	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.91	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.92	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.93	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.94	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.95	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.96	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.97	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.98	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
14.99	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07
15.00	Hydrolysis	-	800	100	2.5	235	0.07	0.07

was close to 247 nm, thus the phase of alumina is more dependent on annealing conditions and less on sample synthesis method.

The E_h luminescence intensity of PED sample 11.75 was close to powder samples. Similarly to PED coatings, powder samples showed broad bands which consist of several overlapping luminescence peaks (fine structure of the α band different surrounding) (Fig. 2). These different E_h structures were expected due to possible defects near E_h sites. The result is very different from E_h luminescence pattern, however to determine these differences and find their cause further experiments and detailed luminescence spectra analysis is needed. First of all, one can be noticed that samples 14.13 and 14.14, annealed at 1400 °C, have narrower line structure bands, which could be related to better crystal structure and larger crystallites. Secondly, the luminescence band intensity ratio for these powder samples, which could be an additional parameter for higher symmetry related to α alumina, however the symmetry for this band could also be strongly affected by defects. Thirdly, the

We can conclude that the annealing conditions with different E_h luminescence bands (Fig. 3). With both coordination methods (AN and PED) the E_h incorporation was verified, however the PED sample 11.75 showed significantly higher luminescence intensity. The higher luminescence intensity of PED sample 11.75 was analyzed (11.75 sample could be related to the fact that annealing conditions are more atmosphere it was impossible to close the XRD peaks related to alumina crystalline phases, even if the sample was annealed for 2 h. Moreover, EDX showed significant presence of oxide in this sample.

In both cases the most intense band is located at 613 nm, which origin from Fe³⁺ to Fe²⁺ electron transition in E_h. This broad band (605–630 nm) consists from multiple peaks associated with the same electron transition of E_h in different crystal field surroundings. The studies of these peaks could give additional information about structure and defects in PED coatings.

To study and compare the E_h luminescence of PED coatings, E_h luminescence spectra were prepared by sol-gel method. The first Sol-gel sample 14.13b was annealed at 1000 °C, sufficient for crystal phase formation and the second 14.13 at 1400 °C, at which the α -alumina phase was formed. As expected, the difference of annealing temperature leads to the formation of different structures and different crystallite grain sizes. The sample 14.13b annealed at lower temperature (800 °C) contains 14.13 annealed at higher temperature shows α -alumina phase (Fig. 2) with grain size 2.2 nm. In addition, XRD spectra for samples annealed at both temperatures shows presence of E_h sites. The sample 14.14 was prepared by sol-gel method and annealed at 1400 °C. The XRD of sol-gel 14.13 sample and methanol 14.14 sample showed almost identical spectra (Fig. 4), and also the crystallite grain sizes.

3. Results and discussion

Fig. 1. E_h luminescence spectra of (a) and (b) of sol-gel and methanol powder samples.

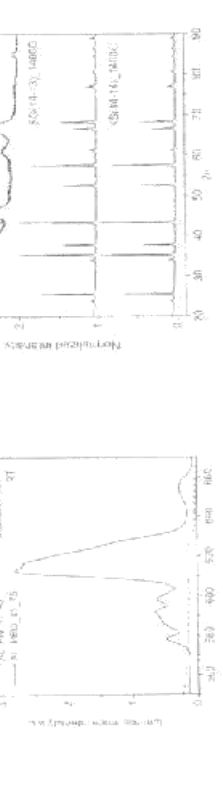


Fig. 1. E_h luminescence spectra of (a) and (b) of sol-gel and methanol powder samples.

luminescence bands of E_h are shifted to lower energies compared to sample annealed at lower temperature.

The fine structure decomposition of the broad band related to E_h transition by Gaussians revealed that these fine structure bands are related to the same energies for both samples with α -alumina phase (note shift of centers in Fig. 2) and differ from sample annealed at lower temperature. Also, the fine structure band intensities of samples prepared by different methods differ, which could be related to different defect distribution in these samples. SEM images prove that the samples annealed at 1400 °C have very different morphology (Fig. 3).

The morphology of the prepared powder samples is different. The sol-gel sample annealed at 1000 °C have fine grains and aggregates agglomerated, whereas the same powder annealed at 1400 °C shows network type morphology, which strongly differs from the sample prepared by methanol method. These morphological differences could lead to different surface defects, which can give differences in E_h luminescence spectra fine structure.

Similarities can be found in luminescence spectra of powders and PED coatings, however PED coatings contribution from different luminescence lines is less visible (Fig. 3). This could indicate that the crystallinity of PED coating is worse than that of powders. The XRD between peaks of α -Al₂O₃ for coatings are weak and hard to measure due to their thin size. The estimated grain size for coating sample 11.58 is 14 nm.

We notice that by changing the PED parameters it is possible to change the E_h luminescence intensity. It is understood that

observation we prepared three E_h samples (PED coatings with different E_h luminescence intensity (Fig. 4).

Discharge type can also avoid (anodic current ratio) plays significant role in preparation of coatings with increase E_h luminescence. If the voltage at the process start exceeds 330V, white

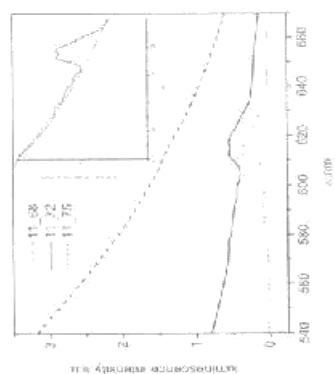


Fig. 4. E_h luminescence spectra of different PED coatings with different E_h luminescence intensity. The annealing temperatures are indicated in the legend.

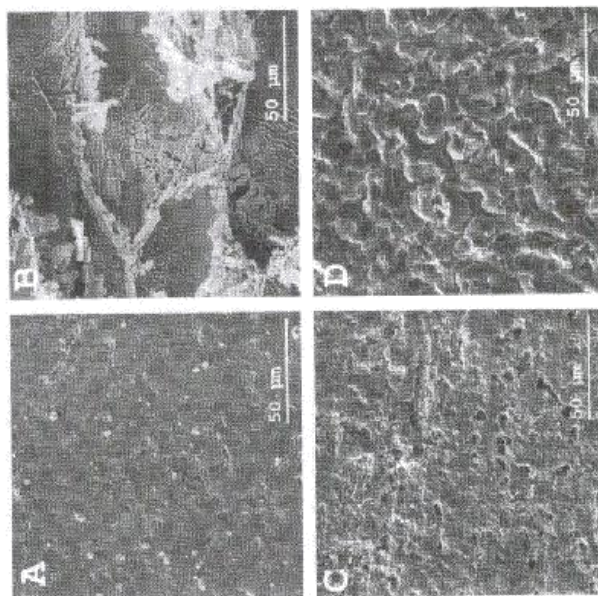


Fig. 5. The SEM images of conductive samples (11.25, 30, 11.25, and 11.66 μm).

Large discharge sparks appear and Eu^{2+} luminescence intensity in the final layer decreases. This Eu^{2+} luminescence decrease could be related to Eu^{2+} recharging from Eu^{3+} to Eu^{2+} , as well as differences of Eu^{2+} ion diffusion in different discharge types. The current in case of white discharges is substantially smaller and anodic/cathodic current ratio is close to 1.1, whereas in case of layer with well expressed Eu^{2+} luminescence the ratio was close to 1.2. The ratio of anodic and cathodic currents has significant effects on PED coatings: the surface roughness, morphology, phase composition, microstructure and other properties are altered [13].

Similarly to powders, in PED coatings the Eu^{2+} luminescence properties are strongly dependent on morphology, which also determines the type and distribution of different intrinsic defects. The morphologies seen in SEM images (Fig. 5) of PED coatings with “blue” luminescence are very similar to ones described by other authors [10,11]. Also, the surface roughness of coatings are very different for sample 11–75 with “red” luminescence ($R_a = 5.5 \mu\text{m}$) compared to sample with “blue” luminescence ($R_a = 0.4 \mu\text{m}$). The Eu^{2+} recharging to Eu^{3+} was previously observed by other researchers [22,23]. In addition, it is well known that in various atmospheres the Eu^{2+} interpenetrates as oxygen [24, 26], but especially in case of strontium atmospheres if the sample is prepared in reduced atmosphere (oxygen poor), then its ions incorporate in divalent state, otherwise in trivalent state [27]. In pure aluminum “blue” band is related to intrinsic defects and was studied previously by a number of researchers with conclusion that the intrinsic luminescence bands are dependent on aluminum structure [28, 29]. Based on this fact, we looked concentrated our attention on the

“blue” luminescence band present in PED coatings (Fig. 4b). The “blue” luminescence band intensity of as-deposited sample 11.68 is about 30 times stronger than in sample 11.50 without Eu^{2+} . This strong luminescence increase could be explained by Eu^{2+} recharging from Eu^{3+} down to Eu^{2+} by the intrinsic defect concentration increase induced by Eu^{2+} ion incorporation.

The possible Eu^{2+} luminescence band position in alumina over lays with intrinsic luminescence bands of alumina but the intrinsic luminescence decay times for undoped 11.30 and as-deposited 11.68 differ significantly (Fig. 6a). The luminescence decay of blue luminescence at 520 nm for more 11.30 sample can be approximated by two exponents with decay times of 21 ns and 1.3 μs, whereas for Eu^{2+} doped samples luminescence decay have complex origin. In addition, one can note that luminescence decay time of as-deposited PED coating is significantly longer, which is typical for partially forbidden Eu^{2+} electron transition.

Due to the large work field differences of Eu^{2+} and Al, an incorporation in low symmetry sites is expected, thus in more crystalline α -alumina coatings the Eu^{2+} could agglomerate or incorporate in grain boundaries which could lead to charge state changes.

Further studies on processes and formation of PED layers for “red” or “blue” luminescence in as-deposited PED coatings are needed.

4. Conclusions

The coatings doped with Eu ions were prepared and the luminescence of PED-alumina coating was observed. The luminescence from Eu^{3+} ion of powder complex and PED coatings were close, which means that PED could be applied to produce alumina coatings for luminescent applications. The Eu^{2+} luminescence spectral distribution depends on structure and defects. It is proposed that analysis of Eu^{2+} electron transition from state $3d^9 4f^7$ to $3d^9 4f^6$ luminescence could give information on PED coating structure and impurities. It is possible to obtain “red” or “blue” luminescence from PED coatings by varying the PED parameters. Moreover, the ratio of “blue” and “red” bands can be adjusted.

The “blue” luminescence could be related to Eu^{2+} . The coatings with Eu^{2+} luminescence have significantly higher surface roughness.

Acknowledgments

The research work was done in frame of ERAF project No. RC(2.1.1-1/01/015 (LMA contract No. 1.98-11-0006). The authors are grateful to Aija Krūmiņa and Raitis Ignatavičs for XRD, EDX analysis of the samples and Dzina Jankovica for helping in synthesis of powder samples.

References

[1] J. J. van den Broek, A. J. M. van der Ziel, J. H. van den Hul, J. H. van den Hul, J. H. van den Hul, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [2] J. J. van den Broek, A. J. M. van der Ziel, J. H. van den Hul, J. H. van den Hul, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [3] J. J. van den Broek, A. J. M. van der Ziel, J. H. van den Hul, J. H. van den Hul, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [4] J. J. van den Broek, A. J. M. van der Ziel, J. H. van den Hul, J. H. van den Hul, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [5] J. J. van den Broek, A. J. M. van der Ziel, J. H. van den Hul, J. H. van den Hul, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.

[6] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [7] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [8] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [9] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [10] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [11] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [12] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [13] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [14] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [15] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [16] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [17] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [18] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [19] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [20] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [21] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [22] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [23] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [24] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [25] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [26] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [27] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [28] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.
 [29] H. A. S. Santos, A. S. de Sá, C. D. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, A. S. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 100–102.

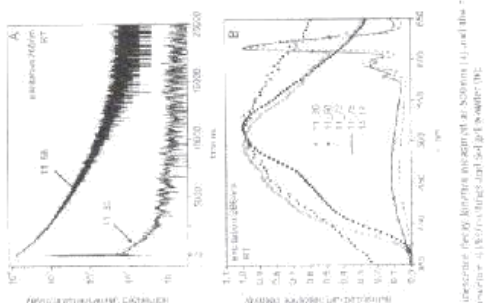


Fig. 6. Luminescence decay curves for samples 11.30, 11.50, and 11.75.

Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of sulphur and platinum modified TiO₂ nanofibers

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.
2015 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 77 012010
(<http://iopscience.iop.org/1757-899X/77/1/012010>)

View the [table of contents](#) for this issue, or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 85.254.221.239

This content was downloaded on 04/08/2017 at 10:25

Please note that [terms and conditions apply](#).

You may also be interested in:

- Preparation of PVAlTiO₂ Composites Nanofibers by using Electrospinning Method for Photocatalytic Degradation
Nesikhudin, E P Ismaya, M Diambro et al
- Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides
Alexander S. Vainslav and Yuri D. Tretyakov
- Ag/Ag₂O/TiO₂ nanocomposites: microwave-assisted synthesis, characterization, and photocatalytic activities
S P P Raksio, A Taufik and Rosari Saleh
- ZnO for photocatalytic air purification applications
I V Tudose and M. Suchtea
- Growth of TiO₂ nanofibers on FTO substrates and their application in dye-sensitized solar cells
R. Suryana, L. R. Rahmawati and K. Triyana
- The catalytic microwave synthesis of biodegradable polyester polyols based on castor oil and L-lactide
D. Kojl, T. Erceg, N. Vuki et al.
- Synthesis of one-dimensional TiO₂/V₂O₅ branched heterostructures and their visible light photocatalytic activity towards Rhodamine B
Y. Wang, Y. R. Su, L. Qiao et al.
- Fabrication and Utilization of Titania Nanofibers from Natural Leucosene Mineral in Photovoltaic Applications
Sorapong Pavasupree, Navadol Laosinpojana, Surawut Chuangchoe et al.

Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of sulphur and platinum modified TiO₂ nanofibers

R Druška, J Grabis, Dz Jankovica, A Kramina, Dz Kusmanic
Institute of Inorganic Chemistry, Rīga Technical University, Latvia

E-mail: reinis.druska@inbox.lv

Abstract. In the present work, formation of active TiO₂ nanofibers in microwave synthesis and their modification with platinum were studied. Mixture of amine and metal nanoparticles and 10M KOH solution were used as raw materials. Microwave assisted synthesis method permitted to obtain TiO₂ nanofibers with a diameter of 10nm and a specific surface area up to 40.2 m²/g. In order to modify TiO₂ nanofibers with platinum it was stirred in H₂PtCl₆ solution and illuminated with UV irradiation or reduced with sodium borohydride. To modify titanium with sulphur and prepare sulphur-doped nanofibers platinum doped samples were etched in hydrogen sulphide atmosphere. Photocatalytic activity was determined by degradation of the methylene blue (MB) solution under UV and visible light irradiation. The obtained samples showed higher photocatalytic activity with respect to pure TiO₂ nanofibers. The doped TiO₂ nanofibers were appropriate for degradation of harmful organic compounds.

1. Introduction

The synthesis of nanofibers has become one of the most important research subjects in nanotechnology and various nanotubular materials have been produced during the last decades. TiO₂ is one of the most widely used photocatalyst for photocatalytic decomposition of organic compounds, splashing water and for dye sensitized solar cells because of its high photocatalytic activity, excellent chemical stability, relatively low price, and low toxicity [1-2]. However, because of its wide band gap energy of ~3.2eV, it is only active in ultraviolet irradiation. As a consequence, significant efforts have been made to develop modified forms of TiO₂ that are active under visible light irradiation [3]. The microwave-assisted hydrothermal method has unique advantages of uniform and rapid heating in comparison with the conventional one. In addition, this method can significantly reduce the reaction time, leading to the fast crystallization and simplification of the preparation procedure [4]. It is established that photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles can be increased by doping with nitrogen, sulfur [5, 6], with such metal oxide as WO₃ [7]. One more promising dopant is platinum [8-10]. The short reaction times provided by microwave synthesis make it ideal for rapid reaction screening and optimization of reaction conditions. However, it is difficult to compare their efficiency for photocatalysis, because the conditions of preparation methods differ. The aim of the present work is to determine the characteristics of TiO₂ nanofibers doped with Pt and co-doped with platinum and sulfur, in dependence on doping agent content and to compare their photocatalytic activity.

2. Experimental

2.1. TiO_2 nanofiber preparation

The TiO_2 samples were prepared by a microwave method similar to hydrothermal method but in shorter reaction time. For this purpose, a certain amount of mixture of TiO_2 anatase and rutile nanopowder (Sigma-Aldrich, ~99.9%, ~25nm particle size) was dissolved in 700mL of 10M KOH at room temperature. This aqueous solution was poured in to a microwave vessel made from teflon. The microwave treatment was performed at 230°C for 40min by using Anton Paar Masterwave BTR microwave system. Solution was stirred with speed 700rpm during the reaction time. The as-obtained solution was then cooled until room temperature and left to precipitate TiO_2 particles. After this procedure KOH solution was decanted from the vessel and the obtained TiO_2 suspension was diluted with large amount of deionised water to decrease concentration of KOH. Washing and decanting procedures were repeated several times. Finally, a certain amount 1M HCl was added to TiO_2 suspension to reduce pH to 7.0. The obtained solution was filtered by using a 1.0µm cellulose nitrate membrane filter. Particles were washed on the filter several times with deionised water and 96% ethanol. The powder was submitted to drying at 110°C for 24h. After drying TiO_2 nanofiber powder was stirred in 1M HCl solution for 24h to remove trimates. This procedure also allowed decreasing the absorption process of MB on TiO_2 nanofibers surface.

2.2. TiO_2 nanofiber modification with platinum and sulfur

Two methods were used to modify TiO_2 nanofibers with platinum nanoparticles:

- A) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 100mL of deionised water and stirred for 5min. TiO_2 nanofiber powder was added to the obtained solution and stirred for 30min. To modify TiO_2 nanofibers with platinum UV light source (HEK-56, 120W mercury high pressure UV lamp) was used. The solution was transferred into a quartz beaker and stirred under UV irradiation for 40min. The distance from the light source to the beaker was 11cm. Under UV irradiation PtCl_6^{2-} anions were reduced and TiO_2 nanofibers were doped with platinum.

- B) TiO_2 and $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 60mL ethyl alcohol. Sodium borohydride was added and the suspension was stirred for 1h while PtCl_6^{2-} anions were reduced and TiO_2 nanofibers were doped with platinum.

After the modifications all suspensions were filtered by using 1µm cellulose nitrate membrane filter. The obtained powders were submitted to drying at 110°C for 24h. After the drying process TiO_2 photocatalyst nanofibers were calcinated at 500°C for 2h to obtain anatase. Co-doped with platinum and sulfur the TiO_2 nanofibers were prepared by platinum doped sample extra treatment at 380°C in H_2S flow for 2h. For H_2S gas synthesis the reaction between FeS and HCl in Kipp's apparatus was used.

2.3. Determination of photodegradation activity

Photocatalytic properties of the obtained TiO_2 nanofibers were tested using the degradation of MB solution under UV and visible light irradiation. HEK-56, a 120W mercury high pressure UV lamp was used as the UV light source, and Philips Tendo 23W halogen lamp as the visible light source. The degradation process of the MB solution was controlled using the Janney 6300 spectrophotometer. The absorption of the MB solution was measured at wave length of 662nm (0.0506g TiO_2 nanofiber powder was used for the degradation of 100mL MB 7.2mg/L). The samples were centrifuged before the measurements for 5min with a rotation speed of 10 000rpm.

3. Results and discussion

Characterizations of physical properties as morphology, crystallization, chemical content, surface areas were done by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), BET surface area analysis methods, respectively. Specific surface area was obtained by using BET method and HRTEM 3-gem analyzer. Results of the specific surface area measurements and dopant content are shown in Table 1.

Table 1. Comparison of specific surface area and dopant content in various TiO_2 samples

Sample	Specific surface area m^2/g	Platinum content %	Sulfur content %
Pure TiO_2 nanopowder (anatase and rutile mixture, commercial)	45.0	-	-
Pure TiO_2 nanofibers	40.2	-	-
P: TiO_2 nanofibers (Pt borohydride reduction) after calcination in air at 500°C for 2h	29.8	1.96	-
P: TiO_2 nanofibers (Pt borohydride reduction) after calcination in air at 500°C for 2h	28.2	0.77	-
S: TiO_2 nanofibers (Pt (II) reduction) after calcination in air at 500°C for 2h	25.7	6.15	-
H: TiO_2 nanofibers (Pt (II) reduction) after calcination in air at 500°C for 2h	26.4	1.86	-
S: TiO_2 nanofibers (Pt borohydride reduction) after calcination in H_2S flow at 380°C for 2h	31.1	1.39	10.84

In these experiments nanofibers with a specific surface area up to 40.2 m^2/g were prepared and tested. Doped with Pt, TiO_2 nanofibers had a specific surface area 25.7 to 29.8 m^2/g depending on Pt content. Co-doped with platinum and sulfur, TiO_2 nanofibers had a specific surface area 31.1 m^2/g .

The chemical analysis was done by using an X-ray fluorescent spectrometer Bruker Pioneer S4. It was obtained that doped samples contain platinum from 0.44% to 6.15% and sulfur from 1.15% to 10.84%. SEM results show that samples were with nanofiber structure, and individual nanofibers had a diameter of 10nm and length up to 15µm. Nanofibers were coated with nanosize Pt particles (Fig. 1).

The phase composition was determined by using an X-ray diffraction analysis with a DR Advance Bruker AXS system. Samples C, D, G and H were calcinated at 500°C for 2h to crystallize amorphous TiO_2 , before the XRD analysis. XRD patterns of the prepared samples, showed anatase and rutile maxima and Pt maxima for sample G with high content of Pt. No other shifts of the diffraction maxima were observed.



Figure 1. SEM micrograph of platinum modified TiO₂ nanofibers

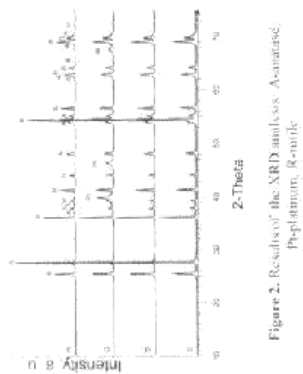


Figure 2. Results of the XRD analysis. Anatase. Platinum, Rutile

Results of MB degradation under UV (Fig 3) and visible light (Fig 4) show that all prepared samples are active photo catalysts. Under UV irradiation up to 99% of MB was degraded in the 45min experiment and up to 50% under visible light in the 180min experiment. Sample L, containing 1.39% Pt and 10.80% sulfur shows the highest activity under UV and also under visible light irradiation. Samples modified with platinum by the UV irradiation for H₂PTCl₂ reduction were with higher activity with respect to those that were prepared by using sodium borohydride as reducing agent.

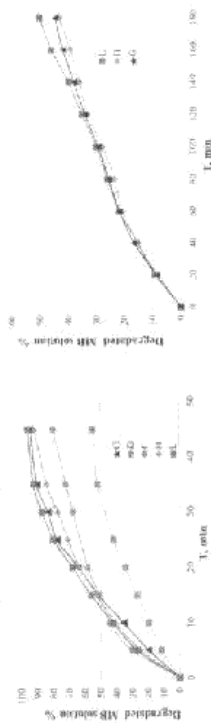


Figure 3. Degradation of MB solution under UV irradiation

Figure 4. Degradation of MB solution under visible light irradiation

4. Conclusions

TiO₂ nanofibers were successfully fabricated through a simple microwave treatment of TiO₂ anatase and anatase/rutile mixture nanopowders. The obtained pure nanofibers, doped with platinum and co-doped with platinum and sulfur have specific surface area of up to 402m²/g. Individual TiO₂ nanowires had a diameter of 10nm. Platinum and sulfur doping can effectively enhance the photoelectrocatalytic activity of TiO₂ under UV and visible light irradiation. The highest photoelectrocatalytic activity of doped TiO₂ nanofibers were shown by sample L containing 1.39% Pt and 10.84% sulfur. Modification with platinum and sulfur allows increase photoelectrocatalytic activity of TiO₂ nanofibers up to 40% under UV irradiation and up to 50% under visible light irradiation. Samples

modified by using UV light source for PtCl₂·3- anions reduction had a higher specific surface area and photocatalytic activity than samples modified using sodium borohydride as reducing agent

References

- [1] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A, 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **12**, (43) 8269
- [2] Jitanti, J., Pavasursee, S., Suzuki, Y., Yoshikawa, S., 2008 *Appl. J. Appl. Phys.* **47**, 751
- [3] Lv, J., Sheng, T., Su, L., Xu, G., Wang, D., Zhang, Z., Wu, Y. 2013 *Appl. Surf. Sci.* **284**, 229
- [4] Li L, Qin X, Wang G, Qi L, Du Q, Hu Z 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257**, 8006
- [5] Sun L, Cai J, Wu C, Huang P, Su Y, Lin C 2013 *Chem. Lett.* **142**, 325
- [6] Xiang Q, Yu J, Jaramila M 2011 *Phys. Chem.* **13**, 4857
- [7] Chun Wei Lai, Srimala Sreekantani 2013 *Electrochim. Acta* **87**, 294
- [8] Kim S, Hwang S, Choi W 2005 *J. Phys. Chem. B* **51**, 10924260
- [9] Sun H L, Wang Z B, Yang M, Huo L, Gu D M, Yin G F 2014 *J. Phys. Chem. C* **118**, 25543
- [10] Kim W, Tsuchikawa T, Kim H, Lakshminarasimhan N, Munagan P, Park H, Majima T, Choi W 2014 *Appl. Catal. B: Env.* **147**, 642

7. LUIYUNA, N., INAM, F. Carbon nanotubes for epoxy nanocomposites: a review on recent developments. Proc. of 2nd Int. Conf. on Advanced Composite Materials and Technologies for Aerospace Applications, Wrexham, UK, 2012, p. 80–86.
8. PARK, S.Y., CHOI, H.S., CHOI, W.J., KWON, H. Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy composites for low earth orbit space applications. *Composites: Part B*, 2012, Vol. 43, p. 726–738.
9. BERBER, S., KWON, Y.K., TOMANEK, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, Vol. 84, p. 4613–4616.
10. YANG, D.J., WANG, S.G., ZHANG, Q., SELLIN, P.J., CHEN, G. Thermal and electrical transport in multi-wall carbon nanotubes. *Phys. Lett. A*, 2004, No. 329, p. 207–213.
11. CAHILL, D.G., GOODSON, K., MARUMDAR, A. Thermometry and thermal transport in micro/nanoscaled solid-state devices and structures. *J. Heat Transfer*, 2002, No. 124, p. 223–241.
12. EVSEVA, L., JANAIEVA, S. Influence of carbon nanotubes concentration on thermophysical properties of epoxy nanocomposites at low temperatures. *Mechanics of Composite Materials*, 2008, No. 5, p. 697–708 (available in Russian).
13. ZHDANOK, S.A., BUYAKOV, I.F., CHERNUKHO, A.P., KRAUKLIS, A.V., SOUMISEV, A.P., SHASHKOV, A.E. Carbon nanotubes synthesis under nonequilibrium conditions in *Nanotechnology in Physics Chemistry and Biotechnology*. St-Petersburg, Russia, 2002.
14. PLATUNOV, E.S., BARANOV, I.V., BURAVOY, S.E., KURPIN, V.V. *Thermophysical measurements*. St-Peterburg, 2010 (available in Russian).
15. KORZH, D.D., LAPOKIN, V.A. Investigation of carbon plastics under alternative cyclic heat impact. *Mechanics of Composite Materials*, 1991, No. 6, p. 1108–1112 (available in Russian).
16. ZINCHENKO, V.F., LATSHEVSKO, V.A. Correlation between modulus of interlayers shear and thermal conductivity of directed fibreglass. *Polymer mechanics*, 1970, No. 6, p. 983–989 (available in Russian).
17. BODRYAKOV, V.Yu., PETRUSHKIN, V.V., POZNER, A.A. Correlation between elastic and thermophysical properties of Scandium. *Physics of metals and metal science*, 2000, Vol. 89, No. 4, p. 5–9 (available in Russian).
18. BUKH, A. Correlation between Young's modulus and some other mechanical and physical properties of pure metals in dependence of their location in Mendeleev table. *Physics of metals and metal science*, 2005, Vol. 99, No. 1, p. 25–30 (available in Russian).



SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF MODIFIED TiO₂ NANOPORES AND NANOTUBES

R. Drunka, J. Grabis

Riga Technical University
 Institute of Inorganic Chemistry
 Miera street 34, Salaspils, LV-2169 Latvia

A. Patmalinicks

University of Latvia
 Institute of Microbiology and Biotechnology
 Krivzvalda bulv. 4, Riga, LV-1586, Latvia

ABSTRACT

Synthesis and modification of TiO₂ nanotubes and nanopores with dopants were investigated to optimize nanostructural TiO₂ catalysts photocatalytic properties. Self-organized TiO₂ nanotube-layers were formed by electrochemical anodization of titanium foil in a NH₄HSO₄/HF electrolyte. Doped with sulfur nanotubes and nanopores were prepared by their treatment in H₂S-flow or by using method of micro arc oxidation in sulphur containing electrolyte. Doped with nitrogen nanotubes were obtained by their treatment N₂-flow. Doped with tungsten oxide nanotubes were prepared by anodization of TiO₂ foil mechanically rubbed with tungsten particles or by additional anodization of the as-prepared TiO₂ nanotubes in peroxotungstic acid and ethanol-water electrolyte.

The catalytic activity was determined by degradation of methylene blue (MB) solution under UV and visible light illumination. The photocatalytic activity of the prepared TiO₂ nanotubes depends on the preparation conditions, the presence of W, S and N increases their activity. During illumination the degradation of MB reaches 85–90% depending on applied dopants. Sulfur doped nanotubes have higher activity with respect to nitro and WO₃-doped nanotubes.

keywords: titania nanotubes, nanopores, sulfur, nitrogen, tungsten oxide dopants, methylene blue decomposition

1. INTRODUCTION

Titania nanotubes due to large specific surface area and relatively simple and cost-effective preparation methods are a promising material for photocatalytic decomposition of organic compounds, splitting water and for dye-sensitized solar cells [1, 2]. The titania nanotubes have been prepared by hydrothermal alkaline treatment of TiO₂ nanoparticles [3], by using tetraisopropyl orthotitanate modified with acetylacetone and laurylamine [2] or by well-known electrochemical anodization of Ti foil in HF-containing electrolytes [4, 5, 6]. However due to wide band-gap (3.2 eV) titania exhibits high photocatalytic activity under ultraviolet (UV) illumination. Only 5% from sunlight is UV radiation but about 45% is visible light. A large number of investigations aimed at increase TiO₂ photocatalytic activity under visible light have been carried out over the last years. It is established that photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles and nanotubes can be increased by doping with nitrogen, carbon and sulphur [7, 8]. The improved photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles and mesoporous films has been achieved by doping with such metal oxide as WO₃ [9].

Micro arc oxidation is a new electrochemical oxidation method, which has been developed in recent years. The mechanism of micro arc oxidation is mainly based on dielectric breakdown and spark discharge [10]. Although, it is difficult to compare modified TiO₂ nanotubes and nanopores effectivity for photo catalysis, because conditions of preparation methods differ.

The aim of the present work is to determine characteristics of TiO₂ nanotubes and nanoparticles doped with WO₃, sulfur and nitrogen in dependence on doping mode and to compare their photocatalytic activity.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Catalyst preparation

The flow chart (Fig. 1) illustrates the formation process of nanotubes and nanoparticles and their doping with nitrogen, sulphur and tungsten oxide. All used chemicals were analytical grade. The anodization parameters were chosen on the basis of literature data and preliminary studies [11].

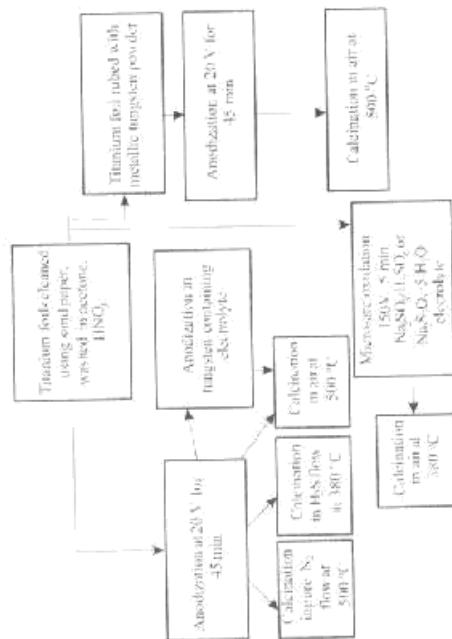


Fig. 1. The flow chart of the preparation of TiO₂ nanotubes and nanoparticles doped with nitrogen, sulfur or tungsten oxide.

2.1.1. TiO₂ nanotubes preparation

Self-organised TiO₂ nanotubes were prepared by electrochemical anodization of titanium foil (99.7%, Sigma Aldrich) in (NH₄)₂SO₄/HF electrolyte, using Pt foil as counter electrode (Fig. 1). Ti foil was cleaned with sandpaper to remove TiO₂ layer from the surface, boiled in 6 M HNO₃ solution at 80 °C for 30 min, and washed with deionised water and acetone. Anodization was performed at a constant potential of 20 V DC power supply for 45 min, with Ti foil as the anode and a platinum foil as the cathode. The as-anodized Ti foils were washed with distilled water and then dried in air.

2.1.2. Preparation of doped TiO₂ nanotubes and nanoparticles

Nanotubes and nanoparticles doped with sulfur were prepared by their treatment at 380 °C in H₂S flow for 2 h. For H₂S gas synthesis reaction between FeS and HCl in Kipp's apparatus was used.

Beside this the sulphur doped TiO₂ nanoparticles were prepared by Ti foil treatment using micro are oxidation in sulphur containing electrolyte made by dissolving 10.0 g Na₂S₂O₃·5H₂O in deionised water at constant DC potential of 150 V during 5 min. During anodization process on the surface of Ti foil small sparks were visible. After anodization electrolyte solution changes its colour from colourless to yellow.

Doped with tungsten oxide nanotubes were prepared by anodization of Ti foil mechanically rubbed with tungsten particles for 5 min and then anodized for 45 min. Conditions of Ti foil preparation and anodization were the same as in pure TiO₂ nanotube preparation.

Another method to modify TiO₂ nanotubes with WO₃ was by using additional anodization of the as-prepared TiO₂ nanotubes in peroxotungstic acid sol and ethanol-water electrolyte for 45 min.

After the anodization prepared samples were calcinated in air for 2 h at 500 °C to get crystal anatase.

Doped with nitrogen nanotubes were obtained by their treatment at 500 °C for 2 h in N₂ 99.99% flow. Before starting heating process the system was purified by nitrogen flow for 30 min. The flow rate was 10 ml per minute.

The phase composition was determined by using X-ray diffraction analysis (D8 Advance, Bruker AXS). The microstructure of the obtained samples was investigated by using SEM (Jeol JSM - 6490).

2.2. Photocatalytic measurements

Photocatalytic activity of the prepared samples was evaluated by decomposition of MB-water solution under UV radiation (high pressure Hg lamp, 120 W) and under visible light (Philips CFL GENIE fluorescent lamp, 40 W). The MB solution (100 ml, 7.6·10⁻³ g/l) was introduced in a quartz reactor equipped with TiO₂ nanotube/Ti and electrode. The sources of light were at distance of 110 mm from the quartz reactor. During the experiments every 15 min suspension samples (2 ml) were taken out. The degradation of MB under illumination in presence and absence of the electrodes was determined by measuring light absorption by solution at light wave length of 662 nm using JENWAY-6300 spectrophotometer. As reference with 100% transmission was used deionized water.

3. RESULTS AND DISCUSSION

XRD patterns of the as-anodized foils show only substrate Ti maxima indicating that TiO₂ nanotubes are X-ray amorphous. Calcination of the as-anodized TiO₂ foils including doped samples at 500 °C (sulfur doped at 380 °C) for 2 h leads to crystallization of TiO₂. All XRD patterns of the calcinated samples are similar and beside intensive Ti maxima exhibit also weak maxima of anatase phase (Fig. 2). Influence of dopants on phase composition or on shift of the diffraction maxima are not observed.

The very similar SEM images of calcinated pure TiO₂ and doped nanotubes indicate that influence of the dopants and their introduction made on formation of the titania nanotubes is negligible (Fig. 4). Prepared TiO₂ nanotubes diameter is 40–150 nm and length 7–9 μm (Fig. 3). Sulfur doped TiO₂ nanotubes prepared using micro are oxidation method are with diameter 50–350 nm. Depth of TiO₂ nanopores is much smaller than length of TiO₂ nanotubes and reaches only 0.2–1 μm.

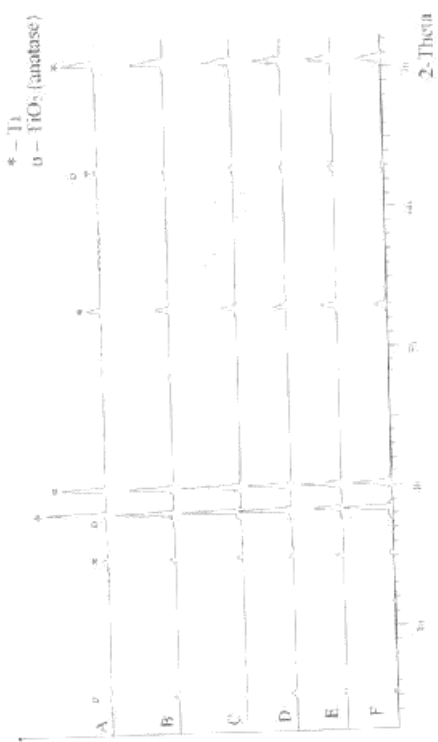


Fig. 2. XRD patterns of TiO_2 samples: pure TiO_2 nanotubes (A), TiO_2 nanotubes doped with WO_3 (tribbed with W) (B), TiO_2 nanotubes doped with WO_3 (additional anodization) (C), TiO_2 nanotubes doped with nitrogen (D), TiO_2 nanopores doped with sulphur (micro are oxidation) (E) and TiO_2 nanotubes doped with sulphur (treatment in H_2S) (F)

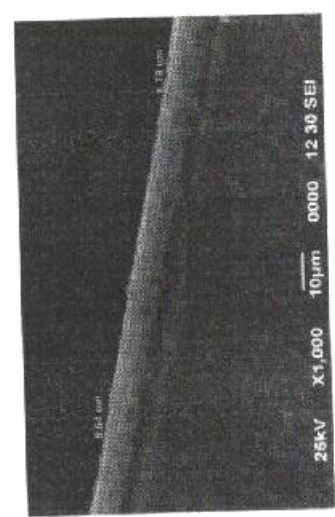


Fig. 3. SEM cross view image of pure TiO_2 nanotubes sample

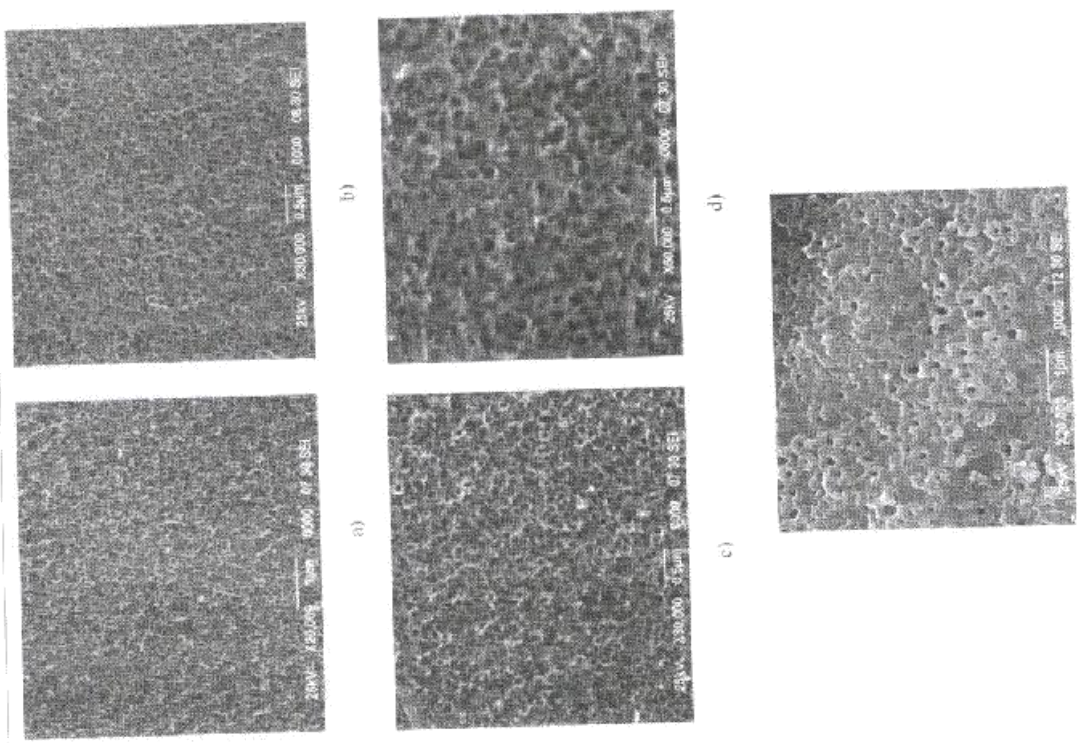


Fig. 4. SEM images of pure TiO_2 nanotubes (a), nanotubes doped with nitrogen (b), nanotubes doped with WO_3 (c), nanotubes doped with sulphur (d), and nanopores doped with sulphur (e)

Despite to the similar morphology of prepared nanotubes the photocatalytic activity of all doped samples is higher with respect to pure TiO_2 nanotubes (Fig. 5). The highest photocatalytic activity for degradation of MB under UV radiation is estimated for TiO_2 nanotubes doped with sulphur in H_2S flow at 380°C and in N_2 flow. The degradation of MB reaches 93% during 250 min. Nanotubes doped with WO_3 using various methods indicate lower photocatalytic activity, especially nanotubes doped with WO_3 (additional anodization) of the doped TiO_2 nanotubes can be explained by better incorporation of nitrogen and sulfur into titania lattice promoted by gas phase process. The estimated decrease of the photocatalytic activity of TiO_2 nanotubes or nanopores doped with sulphur using micro arc oxidation with respect to doped samples in H_2S flow confirms this conclusion. Obviously micro arc oxidation promotes formation of sulphur on the surface of TiO_2 .

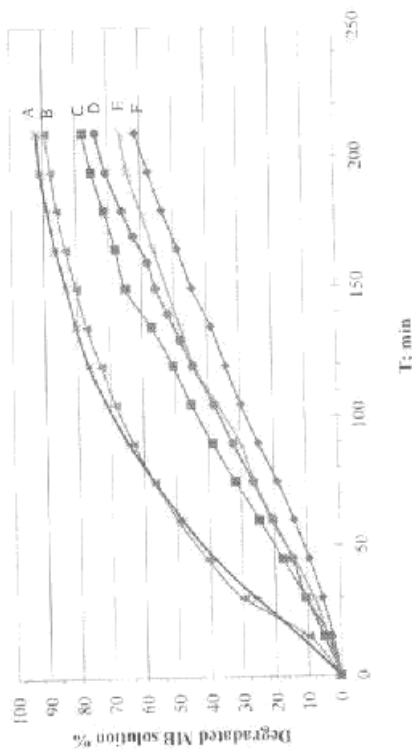


Fig. 5. Degradation of methylene blue solution under UV radiation: TiO_2 nanotubes doped with sulphur (treatment in H_2S) (A), TiO_2 nanotubes doped with nitrogen (B), TiO_2 nanotubes doped with WO_3 (additional anodization) (C), TiO_2 nanotubes doped with WO_3 (rubbed with W) (D), TiO_2 nanopores doped with sulphur (micro arc oxidation) (E) and pure TiO_2 nanotubes (F)

The doped TiO_2 nanotubes show some photocatalytic activity under illumination of visible light (Fig. 5). The higher photocatalytic activity under visible light illumination is estimated for TiO_2 nanotubes doped with sulphur in H_2S flow at 380°C . The photocatalytic activity of TiO_2 doped with nitrogen in nitrogen flow is very high at starting period, but then decreases. During illumination of 250 min the degradation of MB reaches 4-11% depending on applied dopants in visible irradiation. Nanotubes doped with WO_3 shows much lower activity with respect to nitrogen and sulphur doped nanotubes. Photocatalytic activity of sulphur doped TiO_2 nanopores under visible light can reach 7%. Pure TiO_2 nanotubes photocatalyst do not show any activity under visible light illumination.

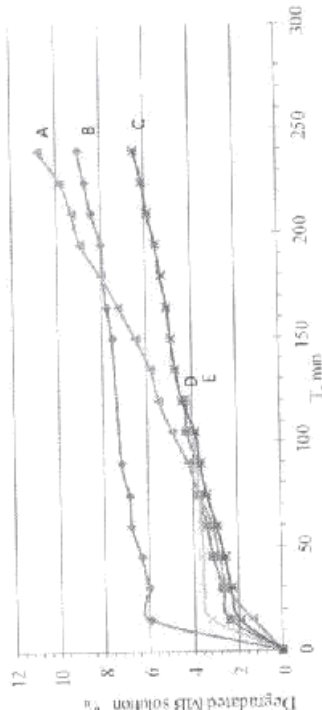


Fig. 6. Degradation of MB solution under visible light illumination: TiO_2 nanotubes doped with sulphur (treatment in H_2S) (A), TiO_2 nanotubes doped with nitrogen (B), TiO_2 nanopores doped with sulphur (micro arc oxidation) (C), TiO_2 nanotubes doped with WO_3 (rubbed with W) (D), TiO_2 nanotubes doped with WO_3 (additional anodization) (E)

Dopants increase photocatalytic activity with respect to pure TiO_2 nanotubes under visible light illumination, but the activity is not as high as it is under UV irradiation.

Generally all of the prepared TiO_2 nanostructure specimens have shown photocatalytic properties, but there is a difference in their activity. As is shown in Fig. 2, none of the prepared samples have shown any dopant containing phase in the XRD patterns, but all of the modified TiO_2 nanostructures have higher photocatalytic activity than pure TiO_2 nanotubes under UV irradiation and under visible light illumination. Sulphur and nitrogen doped TiO_2 nanotube samples have with higher photocatalytic activity under UV and visible light illumination with respect to WO_3 doped nanotubes and sulphur doped TiO_2 nanopores photocatalysts. The sulfur doped TiO_2 nanopores are with higher activity in visible light illumination than WO_3 doped TiO_2 nanotubes.

CONCLUSIONS

Anodization and micro arc oxidation are eligible methods for preparation TiO_2 photocatalysts. Modification with sulfur, nitrogen and WO_3 allows to improve photocatalytic activity of TiO_2 nanotubes by 3-3% under UV illumination and up to 11% under visible light illumination.

One of the best methods to improve photocatalyst activity is its treatment in dopant containing gas atmosphere.

Micro arc oxidation method allows to prepare sulfur doped TiO_2 nanopore photocatalyst in one step anodization process.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by State Research Program LA TENERGII.

REFERENCES

- HASHIMOTO, K., IRIE, H., FUJISHIMA, A. TiO_2 Photocatalysts: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, Vol. 44, No. 12, p. 8269-8285
- ADACHI, M., MURATA, Y., OKADA, J., YOSHIIKAWA, S. Formation of titania nanotubes with high photo-catalytic activity. *Chem. Lett.*, 2000, Vol. 29, No. 8, p. 942-943



3. JIPUTTI, J., PAVASUPREE, S., SUZUKI, Y., YOSHIKAWA, S. Synthesis of TiO₂ nanotubes and its photocatalytic activity for H₂ evolution. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, Vol. 47, No. 1, p. 751-754
4. LEI, L., SU, Y., ZHOU, M., ZHANG X., AND CHEN, X. Fabrication of multi-non-metal-doped TiO₂ nanotubes by anodization in mixed acid electrolyte. *Materials Research Bulletin*, 2007, Vol. 42, No. 12, p. 2230-2236
5. KANFICO, S., CHEN, Y., WESTERHOFF, P., CRITTENDEN, J. C. Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: Impact of current density and solution conditions. *Scripta Materialia*, 2007, Vol. 56, p. 373-376
6. MACAK, J. M., SHIMUKI, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, 2005, Vol. 50, p. 3679-3684
7. ASAHI, R., MORIKAWA, T., OHWAKI, T., AOKI, K., TAGA, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, Vol. 293, p. 269-71
8. VIELLO, R.P., MACAK, J.M., GHICOV, A., TSUCHIYA, H., DICK, L.F.P., SCHIMUKI, P. N-Doping of anodic TiO₂ nanotubes using heat treatment in ammonia. *Electrochemistry Communications*, 2008, Vol. 8, p. 544-548
9. YANG, L., XIAO, Y., LIU, S., LI, Y., CAI, Q., LUO, S., ZENG, G. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on WO₃-doped long TiO₂ nanotube arrays in the presence of citric acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, Vol. 94, p. 142-149
10. JIANGFENG, LI, W., JIAYOU, F., L. Micro arc oxidation of s-containing TiO₂ films by sulfur bearing electrolytes. *J. of Mat. Proc. Technol.*, 2009, Vol. 209, p. 762-766
11. DRUNKA, R., GRABIS, J., JANKOVIĆA, DŽ., PATMALNIEKS, A. Preparation and photocatalytic activity of doped TiO₂ nanotubes. *Lavrius J. Chem.*, 2011, No. 3/4, p. 250-255.

PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF DOPED TiO₂ NANOTUBES

R. Drunka, J. Čirāvis, Dz. Jankoviča, A. Pirmatnieks

RTU Institute of Inorganic Chemistry, Miera 34, Salaspils, LV-2169, Latvia.
e-mail: izan@donkifanboys.lv

The titanium nanotubes have been prepared by anodization of titanium in the electrolyte containing fluoride ions. The prepared nanotubes have been doped with WO₃ and nitrogen using various methods. Photocatalytic properties of the prepared TiO₂ nanotubes have been investigated using photodegradation of the aqueous methylene blue solution under the ultraviolet and visible light. The prepared photocatalysts have higher activity with respect to the pure TiO₂ nanotubes.

Key words: titanium nanotubes, nitrogen, tungsten oxide, doped, methylene blue, decomposition

INTRODUCTION

The titania nanotubes due to the large specific surface area and the relatively simple and cost-effective preparation methods are promising materials for the photocatalytic decomposition of organic compounds, splitting of the water and for dye-sensitized solar cells [1, 2]. The titania nanotubes have been prepared by the hydrothermal alkaline treatment of TiO₂ nanoparticles [3], using tetra-isopropyl orthotitanate modified with acetylacetone and laurylamine [2] or by well-known electrochemical anodization of Ti foil in the HF-containing electrolytes [4–6]. However, titania due to wide band-gap (3.2 eV), exhibits high photoanolytic activity under ultraviolet irradiation. A large number of investigations aimed to increase the photocatalytic activity of TiO₂ under the irradiation with visible light have been carried out over last 20 years. The photoanolytic activity of the TiO₂ nanoparticles or nanotubes can be increased by doping them with nitrogen, carbon, sulfur [7, 8]. The improved photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles and mesoporous films has been achieved by doping with WO₃ [9]. Although it is well known that such dopants as WO₃ and nitrogen increase the photocatalytic activity of TiO₂, it is difficult to compare their efficiency because the conditions of preparation methods differ.

The aim of the present work is to determine the characteristics of TiO₂ nanotubes doped with WO₃ and nitrogen depending on the doping mode and to compare their photocatalytic activity.

EXPERIMENTAL

Self-organized TiO₂ nanotubes were prepared by electrochemical anodization of titania foil (99.9%, Sigma Aldrich) in the (NH₄)₂SO₄/HF electrolyte, using Pt foil as counter electrode. The flow chart (Fig. 1) illustrates the formation process of nanotubes and their doping with nitrogen and tungsten oxide. All the chemicals used were of analytical grade.

250



Fig. 1. The flow chart of the preparation of doped with nitrogen or tungsten oxide TiO₂ nanotubes.

The anodization parameters were chosen on the basis of literature data and preliminary studies.

The nanotubes doped with tungsten oxide were prepared by anodization of TiO₂ foil mechanically rubbed with the tungsten particles or by additional anodization of the as-prepared TiO₂ nanotubes in peroxotungstic acid and ethanol water electrolyte. The microstructure of the obtained samples was investigated using SEM (Jeol JSM-6400). The phase composition was determined using X-ray diffraction analysis (XRD; D8 Advance, Bruker AXS) and microanalysis (EDAX). The content of oxygen and tungsten was evaluated by using X-ray fluorescent spectroscopy (Pioneer, Bruker AXS). The content of nitrogen was estimated using gas analyzer (CN 2000). Photocatalytic activity of the prepared samples was evaluated by decomposition of the methylene blue (MB) water solution under UV radiation (Hg lamp, 120 W) and under visible light (fluorescent lamp, 40 W). The aqueous solution of MB (7.6·10⁻³ g/l) was treated by ultrasound for 10 min and then it was stirred in the dark for 30 min. The MB solution (100 ml) was introduced in a quartz reactor equipped with TiO₂ nanotube/Ti and Pt electrodes. The sources of light were located at the distance of 110 mm from the quartz reactor. Samples of suspension (2 ml) for analysis were taken each 15 min during the experiments. The degradation of MB under exposition to irradiation in the presence and in the absence of the electrodes was determined by measuring the light absorption by solution at wavelength of 662 nm using JENWAY-6300 spectrophotometer. The potential between electrodes was measured by voltmeter.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD patterns of the as-anodized foils show the occurrence of the substrate Ti maxima only indicating that the TiO₂ nanotubes are X-ray amorphous. Calcination of the as-anodized TiO₂ foils, including the doped samples at 500 °C for 2 h leads to crystallization of TiO₂. All XRD patterns of the calcinated samples are similar and besides the intense Ti maxima exhibit also weak maxima of the anatase phase (Fig. 2).

251

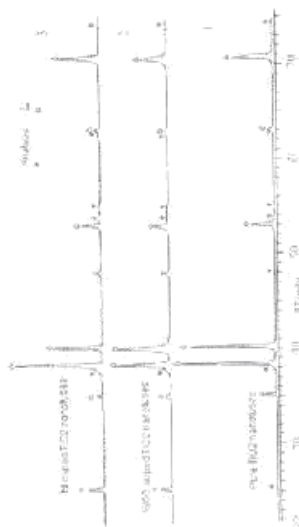


Fig. 2. XRD patterns of the calcinated anodized samples: pure TiO_2 nanotubes (1), TiO_2 nanotubes doped with tungsten oxide (2), and with nitrogen (3).

The influence of dopants on the phase composition or on the shift of the diffraction maxima is not observed, although the analysis data confirm the presence of tungsten and nitrogen in anodized samples.

Table 1. Chemical composition of calcinated foils

Samples	Introduction mode of the dopant	Content of dopant, weight %		Content of oxygen, weight %
		Nitrogen	Tungsten	
TiO_2	-	-	-	28.5
TiO_2/N	N_2 flow, 500 °C, 2 h	1.4	-	27.1
TiO_2/W	NH_4 flow, 500 °C, 2 h	2.1	-	26.8
TiO_2/W	Ti foil method with W	0.33	0.33	27.2
TiO_2/W	Additional anodization of TiO_2 nanotubes in peroxotungstic acid sol	-	0.45	27.4

Absence of WCs maxima in the XRD patterns can be explained by its low content. The determined content of nitrogen and oxygen only partially indicates their content in TiO_2 nanotubes, because they have been interacted also with the titania substrate during the calcination in nitrogen or air. It is possible to assume that the increase of the common content of nitrogen causes the proportional increase in content of nitrogen in TiO_2 nanotubes.

The very similar SEM images of the calcinated pure TiO_2 - and doped nanotubes (Fig. 3) indicate that the influence of the dopant nature and of their introduction mode on the formation of the titania nanotubes is negligible. The surface of foils is composed of the compact and homogeneously distributed nanotubes. The average diameter and wall thickness of these nanotubes are about 80 nm and 20 nm, respectively. The evaluated length of nanotubes determined by SEM cross sectional studies is about 7 μm .

Despite to the similar XRD phase composition and morphology of TiO_2 nanotubes their photocatalytic activity for degradation of MB differs (Fig. 4, 5).

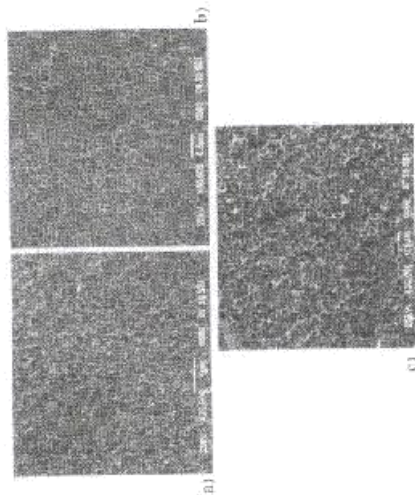


Fig. 3. SEM images of pure TiO_2 nanotubes (a), TiO_2 doped with nitrogen (b) and TiO_2 doped with WO_3 (c).

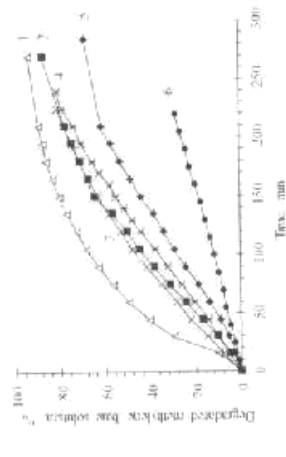


Fig. 4. Degradation of the methylene blue solution under UV radiation: 1 - TiO_2/N , 2 - TiO_2/W , 3 - TiO_2/N , 4 - TiO_2/W , 5 - TiO_2 , 6 - degradation in absence of TiO_2 Ti electrode.

The higher photocatalytic activity is estimated for TiO_2 nanotubes doped with nitrogen in NH_3 flow, which ensure the higher content of nitrogen. The photocatalytic activity of TiO_2 doped with tungsten oxide and nitrogen in N_2 flow is a little lower, especially during first 150 min of irradiation. During the exposure to light of 300 min the degradation of MB reaches 85–90% depending on the nature of the applied dopants. The degradation of MB in the presence of pure TiO_2 nanotubes reaches 60%, but in the absence of photocatalyst it is only 21%. From the obtained results follows that the presence of the dopants increases photocatalytic activity with respect to pure TiO_2 nanotubes under UV irradiation. The doped TiO_2 nanotubes show some photocatalytic activity under irradiation with visible light (Fig. 5).

REFERENCES

- 1 Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(12), 8269-8285
- 2 Adachi, M., Minami, Y., Harada, M., Yoshikawa, S. (2000). Formation of titania nanotubes with high photocatalytic activity. *Chem. Lett.*, 29(8), 942-943
- 3 Igarashi, J., Pasvasupre, S., Suzuki, Y., Yoshikawa, S. (2008). Synthesis of TiO₂ nanotubes and its photocatalytic activity for H₂ evolution. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47(1), 751-756
- 4 Lei, L., Su, Y., Zhou, M., Zhang, X., and Chen, X. (2007). Fabrication of non-metal-doped TiO₂ nanotubes by anodization in mixed acid electrolyte. *Mater. Lett.*, 61(12), 2250-2256
- 5 Kaneco, S., Chen, Y., Westerhoff, P., Crittenden, J.C. (2007). Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: Impact of current density and solution conditions. *Surf. Mater.*, 36, 373-376
- 6 Maekai, J.M., Sircana, K., Shimaki, P. (2005). Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochim. Acta.*, 50, 3679-3684
- 7 Aishi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Togo, Y. (2001). Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Solona*, 203, 269-271
- 8 Vitello, R.P., Macak, J.M., Ghicov, A., Tsuchiya, H., Dick, L.F.P., Schmuki, P. (2006). N-Doping of amorphous TiO₂ nanotubes using heat treatment in ammonia. *Electrochim. Acta*, 51, 544-548
- 9 Yang, L., Xiao, Y., Liu, S., Li, Y., Cai, Q., Luo, S., Zeng, G. (2010). Photocatalytic reduction of Cr(VI) on WO₃-doped long TiO₂ nanotube arrays in the presence of citric acid. *Appl. Catal. B: Environ.*, 94, 142-149.

MODIFICĪTU TiO₂ NANOCĀRULĪŠU SINĒZE UN FOTOKATALĪTISKĀS ĪPAŠĪBAS

R. Drunka, J. Grabis, Dž. Jankovica, A. Palmānicks

KOPĒSAVIĒKUMS

Ar anodēšanas metodi veidta TiO₂ nanocārulīšu sintēze uz titāna substrāta vismazs fluorīdu jonus saturošā elektrolītā. Paraugi modifēti ar slāpekli, tos karšot N₂ un NH₃ gāzu plūsmās 500 °C 2 h. Paraugi modifēti ar WO₃, tos papildus anodējot peroksivolframskābi saturošā elektrolītā vai ietīvojot ti substrātu jomas anodēšanas ar metāliska W pulveri. Modifēto paraugu fotokatalītiskās īpašības pārbaudītas, mērot to spēju sadalīt metilēnzilā ūdens šķīdumu redzamās gaismas un UV starojuma ietekmē. Iepriņ paraugi ar lielāku fotokatalītisko aktivitāti nekā nemodifētiem TiO₂ nanocārulīšu paraugam redzamajā gaismā un UV starojumā

Issiepts 11.11.2011

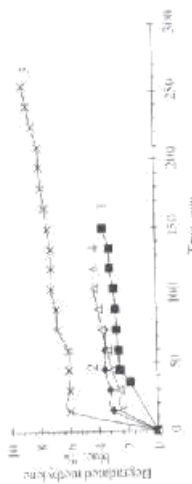


Fig. 3. Degradation of the methylene blue solution under irradiation by visible light for: 1-TiO₂; 2 - d-TiO₂; 3 - TiO₂/N; 4 - TiO₂/W; 5 - TiO₂/W.

In this case, the activity of the doped nanotubes depends on the occurrence of dopants in the similar way as under irradiation with UV light but degradation of MB reaches only 3-8% during 150-270 min of the exposure.

It is interesting to note that the measured potential between TiO₂ nanotube electrode and Pt counter electrode in 0.1 M Na₂SO₄ electrolyte correlates with its photocatalytic activity in MB degradation process (Table 2)

Table 2. Potential between TiO₂ and Pt electrodes immersed in Na₂SO₄ water solution

Sample	Potential, V, under exposure to	
	the day light	UV irradiation
TiO ₂	0.271	0.528
d-TiO ₂ /N	0.138	0.772
TiO ₂ /N	0.241	0.783
TiO ₂ /W	0.387	0.621
STO ₂ /W	0.425	0.765

The potential of the system containing the pure TiO₂ nanotubes is lower than the potential of the systems containing the doped TiO₂ nanotubes under both the irradiation with UV and visible light. The measured potential as well as the photocatalytic activity of TiO₂ doped with nitrogen increase along the increase of the content of the dopant. The TiO₂ nanotubes doped with tungsten oxide reach maximal values of potential for the sample STiO₂/W₃ prepared by the additional anodization of the nanotubes in tungsten-containing electrolyte. Obviously, the increase of these parameters is related to higher content of tungsten oxide and to the more effective preparation method. It seems that potential measurements can be used for the fast evaluation of the photocatalytic activity of prepared samples.

CONCLUSIONS

1. The photocatalytic activity of the nitrogen-doped TiO₂ nanotubes increases with the increase of content of nitrogen
2. The additional anodization of as-prepared TiO₂ nanotubes in tungsten containing electrolyte effectively increases their photocatalytic activity.
3. The prepared nitrogen-doped samples exhibit higher photocatalytic activity especially under irradiation with the visible light with respect to the samples doped with tungsten oxide.