

FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS
VILNIAUS UNIVERSITETAS

JELENA KOVGER

TITANO ANODINIŲ PLĖVELIŲ DEKORAVIMO MATOMĄ ŠVIESĄ
SUGERIANČIAIS PUSLAIDININKIŲ NANODARINIAIS TYRIMAS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03P)
Vilnius 2017

Disertacija rengta 2012 – 2016 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro
Chemijos institute Elektrocheminės medžiagotyros skyriuje

Mokslinis vadovas:

dr. Arūnas Jagminas (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai
mokslai, chemija – 03 P)

TURINYS

SUTARTINIŲ ŽYMĖJIMŲ IR SIMBOLIŲ SĄRAŠAS	5
1. ĮVADAS.....	6
1.1. Temos aktualumas	6
1.2. Darbo tikslas.....	7
1.3. Darbo uždaviniai	7
1.4. Tyrimuose gautų rezultatų naujumas.....	7
1.5. Disertacijos praktinė vertė	8
2. LITERATŪROS APŽVALGA.....	11
2.1. Titano dioksidas.....	11
2.2. TiO ₂ sintezė.....	12
2.3. Titano paviršiaus anodavimas	16
2.4. TiO ₂ nanovamzdelių augimo modelis.....	18
2.5. TiO ₂ nanovamzdelių geometrinės charakteristikos	19
2.6. TiO ₂ nanovamzdelinių dangų formavimo elektrolitai	21
2.7. Titano dioksido modifikavimas.....	22
2.7.1. Legiravimas katijonais	22
2.7.2. Legiravimas anijonais	23
2.7.3. Dekoravimas metalų nanodalelėmis	25
2.7.4. TiO ₂ dekoravimas puslaidininkių nanodalelėmis	26
2.8. Fotokatalizės taikymo sritys.....	27
2.9. Organinių teršalų ardymo TiO ₂ paviršiuje mechanizmas.....	28
2.10. Vandens fotolizė.....	30
2.11. Neorganinių junginių valymas iš vandens	31
2.12. Naudojimas medicinoje	31
2.13. CO ₂ redukavimas	31
2.14. Vario oksidai, Cu ₂ O ir CuO	34
2.15. Vario oksidų sintezė ir jų morfologijos ypatumai	36
2.16. Vario oksidais dekoruotos heterostrukūros.....	37
2.17. Vario selenidas	38
2.18. Nanodalelių antimikrobinės savybės	39

2.19. Prisotinimo vandeniliu (ang. <i>spilt over</i>) efektas	40
3. EKSPERIMENTO METODIKA	43
3.1. Medžiagos	43
3.2. Prietaisai ir priemonės	43
3.3. Titano poringos anodinės dangos formavimas.....	44
3.4. Anodiškai oksiduoto Ti dekoravimas Cu ₂ O kristalais	45
3.5. TiNv plėvelės dekoravimas vario selenidais.....	46
3.6. TiNv plėvelės įjautrinimas vandenilio prisotinimo būdu	46
3.7. Hidroterminė MoS ₂ sintezė.....	47
3.8. Suformuotų heterostrukūrų tyrimo metodai	47
4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	49
4.1. Nanovamzdelinių TiO ₂ plėvelių modifikavimas Cu oksidiniaiis junginiais, jų sudėtis ir struktūra	49
4.1.1. Ramano spektroskopijos tyrimai	55
4.1.2. Voltamperometriniai tyrimai	58
4.1.3. Optiniai matavimai.....	60
4.2. Cu _x Se-anatazo-TiO ₂ Nv heterostrukūrų formavimo ir charakterizavimo tyrimai	65
4.2.1. TiO ₂ Nv plėvelės dekoravimas vario selenidais po sensibilizacijos rūgštiniuose tirpaluose	70
4.3. TiO ₂ Nv plėvelių dekoravimo MoS ₂ nanodariniiais tyrimas.....	79
4.3.1. MoS ₂ hidroterminė sintezė	79
4.3.2. Anatazo-TiO ₂ Nv dekoravimo MoS ₂ nanodariniiais rezultatai	83
4.3.3. Fotoaktyvumo ir voltametrinių tyrimų rezultatai	86
PAGRINDINIAI TYRIMŲ REZULTATAI IR IŠVADOS	90
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	91
AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS	114
Moksliniai straipsniai	114
Konferencijų tezės	114
PADĖKA	116

SUTARTINIŲ ŽYMĖJIMŲ IR SIMBOLIŲ SĄRAŠAS

TiO₂ nv – titano dioksido nanovamzdeliai

CVD – cheminis nusodinimas iš garų fazės

PVD – fizinis garų nusodinimas

Nv – nanovamzdeliai

IR – infraraudonieji spinduliai

Etg – etilenglikolis

AAO – aliuminio anodinis oksidas

STEM – skenuojantis tunelinis elektroninis mikroskopas

LESEM – žemų energijų skenuojantis elektroninis mikroskopas

EDX – rentgeno spindulių energijos dispersijos rentgeno spektrometras

RHE – grįžtamasis vandenilio elektrodas

EPR – elektroparamagnetinis rezonansas

BMR – branduolinis magnetinis rezonansas

PAM – paviršiaus aktyvi medžiaga

1. ĮVADAS

1.1. Temos aktualumas

Tyrimai, kuriais siekiama pakeisti iškastinį kurą atsinaujinančiais šaltiniais, naudojant saulės, vėjo ar vandens energiją, pastaruoju metu yra ypač aktualūs. Šioje srityje daug dėmesio skiriama saulės ir kuro elementams, sudarančioms galimybes jau šiuo metu konvertuoti per 20 % saulės energijos į cheminę ar elektros energiją. Visai tikėtina, kad mokslininkų pažadai jau artimiausiu metu sukurti saulės energija varomus lėktuvus, kaip užrašyta ant Briuselio oro uosto sienos, yra realūs.

Naujų nanostruktūrizuotų medžiagų, jų tvarkių kolonijų, sluoksniuotų plėvelių bei heterostruktūrų sintezė ir konstravimas šių dienų mokslininkams leidžia sukurti naujų ar geresnių savybių medžiagas, nulemsiančias ateities mokslo ir technologijų pažangą. Šiuo metu saulės energiją efektyviausiai naudoja nanostruktūrizuoto silicio-SiO₂ sandūros. Tačiau didžiulės pastangos taip pat yra nukreiptos į naujų fotoaktyvių medžiagų ir jų plonų sluoksnių, kaip antai perovskitų, keseteritų ir optiškai skaidrių oksidų (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃), heterostruktūrų formavimą ir tyrimus.

Minėtų oksidų plėvelių ir nanostruktūrizuotų sluoksnių optinės savybės tyrinėjamos jau antrą dešimtmetį. Siekiant sukurti efektyvesnius absorberius, šiuo metu daugelio dėmesys yra nukreiptas į naujų heterostruktūrų paiešką ir pažinimą. Darbų, skirtų anatazo struktūros TiO₂ kristalų sluoksniams formuoti, legiruoti kitais metalais ir metaloidais, dažyti organiniais dažais bei dekoruoti kitų puslaidininkių nanodalelėmis, siekiant praplėsti saulės šviesos absorbcijos ruožą, taip pat gausu. Tačiau naujų nanostruktūrizuotų TiO₂ sluoksnių ir plėvelių kompozitų su kitų puslaidininkių nanodalelėmis paieška ir tyrimai grindžiami jų nekenksmingumu aplinkai, pigumu, cheminiu ir mechaniniu atsparumu.

Tiek TiO₂ ploniems sluoksniams legiruoti, tiek dekoruoti iki šiol dažniausiai siūlomi lazerinės abliacijos, magnetroninio dulkinimo, šviesos

inicijuoto ar cheminio redukavimo būdai. Nanoporingų TiO₂ plėvelių, suformuotų ant Ti paviršiaus anodinės oksidacijos būdu, elektrocheminiam dekoravimui kol kas skiriama mažai dėmesio.

1.2. Darbo tikslas

Ištirti anodinės TiO₂ plėvelės nanovamzdelių elektrocheminio dekoravimo žemesnės draustinės juostos puslaidininkių nanodalelėmis galimybes.

1.3. Darbo uždaviniai

- Optimizuoti titano paviršiaus anodavimo sąlygas savitvarkėms, nanovamzdelinės morfologijos, anatazo struktūros TiO₂ plėvelėms formuoti.
- Ištirti vario oksidų ir selenidų nanodalelių elektroformavimo TiO₂ nanovamzdeliuose dėsningumus.
- Ištirti Ti | TiO₂ sandūros įvandenilinimo (angl. *spilt over*) įtaką puslaidininkinių nanodalelių elektroformavimo nanovamzdeliuose ypatumams ir kontroliuojamam valdymui.
- Ištirti anatazo-TiO₂ plėvelių, dekoruotų vario suboksido ir selenidų nanodalelėmis, optines savybes.
- Ištirti MoS₂ nanodarinių hidroterminės sintezės ir kartu TiO₂ plėvelių dekoravimo jais galimybes, parenkant tirpalų sudėtis ir sintezės sąlygas. Įvertinti sukurtų Ti / TiO₂ MoS₂ elektrodų katalizines savybes vandenilio išskyrimo iš vandens reakcijai.

1.4. Tyrimuose gautų rezultatų naujumas

- Parinktos ir optimizuotos vandeninių elektrolitų sudėtys anatazo-TiO₂ nanovamzdelinių (nv) plėvelių ir lengvai kontroliuojamam tolygiam

dekoravimui vario suboksido ir selenidų nanodalelėmis tinklo dažnio kintamąja srove.

- Pirmą kartą teikiamas anodinių TiO_2 plėvelių nanovamzdelių dekoravimo superjoninio puslaidininkio $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ nanodalelėmis būdas.
- Ištirtos sukurtų heterostrukturų optinės savybės, parodant, kad elektrocheminis TiO_2 nanoporingų plėvelių dekoravimas žemesnės draustinės juostos puslaidininkių nanodalelėmis leidžia labai išplėsti absorbuojamos šviesos ruožą regimosios link.
- Pirmą kartą demonstruojama, kad dėl $\text{Ti}|\text{TiO}_2$ sandūros įvandenilinimo ir *spilt over* efekto TiO_2 nv elektrinis laidumas padidėja bent 6 eilėmis. Tai leidžia tolygiai dekoruoti TiO_2 nanovamzdelių sienelės tiek vario suboksido, tiek selenidų nanodaleles.
- Pirmą kartą hidroterminė MoS_2 nanodarinių sintezė panaudota anoduotų Ti elektrodų paviršiaus bei oksidinės plėvelės nanovamzdeliams dekoruoti, parodyta, kad Ti/TiO_2 nv- MoS_2 elektrodai katalizina vandenilio išskyrimą iš vandeninių tirpalų.

1.5. Disertacijos praktinė vertė

- TiO_2 nv elektrocheminiam dekoravimui švaraus Cu_2O nanokristalais pasiūlytas silpnai rūgštus Cu (II) acetato elektrolitas vietoj iki šiol naudojamo Cu (II) šarminio elektrolito – stabilesnis, ne toks agresyvus ir pigesnis.
- Pirmąkart TiO_2 šviesos absorbcijos ruožo ženkliam postūmiui regimosios šviesos link pasiūlytas TiO_2 nv dekoravimas vario selenidų nanodarinių, elektrolito sudėtis ir sąlygos.
- Pirmą kartą parodyta, kad $\text{Ti}|\text{TiO}_2$ elektrodo įvandenilinimas sudaro galimybes elektrochemiškai dekoruoti oksidinės plėvelės nanovamzdelių vidų net tada, kai jų aukštis $>10 \mu\text{m}$.

- $\text{Ti}|\text{TiO}_2$ nv elektrodai dekoruoti hidroterminiu būdu lapelinės struktūros MoS_2 nanodariniiais. Parodyta, kad šie elektrodai katalizina vandens skaldymo reakciją.

Disertaciją sudaro 6 skyriai, iš kurių paskutinis – rezultatų apibendrinimas.

Įvadiniam skyriuje pateikiamas temos aktualumas, formuluojami darbo tikslai bei uždaviniai, gautų rezultatų naujumas. Skyriaus pabaigoje pristatomos autorės publikacijos šio darbo tematika, pranešimai konferencijose ir disertacinio darbo struktūra.

Pirmajame skyriuje apžvelgta tvarkiųjų Ti anodinių plėvelių formavimo ypatumai, struktūra ir savybės. Glaustai pristatomi TiO_2 legiravimo ir jo nanodarinių dekoravimo puslaidininkių nanodalelėmis būdai, tikslai ir pasiekimai.

Antrajame skyriuje trumpai aprašyti darbe naudoti titano paviršiaus anodavimo, terminės TiO_2 plėvelių kristalizacijos, elektrocheminio legiravimo vandeniliu bei elektrocheminio ir hidroterminio dekoravimo puslaidininkinėmis nanodalelėmis metodai. Toliau aprašoma nusodintų produktų struktūrai ir sudėčiai charakterizuoti bei analizei naudota aparatūra: skenuojančioji elektroninė mikroskopija, rentgeno spindulių difraktometrija, Ramano spektroskopija ir pavyzdžių paruošimas. Pateikiamos TiO_2 plėvelių optinių, elektrinių ir katalizinių savybių tyrimų metodikos.

Trečiame skyriuje aprašyti anodinių TiO_2 plėvelių elektrocheminio dekoravimo silpnai rūgštiniame Cu (II) acetatiniame elektrolite Cu_2O nanodalelėmis ypatumai ir gautų heterostruktūrų $\text{TiO}_2\text{Nv}-\text{Cu}_2\text{O}$ savybės.

Ketvirtas skyrius skirtas TiO_2 nv elektrocheminiam dekoravimui vario selenidų nanodalelėmis, parodoma įvandenilinimo įtaka $\text{Ti}|\text{TiO}_2$ sandūros elektriniam laidumui bei TiO_2 nv dekoravimo nanodalelėmis tolygumui.

Penktame skyriuje aprašomi nanolapelinės struktūros MoS_2 hidroterminės sintezės amonio heptamolibdato ir tiokarbamidas tirpaluose

dėsningumai, Ti/TiO₂ elektrodų hidroterminio dekoravimo MoS₂ nanolapeliais rezultatai ir gautų heterostrukturų savybės.

Šeštajame skyriuje pateikiamos galimos gautų rezultatų priežastys, siejant jas su Ti|TiO₂ sandūros bei pačios TiO₂ nv plėvelės įvandenilinimo prieš elektrocheminį dekoravimą nauda.

Disertacijos pabaigoje pateikti pagrindiniai darbo rezultatai, išvados, cituojama literatūra ir autoriaus publikacijos šio darbo tema.

Disertacijai ginti pateikti šie **ginamieji teiginiai**:

1. Anodinių TiO₂ plėvelių nanovamzdelių (nv) sienelės galima tolygiai dekoruoti puslaidininkinėmis vario oksidų ir vario selenidų nanodalelėmis vandeniniuose elektrolituose kintamosios srovės apdirbimo būdu.

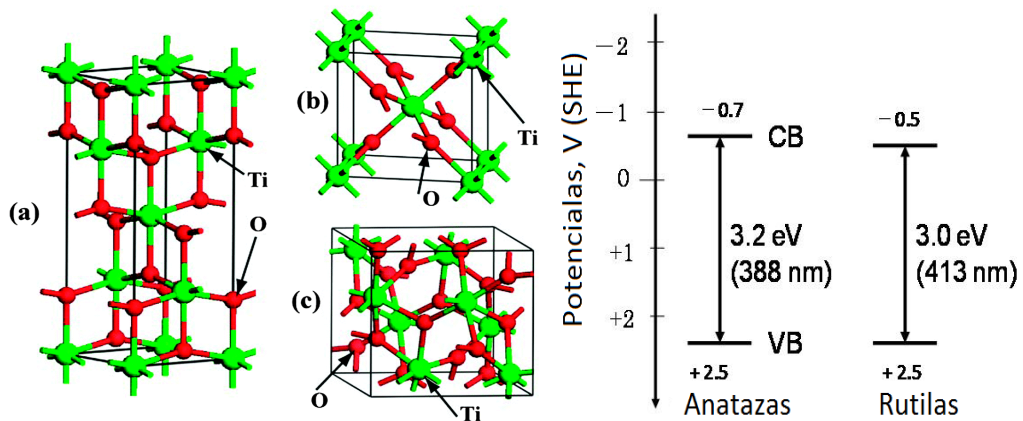
2. Įvandelinus Ti|TiO₂ sandūrą, šių elektrodų elektrinis laidumas padidėja 6 eilėmis ir daugiau, tai sudaro galimybes tolygiai ir kontroliuojamai dekoruoti TiO₂ nv sienelės Cu₂O, Cu₃Se₂ bei Cu_{2-x}Se nanodalelėmis elektrinio nusodinimo būdu.

3. Dėl sinergetinės veiklos savitvarkės anatazo-TiO₂ nv plėvelės, dekoruotos žemesnės draustinės juostos puslaidininkinių nanodalelėmis, absorbuoja kur kas platesnę saulės šviesos ruožą. Optimizavus MoS₂ hidroterminės sintezės sąlygas, kartu galima tolygiai dekoruoti Ti/TiO₂Nv elektrodus nanolapelinės struktūros MoS₂ ir panaudoti juos vandenilio gamybai iš vandens.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Titano dioksidas

Titano dioksidas, pasižymi unikaliomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis, yra seniai žinoma, pigi ir plačiai naudojama medžiaga. Be amorfinio, yra dar trys TiO_2 kristalografinės atmainos: tetragoninės struktūros anatazas ($a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$), rutilas ($a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$) ir ortorombinės struktūros brukitas ($a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$) (2.1 pav.) [1].



2.1 pav. TiO_2 kristalografinės struktūros: (a) – rutilas, (b) – anatazas, (c) – brukitas, bei jų draustinių energijų diagramos [2].

Rutilas – termodinamiškai stabiliausia ir dažnai pasitaikanti TiO_2 fazė, o anatazas ir brukitas yra metastabilios titano oksido formos. Kaitinant tiek anatazas, tiek brukitas didesnėje nei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje virsta rutilu. Brukitas nepasižymi puslaidininkinėmis savybėmis, yra mažiausiai stabilus ir retai naudojamas [3]. Anatazas ir rutilas yra n tipo puslaidininkiai. Jų draustinės juostos plotis atitinkamai yra $3,2 \text{ eV}$ absorbcijos kraštas 388 nm ir $3,02 \text{ eV}$ absorbcijos kraštas 413 nm [4]. Tokių draustinių juostų vertės lemia išimtinai tik UV šviesos absorbciją. Šios šviesos saulės spektre tėra vos keli procentai. Kita vertus, tiek anatazo, tiek rutilo valentinių ir laidumo juostų

padėtys elektrocheminių potencialų skalėje (2.1 pav.) rodo vandens fotocheminio skaidymo galimybę [5]. Šiuo aspektu anatazo kristalai yra perspektyvesni už rutilo – sužadintųjų krūvininkų rekombinacija juose vyksta gerokai lėčiau [6].

Aplinkos sąlygomis titanas, kaip ir kiti ventiliniai metalai (tantalas, niobis, aliuminis ir cirkonis), reaguoja su atmosferos deguonimi ir pasidengia plonu apsauginiu oksido sluoksniu. Šio sluoksnio storis priklauso nuo aplinkos temperatūros. Terminis titano oksidavimas įprastai vykdomas oro atmosferoje, 400–900 °C temperatūrose. Paviršiaus oksidacija vyksta difuzijos principu, tad proceso greitį daugiausia lemia temperatūra ir oksiduojančių dujų aktyvacijos energija [7]. Keičiant temperatūrą, galima gauti ir rutilo ir anatazo struktūras. Anatazas gaunamas žemesnėse ($400 \leq T \leq 600$ °C), o rutilo-TiO₂ – aukštesnėse ($800 \leq T \leq 1000$ °C) temperatūrose. Oksiduojant TiO₂ tarpiniame temperatūrų intervale, susidaro rutilo ir anatazo fazių mišinys [8].

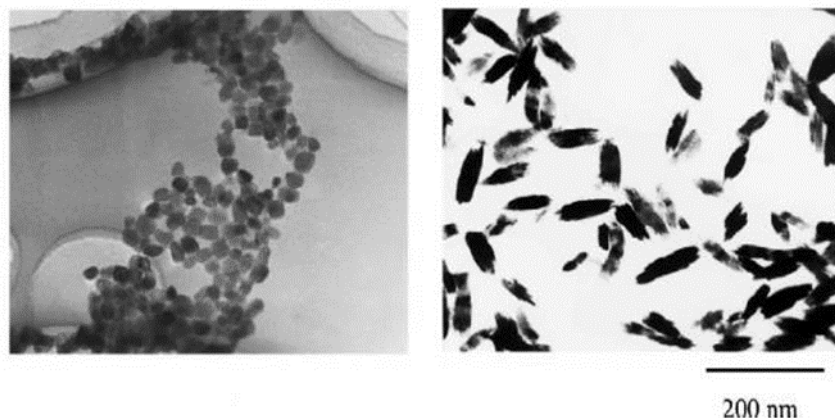
Temperatūra, kuriai esant anatazas virstu rutilu, priklauso nuo keleto veiksnių, įskaitant priemaišas, kristalitų dydį ir kristalinės gardelės deformacijas. Įprastai anatazo fazė, kaitinant amorfinį TiO₂, atsiranda 280 °C temperatūroje ir visiškai susiformuoja 430–450 °C zonoje. Kaitinant 500 °C ir aukštesnėse temperatūrose susiformuoja vis daugiau rutilo. Aukštesnėje nei 900 °C temperatūroje susidaro tik rutilas. Pažymėtina, kad anatazo kristalo plokštuma (101) termodinamiškai yra itin stabili, o jos vidutinė paviršiaus energija yra net mažesnė už rutilo [9].

2.2. TiO₂ sintezė

Titano oksido nanodariniai, įskaitant nanodaleles, nanostrypelius, nanosiūlelius, nanovamzdelius ir plėveles, gali būti gaunami įvairiais būdais. Pagal sintezės būdą taikomi metodai skirstomi į zolių-gelių [10], hidroterminės [11], terminės oksidacijos, nusodinimą iš garų fazės (*chemical vapour deposition*, CVD, ir *powder vapour deposition*, PVD), bei titano paviršiaus

elektrocheminės oksidacijos [12]. Šiais būdais galima gauti tiek stechiometrinės, tiek nestechiometrinės sudėties titano oksido sluoksnius.

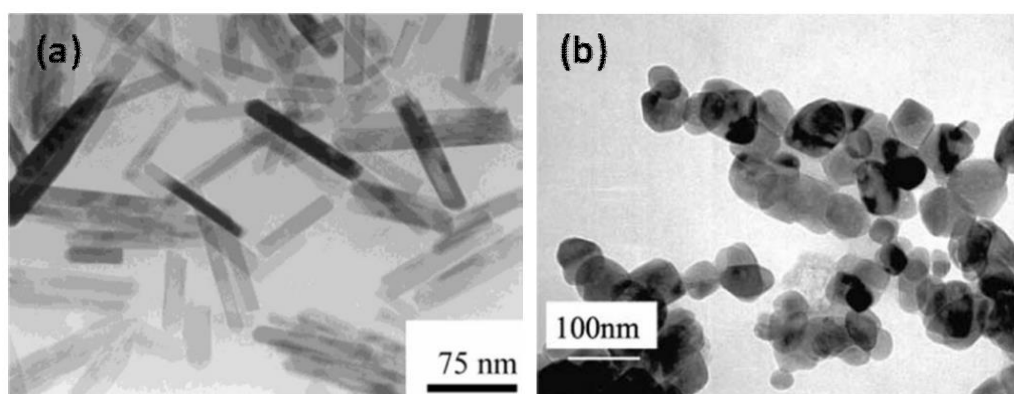
Zolių-gelių būdu TiO_2 nanodariniai ir ploni skaidrūs sluoksniai gaunami hidrolizuojant Ti druskas – titano alkoksidus ($\text{Ti}(\text{OR})_4$, kur R yra alkilgrupė (CH_3 -, C_2H_5 - ir kt.)). Zolio-gelio proceso pirmojoje stadijoje vyksta Ti (IV) prekursoriaus hidrolizė ir polikondensacija, kurių metu susidaro koloidinis tirpalas – kelių dešimčių nm dydžio hidroksidų dalelių zolis. Ryšių Ti-O-Ti grandinės susidarymą skatina mažas vandens kiekis (žemas hidrolizės laipsnis) ir titano alkoksido perteklius reakcijos mišinyje. Grandinių susidarymas inicijuoja trimačio polimerinio skeleto susiformavimą. Hidrolizei vykstant dideliu greičiu susidaro $\text{Ti}(\text{OH})_4$ o skeleto Ti-O-Ti formavimasis nutrūksta. Tokiu būdu didelis Ti-OH grupių kiekis ir nepakankamas trimačio polimerinio skeleto formavimasis neleidžia kompaktiškai išsidėstyti dalelėms [13, 14]. Šį procesą katalizuoja tiek rūgštiniai, tiek šarminiai katalizatoriai. Keičiant tirpalo pH galima valdyti hidrolizės ir kondensacijos reakcijų eigą. Dengiamas paviršius gali būti įmerkiamas į susidariusį koloidinį tirpalą arba apipurškiamas juo. Iškaitinus gaunamos porėtos dangos. Joms būdingas optinių savybių stabilumas ir efektyvi šviesos sugertis [15]. Tokia sintezė pigi ir nereikalauja sudėtingos aparatūros, tačiau užtrunka, o tai laikoma metodo trūkumu [16].



2.2 pav. Zolių-gelių metodu susintetintų TiO_2 nanodalelių TEM vaizdai [16].

Hidroterminė titano oksido nanodalelių sintezė įprastai atliekama nerūdijančiojo plieno-teflono autoklavuose palaikant nustatytą temperatūrą

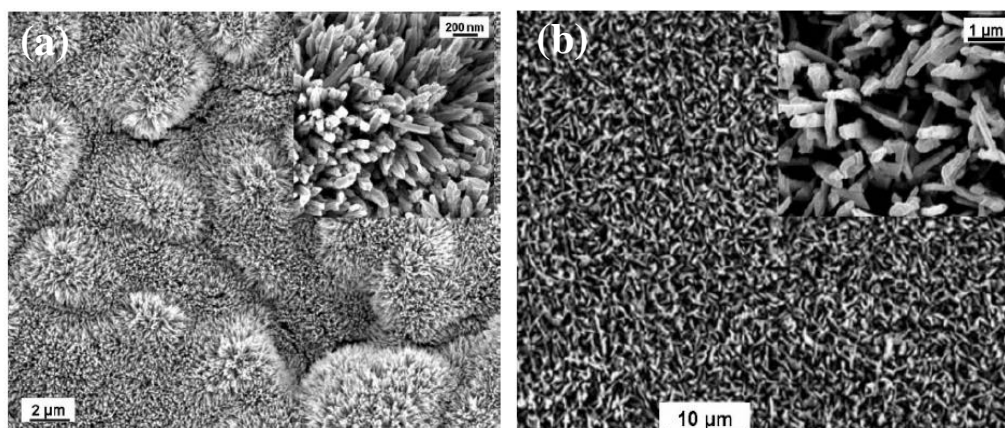
[17]. Dėl vandens ir titano neorganinių bei organinių sąveikos vyksta TiO_2 susidarymo ir kristalizacijos procesai. Hidroterminėi sintezei dažniausiai naudojami TiCl_4 tirpalai. Jų hidrolizė vykdoma 333–423 K temperatūrose keliolika valandų [18]. Yang su bendraautoriais nustatė, kad vykdant reakciją ilgą laiką aukštesnėse temperatūrose, titano chlorido tirpaluose susiformuoja TiO_2 nanolazdelės (2.3 pav. a). Jie taip pat pastebėjo, kad, naudojant skirtingas paviršiaus aktyvias medžiagas (PAM) arba keičiant tirpalo sudėtį, galima gauti įvairios morfologijos darinius [19]. TiO_2 nanodalelės gali būti gaunamos ir solvaterminės sintezės metu iš titano butoksido, ištirpinto izopropanolyje. Pridėjus dispergatoriaus - tetraamonio hidroksido, buvo gautos įvairių dydžių ir formų nanodalelės (2.3 pav. b) [20]. Sintetinant TiO_2 nanodaleles solvoterminiu metodu, galima kontroliuoti jų dydį, formą ir kristalinę struktūrą. Tai universalus metodas norint gauti vienodo dydžio nanodaleles. Tokiu būdu buvo gautos TiO_2 nanodalelės, kurių vidutinis dydis mažesni nei 5 nm [21, 22].



2.3 pav. Hidroterminės (a) ir solvoterminės (b) reakcijos metu susintetintų TiO_2 nanodarinių SEM vaizdai [20].

Vienas iš dažnai taikomų būdų gauti titano oksidą – titano paviršiaus anodinė oksidacija. Anodavimo procesas bus plačiau aprašytas 3 poskyryje. Ti paviršių galima oksiduoti ir chemiškai, veikiant jį stipriais oksidatoriais. Kinų mokslininkas Wu pasiūlė kristalinės struktūros TiO_2 dangų su dideliu šurkštumu gavimo žemose temperatūrose metodą [23]. Anot jo, ilgą laiką oksiduojant Ti paviršių karštame vandenilio peroksido tirpale, susidaro struktūros, primenančios nanostrypelius (2.4 pav. a). Jis pastebėjo, kad

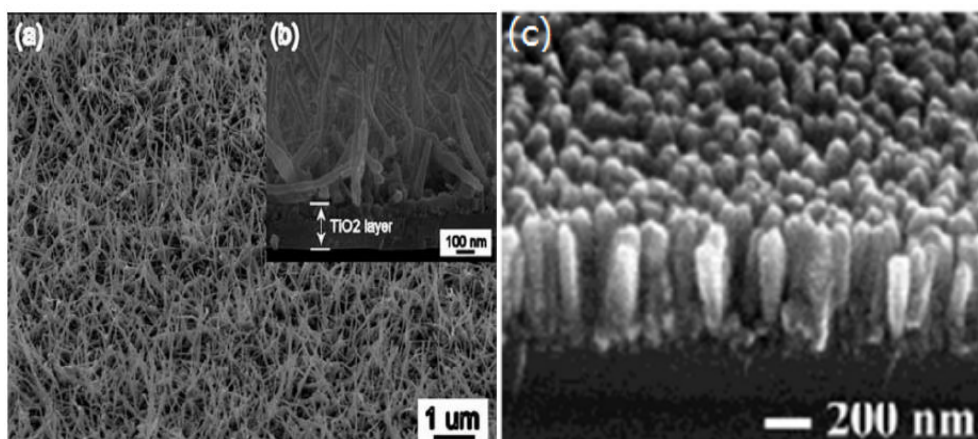
papildomai pridedant neorganinių natrio druskų NaX ($X = F^-, Cl^-$ ir SO_4^{2-}) galima kontroliuoti TiO₂ nanostrypelių kristališkumą. Fluoridai ir sulfatai padeda suformuoti gryno anatazo, o chloridai – rutilo kristalitus [23]. Panašios struktūros vaizdai buvo gauti ir oksiduojant titaną acetonu, nes aukštose temperatūrose ($T \geq 850$ °C) acetonas yra geras deguonies šaltinis.



2.4 pav. TiO₂ nanostrypelių, gautų chemine oksidacija, paviršiaus SEM vaizdai. Oksidatoriai: (a) – H₂O₂ (b) – acetonas [12].

Peng ir Chen pažymėjo, kad, papildomai leidžiant deguonies arba deguonies ir argono mišinio dujas, galima gauti kristalinius TiO₂ grūdėlius bei nanosiūlus, o jų augimas prasideda nuo objekto krašto [24].

Plonasluoksnius titano oksido sluoksnius galima suformuoti iš garų fazių (angl. CVD). Tokio proceso metu ant karšto padėklo kondensuojasi garai, susidarantys kaitinant tiek kietus, tiek skystus metaloorganinius Ti junginius. Sukurta daug šio metodo modifikacijų. Wu su bendradarbiais paskelbė, kad CVD metodu galima suformuoti ir nanostruktūrizuotas dangas, storas, su statmenai į Si paviršių orientuotomis tankiai supakuotomis TiO₂ nanolazdelėmis (2.5 pav. c) [23].



2.5 pav. TiO₂ užauginto CVD metodu 560 °C temperatūroje SEM vaizdas [25].

Skaidrias ir plonas TiO₂ dangas galima formuoti ir lazerine abliacija, garinant elektronų pluošteliu, plazminio purškimo ir magnetroninio dulkinimo būdais. Šiais atvejais sluoksnių morfologija ir savybės priklauso nuo formavimo ir padėklo temperatūros, jo medžiagos, kristalinės struktūros ir atomų orientacijos. CVD metodu buvo gautos ir TiO₂ nanovielytės (2.5 pav. a, b ir c) [25].

2.3. Titano paviršiaus anodavimas

Vandeniniuose sieros, o–fosforo ar oksalo rūgščių tirpaluose titano anodas įprastai pasidengia plona, kompaktiška TiO₂ plėvele. Galvanostatinėmis sąlygomis tokio proceso metu elektrodo varža auga ir, nelygu elektrolito koncentracijai bei sudėčiai, TiO₂ plėvelė po kurio laiko yra pramušama. Tęsiant procesą ir toliau augant elektrodo varžai, elektrodo paviršiuje TiO₂ pramušimai dažnėja. Elektrodas kibirkščiuoja vis intensyviau. Formuojasi metalų paviršiaus kibirkštiniam oksidavimui būdingos dangos [26].

TiO₂ porėtų anodinių plėvelių augimą HF vandeniniuose tirpaluose pirmas aprašė Grimes su bendradarbiais [27]. F⁻ turinčiuose vandeniniuose elektrolituose, optimizavus jų sudėtį ir anodavimo sąlygas, auga gana tvarkios TiO₂ nanovamzdelių, platinančių padėklo link, plėvelės. Grimes grupė

kruopščiai ištyrė įvairius vandeninius elektrolitus ir priėjo prie išvados, kad TiO_2 nanovamzdelių skersmuo, sienelių storis, išsidėstymo tankis ir storis priklauso nuo elektrolito sudėties, anodavimo režimo, trukmės ir net katodo prigimties [28, 29, 30]. Tačiau vandeniniuose rūgščių tirpaluose pavyksta užauginti tik iki 1 μm storio TiO_2 nanovamzdelių kolonijas. Vėliau pasiūlytuose silpnų rūgščių ir/ar jų buferiniuose tirpaluose TiO_2 nanovamzdelių dangas galima suformuoti iki 3 μm storio [27]. Prieš dešimt metų titano paviršių pradėta anoduoti poliniuose organiniuose elektrolituose, turinčiuose fluoridų, kaip antai gliceriniame, dimetilsulfoksidiniame, etilenglikoliniame [27, 31, 32]. Anodavimas tokiuose tirpaluose leido užauginti storus, tvarkingus TiO_2 nanovamzdelių sluoksnius. Šiuo metodu pavyksta išauginti TiO_2 nanovamzdelių dangas, kurių storis siekia 1 mm [33, 34].

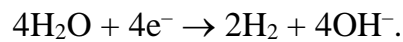
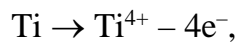
Cai su bendraautoriais pagamino kelių mikrometrų storio TiO_2 Nv dangas, naudodami KF arba NaF ir keisdami elektrolito pH [35, 36]. Dėl vykstančių hidrolizės reakcijų pH turi įtakos tiek elektrocheminiam augimui, tiek cheminiam tirpinimui. Nustatyta, kad nanovamzdelių porų dydis yra tiesiogiai proporcingas formuojančiai įtampai ir nepriklauso nuo anodavimo laiko bei elektrolitų koncentracijos. Didinant potencialą nuo 10 iki 25 V, gautų nanovamzdelių skersmuo padidėja nuo 40 iki 110 nm. Anodavimo būdu suformuotos Ti paviršiuje nanovamzdelinės dangos įprastai yra amorfinės. Jų kristalizacija vykdoma atkaitinant deguoninėse aplinkose, kurių temperatūra didesnė nei 300 °C. Kai kuriuose darbuose [34, 37] pažymima, kad dangos, turinčios blogą sukibimą, kaitinamos atsisluoksniuojama nuo pagrindo. Termoapdoravimo sąlygų parinkimas leidžia kontroliuoti kristalizacijos proceso eigą.

Pastebėta, kad TiO_2 nanovamzdelių dangas galima gauti ir anoduojant titaną vandeniniuose rūgščių tirpaluose su chloridų ar perchloratų priedais [12, 38–40].

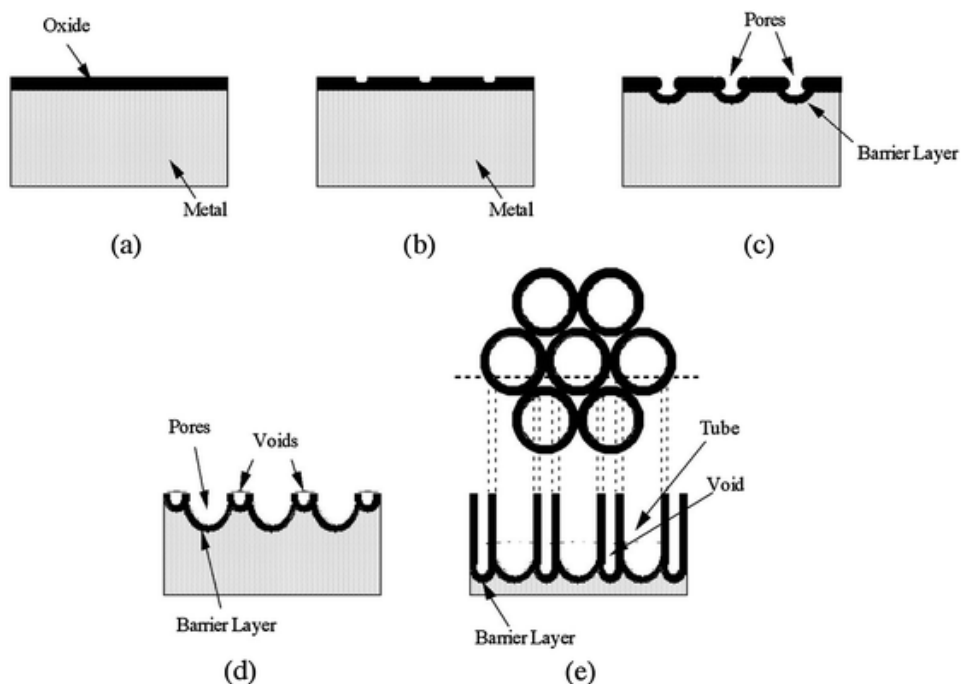
2.4. TiO₂ nanovamzdelių augimo modelis

Šiuolaikiniu požiūriu poringojo anodinio aliuminio oksido [41] ir TiO₂ nanovamzdelių [34, 37, 42 – 44] formavimosi potenciostatinu režimu mechanizmai yra identiški, nors gautų oksidų morfologija skiriasi.

2.6 paveiksle pavaizduota nanovamzdelinės TiO₂ dangos potenciostatinu režimu formavimosi fluoro jonų turinčiame elektrolituose schema. Pirmajame etape dėl metalinio Ti paviršiaus sąveikos su O₂⁻ arba OH⁻ jonais (2.6 pav. a) susidaro tankus TiO₂ sluoksnis. Ant anodo ir katodo vykstančios reakcijos galima pavaizduoti šiomis lygtimis:

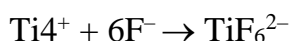
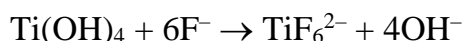
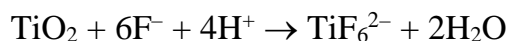


Bendra oksido susidarymo reakcija išreiškiama tokia lygtimi:



2.6 pav. Anodinių TiO₂ nanovamzdelių formavimosi schema fluoro jonų turinčiuose elektrolituose: (a) – vientiso TiO₂ sluoksnio susiformavimas; (b) – įdubų tinklo oksido paviršiuje susiformavimas; (c) – tvarkingos struktūros porų susiformavimas; (d) – tuštumų susiformavimas, tirpstant tarp porų oksidui; (e) – TiO₂ nanovamzdelinės struktūros susiformavimas [45].

Antras etapas (2.6 pav. b) – lokalus oksido elektriniame lauke tirpimas, susidarant įduboms, kurios proceso metu vėliau tampa porų centrais. Tirpimą skatina fluoro jonai, kurie ištirpina hidratuotą TiO₂ sluoksnį ir kartu su deguonimi difunduoja per barjerinį sluoksnį prie oksido metalo paviršiaus ir sąveikauja su Ti jonais:

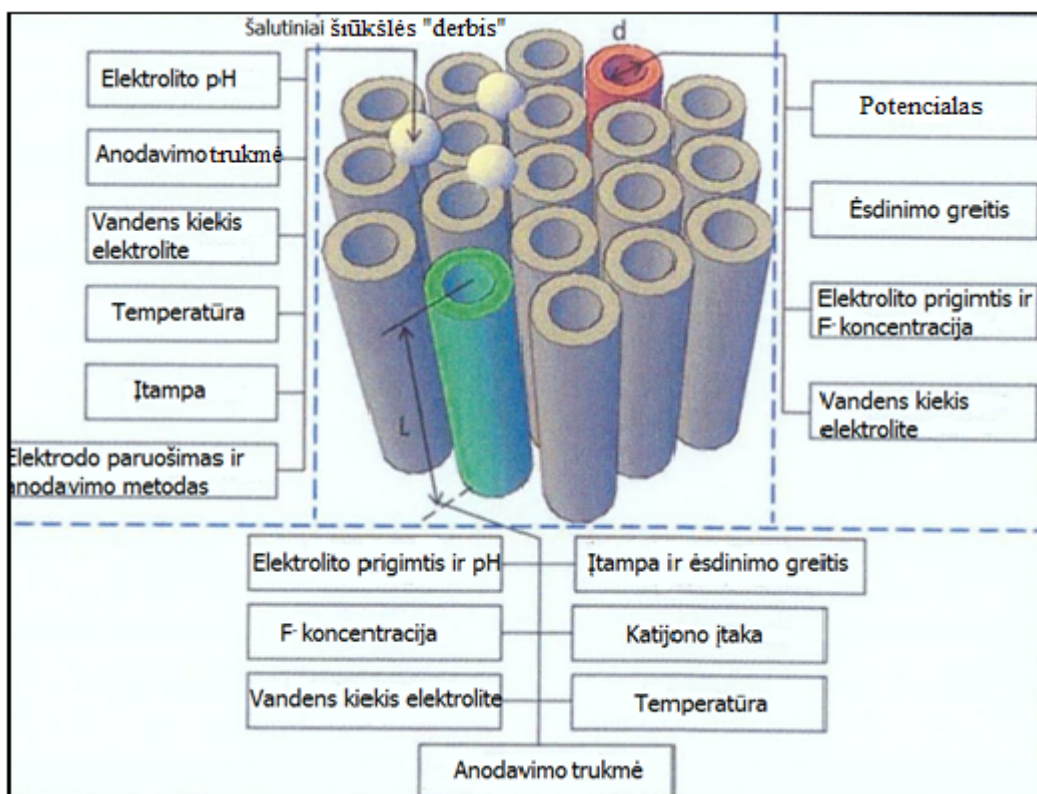


Trečiame etape (2.6 pav. c) įdubos virsta poromis, tolygiai pasiskirstydamos visame paviršiuje. Poros auga judant apatinei nanovamzdelių daliai oksidinio (barjerinio) sluoksnio link.

Tuštumos tarp nanovamzdelių sienelių susidaro (2.6 pav. d) tirpstant mažesnio oksidacijos laipsnio titano junginiams. [46] parodyta, kad žemesnio negu 4+ oksidacijos laipsnio junginiai išorinėje poros sienelėje susiformuoja trūkstant O²⁻ jonų. Penkta reakcijos stadija (2.6 pav. c) prasideda, kai titano oksido susidarymo ir tirpimo greičiai tiek metalo oksido, tiek barjerinio sluoksnio elektrolito sandūrose susilygina. Dangai augant, barjerinio sluoksnio storis nebekinta [47]. TiO₂ nanovamzdelių augimas pasibaigia, nusistovėjus pusiausvyrai tarp oksido tirpimo porų pradžioje ir barjerinio sluoksnio skverbimosi į metalą greičių.

2.5. TiO₂ nanovamzdelių geometrinės charakteristikos

Žinoma, kad TiO₂ anodinių nanovamzdelių struktūra priklauso nuo Ti paviršiaus anodavimo sąlygų [37, 42–44]. 2.7 paveiksle pavaizduota schema, iliustruojanti įvairių veiksnių įtaką TiO₂ nanovamzdelių struktūros parametrams [37].



2.7 pav. Ti anodinės oksidacijos proceso sąlygų įtaka dangos struktūrai fluoro jonų turinčiame elektrolite [49].

Kaip matyti iš 2.7 pav., dangos iš TiO₂ nanovamzdelių (Nv) struktūra (nanovamzdelių ir poros skersmuo, sienelės storis, Nv aukštis, barjero storis) priklauso tiek nuo anodavimo režimo (įtampos, elektrolito temperatūros, elektrinio lauko formos, anodavimo trukmės), tiek nuo elektrolito prigimties, sudėties, koncentracijos ir laidumo. Pažymėtina, kad organiniuose elektrolituose su fluoridų ir vandens priedais TiO₂ formavimuisi ypač didelę įtaką turi elektrolito laidumas. Įprastai šviežiai pagamintų elektrolitų laidumas yra mažas. Jį lemia F⁻ ir H₂O koncentracija. Tačiau anoduojant elektrolito laidumas auga dėl Ti tirpimo. Tai itin svarbu, kai siekiama gauti tos pačios struktūros ir storio pavyzdžių serijas [48, 49]. Be to, titano anodinės oksidacijos metu nanovamzdelių paviršiuje susidaro šalutinių [TiF₆]²⁻ hidrolizės produktų (šiukšlių) sluoksnis. Šis sluoksnis uždengia dalį nanovamzdelių paviršiaus ir apsunkina jonų pernašą anodavimo procese ir šviesos sugertį nanovamzdeliniuose TiO₂ saulės elementuose. Siekiant gauti

nanovamzdelių kolonijas su atviromis poromis, šiam sluoksniui pašalinti skiriamas ypatingas dėmesys. Pastebėta, kad mažiau pašalinių produktų Nv dangos paviršiuje susidaro elektrolituose, kurių $\text{pH} < 3$. Bet tokiuose elektrolituose dėl didelio fluorida jonų aktyvumo negalima užauginti storesnių dangų [35]. Švarų TiO_2 nanovamzdelių paviršių pavyko gauti ilginant anodinio proceso laiką [50] ir didinant vandens kiekį [51]. Keliant elektrolito temperatūrą, TiO_2 cheminio tirpimo greitis didėja, o tai teigiamai veikia dangos paviršiaus kokybę [52]. Viršutiniam šalutiniam produktų sluoksniui pašalinti pasiūlyta plauti TiO_2 dangas metanolium [53].

Aukštesnio tvarkingumo laipsnio TiO_2 Nv struktūroms formuoti pasiūlyti Ti daugiapakopės anodinės oksidacijos procesai [54, 55].

2.6. TiO_2 nanovamzdelinių dangų formavimo elektrolitai

Kaip minėta, elektrolito sudėtis yra vienas svarbiausių veiksnių, lemiančių TiO_2 nanovamzdelių dangų struktūrą anodinio oksidavimo procese. Pastaruoju metu poringųjų TiO_2 plėvelių gavybai naudojami elektrolitai skirstomi į keturias grupes. Pirmajai elektrolitų grupei priskiriami vandeniniai fluorida junginių turintys tirpalai. Šios grupės elektrolituose dėl didelio fluoro jonų aktyvumo gautų nanovamzdelių ilgis neviršija $1 \mu\text{m}$ [42]. Antrosios grupės elektrolituose pH palaikomas buferiniais tirpalais. pH kontrolė leidžia sumažinti TiO_2 tirpimo greitį ir gauti iki $7 \mu\text{m}$ storio TiO_2 Nv dangas [35, 56]. Tačiau šiuo metu labiausiai paplitę yra trečiosios grupės elektrolitai, ruošiami iš organinių tirpiklių, vandens ir fluorida [57]. Šie elektrolitai pasižymi mažesniu fluorida aktyvumu ir TiO_2 tirpimo greičiu. Trečiosios grupės elektrolituose gaunamos iki $1000 \mu\text{m}$ storio Nv dangos. Jų Nv skersmuo gali varijuoti nuo 20 iki 150 nm [34, 42, 43, 46].

Ketvirtajai grupei priklauso elektrolitai, neturintys fluorida jonų. Pavyzdžiui, naudojami elektrolitai, turintys chlorido jonų ir vandenilio peroksido [38].

2.7. Titano dioksido modifikavimas

Nustatyta, kad, pakeitus TiO_2 gardelėje dalį atomų kitais elementais, galima praplėsti TiO_2 struktūrų absorbcijos spektrą regimosios šviesos link ir padidinti TiO_2 fotokatalitinį aktyvumą. Šiuo metu šis TiO_2 struktūrų modifikavimo būdas laikomas patikimu ir perspektyviu.

2.7.1. Legiravimas katijonais

Katijoninio legiravimo esmė – metalų katijonų įterpimas į TiO_2 kristalinę gardelę Ti^{4+} jonų pozicijose. Dažniausiai įterpiami lantanoidų, taurių ir pereinamųjų metalų jonai [58, 59]. Legiravimas katijonais labai praplečia TiO_2 N_V absorbcijos spektrą, padidina tokių heterostruktūrų oksidacijos–redukcijos potencialą ir jų kvantinį efektyvumą. To priežastis – sumažėjusi elektronų ir skylių rekombinacijos tikimybė. Legiravimo priemaišų prigimtis ir koncentracija ant TiO_2 paviršiaus keičia krūvio pasiskirstymą, daro įtaką fotokorozijos procesams ir fotokatalitiniam aktyvumui [60]. Nustatyta, kad legiruojančiųjų TiO_2 katijonų (In^{3+} , Zn^{2+} , W^{6+} , Nb^{5+} ir Li^+) koncentracija ir valentingumas lemia fotokatalitines TiO_2 savybes [61].

Pažymėtina, kad matomos šviesos absorbcija ne visada lemia fotokatalizinio aktyvumo padidėjimą. Mat dėl katijoninio legiravimo TiO_2 gardelės struktūroje atsiranda defektų, tampančių krūvininkų rekombinacijos centrais. To išvengiama atkaitinant $\text{Ti}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ oro aplinkoje [59].

Palyginus su švriu TiO_2 , metalų katijonais legiruoti bandiniai pasižymi didesniu elektriniu laidumu. Pakeitus dalį Ti^{4+} žemesnio oksidacijos laipsnio metalų katijonais (Fe^{3+}), naujos struktūros elektrinis neutralumas pasiekiamas peršokant elektronams iš valentinės juostos į laidumo. Taip generuojamos skylės ir sukuriama p tipo dangos elektrinis laidumas [62]. Legiruojant TiO_2 aukštesnio oksidacijos laipsnio metalų katijonais, pavyzdžiui Nb^{5+} , medžiagos

elektrinis neutralumas užtikrinamas perduodant elektronus į laidumo juostą, dėl ko išauga n tipo laidumas [63].

TiO₂ bandinių legiravimas lantanoidų grupės katijonais taip pat veikia TiO₂ fotokatalitinį aktyvumą. Fan su bendraautorais tyrimuose [64] parodyta, kad cerio įterpimas į rutilo ar anatazo gardeles sulėtina kristalitų augimo greitį, tuo padidindamas jų fotokatalitinį aktyvumą. Be to, cerio pora Ce³⁺/Ce⁴⁺ veikia kaip elektronų akceptorius, o tai irgi didina fotokatalitinį aktyvumą. Fotokataliziniam aktyvumui sustiprinti siūloma jį legiruoti gadoliniu [65]. Gd³⁺/TiO₂ bandiniai, gauti zolių-gelių metodu, turėjo žemą draustinės energijos juostos plotį, mažą dalelių dydį, didelį paviršiaus plotą ir porų tūrį.

TiO₂ pavyzdžiai, legiruoti kitais lantanoidų grupės katijonais (neodimiu [66] ir holmiu [67]), taip pat pasižymi didesniu fotokatalitiniu aktyvumu. Legiruotųjų lantanoidų grupės metalais TiO₂ fotokatalitinio aktyvumo padidėjimas siejamas su jų draustinės energijos juostos pločio sumažėjimu dėl krūvio pernašos tarp TiO₂ valentinės ir laidumo juostų per lantanoidų 4f-orbitales [65].

Pagrindinis legiravimo Ti⁴⁺ trūkumas yra aukštas krūvininkų rekombinacijos laipsnis, kuris mažina šių medžiagų aktyvumą netgi veikiant UV šviesa. Naujais tyrimais patvirtina išvadą, kad, norint sumažinti TiO₂ draustinės energijos juostos plotį, geriau naudoti anijonines, o ne katijonines priemaišas [68–70].

2.7.2. Legiravimas anijonais

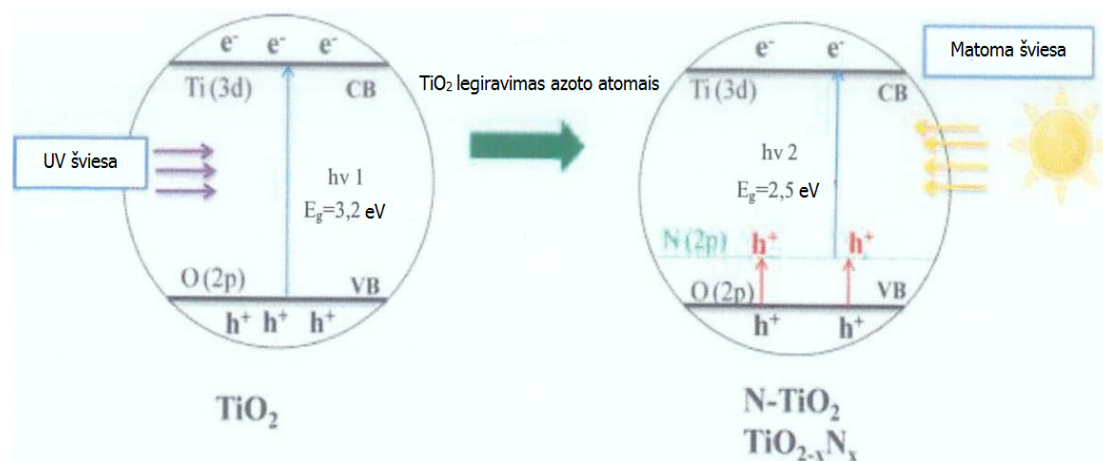
2007–2014 metų TiO₂ tyrimuose parodyta, kad TiO₂ kristalai, legiruoti nemetaliniais elementais (anglimi, siera, fluoru, azotu), deguonies pozicijose rodo aukštą katalizinį aktyvumą tiek matomoje, tiek UV saulės spektro srityse. Anglies ir azoto įterpimai sukėlė didžiausią susidomėjimą [12].

Keičiant deguonies atomus anglies atomais, formuojasi nauji (C2p) lygmenys su aukštesne už TiO₂ O2p valentinės juostos energija. Tai sumažina draustinės energijos juostos plotį ir pastumia absorbcijos spektrą. Teigiama,

kad anglis fotokatalizatoriaus paviršiuje suformuoja junginius, kurie veikia kaip matomos šviesos sugerties centrai [71].

Populiariausias šiuo metu TiO_2 fotokatalitinių savybių pagerinimo metodas – jo legiravimas azoto atomais [46, 69, 72]. Įterpus azotą į titano oksido struktūrą, absorbcijos spektras pasislenka į matomos šviesos spektro pusę, keičiasi jo lūžio rodiklis, padidėja kietumas, elektrinis laidumas, tamprumo modulis. Azoto atomai gali įsiterpti į TiO_2 struktūrą vietoje deguonies arba į kristalinės gardelės tarpmazgius. Pakeitus deguonį, virš TiO_2 valentinės juostos susiformuoja naujas lygmuo, o integravus azotą į gardelės tarpmazgius – lygmuo yra 0,76 eV „aukščiau“ valentinės juostos [73].

Azoto joninis spindulys (1,71 Å) yra kur kas didesnis negu deguonies (1,4 Å). Dėl to kyla sunkumų pakeičiant deguonį azotu [74]. Tam, kad būtų išlaikytas elektrinis neutralumas ir formuotųsi deguonies vakansijos, trys deguonies atomai turi būti pakeisti dviem azoto atomais. Kaip parodyta 2.8 pav., azoto įterpimas susiaurina TiO_2 draustinės energijos juostos plotį iki 2,5 eV ir fotonų absorbcijos energija sumažėja [75].



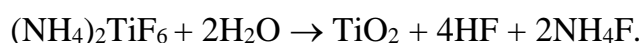
2.8 pav. TiO_2 draustinės juostos pakitimo legiruoiant azoto atomais schema [75].

Iš perspektyviausių TiO_2 dekoravimo azotu metodų išskiriamas atkaitinimas NH_3 aplinkoje [76], įsodrinimas azoto turinčiu prekursoriumi aukštose temperatūrose [77] bei TiO_2 sintezė hidrolizė dalyvaujant azoto junginiams [78].

Dar vienas perspektyvus TiO₂ legiruojantis elementas yra fluoras [79]. Yu su bendraautorais [70] nustatė, kad legiruoiant fluoro atomais, Ti⁴⁺ persitvarko į Ti³⁺. Žinoma, kad, esant tam tikram Ti³⁺ kiekiui, sumažėja elektronų ir skylių rekombinacija, o tai didina fotokatalizinį aktyvumą. TiO₂ legiravimo fluoridu darbe teigiama, kad fotokatalizinio aktyvumo padidėjimą iš esmės lemia struktūros kristališkumas. Šie teiginiai grindžiami fotokatalizinio aktyvumo analize, veikiant UV spinduliais. Vėlesni tyrimai parodė, kad legiravimas fluoridu sukelia geresnę šviesos sugertį regimosios šviesos srityje dėl atsiradusių deguonies vakansijų TiO₂ gardelėje [80]. Skirtingai nuo azoto atomų fluoras lengvai pakeičia deguonį, nes jų jonų spinduliai yra artimo dydžio (F⁻ 1,33 Å, O²⁻ 1,4 Å) [79].

Haneda darbe [81] TiO₂ buvo legiruojami azotu, fluoru ir jų mišiniu, naudojant miltelių pirolizės technologiją ir prekursorius, kuriuose buvo azoto ir fluoro atomų. Legiruotas azotu ir fluoru TiO₂ pasižymėjo didžiausią fotokatalizinį aktyvumą nepriklausomai nuo šviesos šaltinio (tiek UV, tiek regimąja šviesa).

Gerai žinomas modifikavimo fluoru ir azotu metodas – apdoroti titano oksido paviršių fluoro ir azoto rūgštimis [82]. Vienas perspektyviausių sprendimų gauti titano oksidą su įterptais fluoro ir azoto jonais yra amonio heksafluortitanato termolizė ((NH₄)₂TiF₆) [83]:



Susintetintas tokiu metodu TiO₂ pasižymi aukštu fotokataliziniu aktyvumu esant regimosios šviesos diapazonui [84]. Darbe parodyta, kad, vykstant (NH₄)₂TiF₆ termolizei, formuojasi TiO_xN_yF_z sudėties dalelės.

2.7.3. Dekoravimas metalų nanodalelėmis

Kitas alternatyvus TiO₂ kaip fotokatalizatoriaus struktūros modifikavimo metodas yra metalo nanodalelių nusodinimas ant TiO₂ kristalų. Teigiama, kad taurieji metalai, įskaitant Pt, Ag, Au, Rh, Pd bei Ni ir Cu labai padidina TiO₂ fotokatalizinį aktyvumą [85]. Šiuose metaluose Fermio lygmuo yra mažesnis

negu TiO_2 , todėl šviesos kvantų sužadinti elektronai gali peršokti iš TiO_2 laidumo juostos į metalo daleles, nusodintas ant TiO_2 paviršiaus, o fotogeneruojamos skylės lieka valentinėje TiO_2 juostoje. Tai gerokai sumažina elektronų ir skylių rekombinacijos galimybę TiO_2 anatazo kristale o heterostrukūros fotokatalizinis aktyvumas padidėja. Literatūroje randama daug faktų, įrodančių, kad fotokatalizatorių savybės priklauso nuo metalo nanodalelių dispersiškumo laipsnio. Kai metalo nanodalelių dydis $< 2,0$ nm, kompozitai pasižymi aukštu fotokataliziniu aktyvumu [86]. Kartu spėjama, kad pernelyg didelė metalo nanodalelių koncentracija blokuoja TiO_2 paviršių ir sumažina fotonų sugertį. Be to, metalo nanodalelės kartais veikia kaip elektronų ir skylių rekombinacijos centrai, o tai sumažina fotokatalizatoriaus veiksmingumą [87]. Metalų nanodalelėms nusodinti ant TiO_2 pasiūlyti keli būdai. Vienas dažniausiai taikomų – metalų jonų redukavimas ant TiO_2 paviršiaus UV šviesa. Pasiūlyta TiO_2 dekoruoti taurių metalų nanodalelėmis (Ag, Au, Pt) (iki 1 mas. %) zolių-gelių metodu [87]. Me/ TiO_2 katalizatoriai parodė aukštą fotokatalizinį aktyvumą tartrazino fotodegradacijos reakcijai, šviečiant regimąja šviesa. Ištirtų katalizatorių fotokatalizinis aktyvumas mažėja eilėje: $\text{Au}/\text{TiO}_2 > \text{Ag}/\text{TiO}_2 > \text{Pt}/\text{TiO}_2 > \text{susintetintas TiO}_2 > \text{TiO}_2$ (P-25).

Ištirta retųjų metalų įtaka TiO_2 fotokataliziniam aktyvumui: dekoravimas paladžiu padidina TiO_2 aktyvumą oksiduojant 1,4-dichlorbenzeną [88]; CO_2 fotoredukcijos vandeniliu susidarant CH_4 reakcijoje aukštą aktyvumą rodo Rh/ TiO_2 fotokatalizatoriai [89]. Naudojant TiO_2 miltelius, dekoruotus variu, pastebėta CO_2 fotoredukcija [90]. Produktų sudėtyje buvo aptikta metano ir etileno. H_2 sintezė fotoredukcijos metodu iš vandeninio metanolio tirpalo ant Cu/ TiO_2 fotokatalizatorių aprašyta [91].

2.7.4. TiO_2 dekoravimas puslaidininkių nanodalelėmis

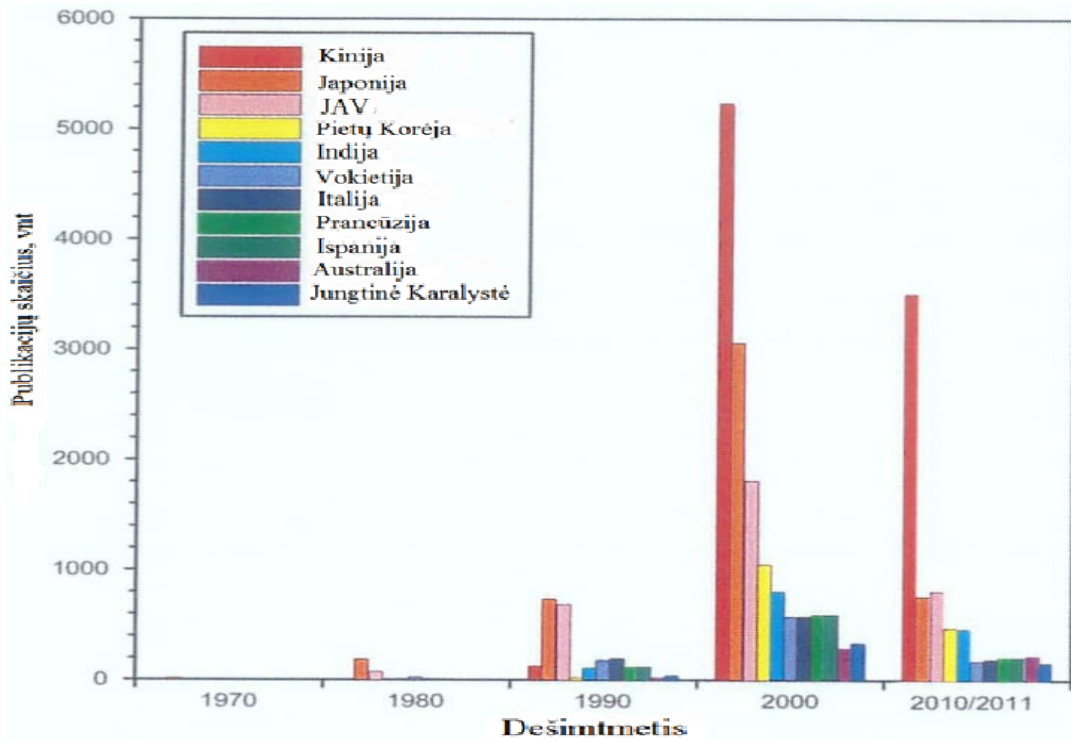
Kontaktuojančių skirtingų puslaidininkių, turinčių skirtingus energijos lygmenis, specifinė sąveika tapo ir TiO_2 struktūrų modifikavimo priemone [92]. Sistemos, sudarytos iš kelių puslaidininkinių nanodalelių, pasižymi

aktyvumu matomos šviesos spektre, o dėl didelės krūvininkų atskirties turi didelį fotokatalizinį aktyvumą [93]. Tinkama dviejų puslaidininkių valentinės ir laidumo juostų padėtis garantuoja efektyvų krūvininkų pernešimą nuo vieno iki kito. Siauresnio draustinės energijos tarpo puslaidininkis, turintis neigiamesnį už TiO_2 pralaidumo lygį, atlieka titano oksido dirgiklio vaidmenį, pats susižadindamas regimajai šviesai. Be to, energetinis tarpas tarp atitinkamų lygmenų garantuoja krūvininkų perdavimą kaimyninei nanodalelei ir palengvina elektronų ir skylių atskirtį [93]. Efektyvus elektrono tarp TiO_2 ir dirgiklio perdavimas vyksta, kai TiO_2 laidumo juosta yra teigiamesnė už dirgiklio [88]. Tokiuose fotokatalizatorių kompozituose, veikiant regimajai šviesai, krūvininkų generacija vyksta tik dirgiklio nanodalelėse, sužadintiems elektronams peršokant į TiO_2 laidumo juostą. Kai dirgiklio valentinė juosta yra aukščiau TiO_2 valentinės juostos viršutinės dalies, skylės, sugeneruotos dirgiklio valentinėje juostoje, lieka ten pat. Tokios elgsenos geru pavyzdžiu yra p- $\text{Cu}_2\text{O}/n\text{-TiO}_2$ sandūros. Tokias hibridines struktūras siūloma naudoti vandens fotokataliziniam skaldymui, o jų derinius ar plonus sluoksnius – saulės baterijų elementų konstrukcijose [94].

2.8. Fotokatalizės taikymo sritys

Fotokataliziniai procesai plačiai taikomi įvairiose srityse. Pastaruoju metu heterogeninė fotokatalizė įsitvirtino kaip pigi ir tvari technologija, skirta iš vandens ir oro išvalyti pavojinguosius teršalus, įskaitant organinius junginius ir sunkiuosius metalus [94]. Ši technologija aktyviai puoselėjama Japonijoje, JAV, Indijoje ir Kinijoje. 2.9 paveiksle pavaizduota 30 metų mokslinių straipsnių publikacijų raida šioje srityje [95]. Skirtingai nuo tokių procesų, kaip atvirkštinis osmosas, nano- ir ultrafiltracija, fotokatalizė yra pigi ir potencialiai savarankiška vandens valymo technologija. Naudodama saulės šviesą ar ultravioletinius spindulius, fotokatalitinio valymo technologija yra pigi ir ekologiškai švari. Be to, fotokatalizės procesams įgyvendinti pakanka nesudėtingų įrenginių, tinkamų besivystančioms ar elektros energijos

stokojančioms šalims. Fotokatalizė sėkmingai naudojama gelam vandeniui dezinfekuoti ir blukinti daugelyje besivystančių šalių [96]. Pastūmus šviesos sugerties kraštą matomosios link, TiO₂ ir anatazo nanodarinių kontūrai galėtų būti ypač plačiai taikomi minėtose srityse.



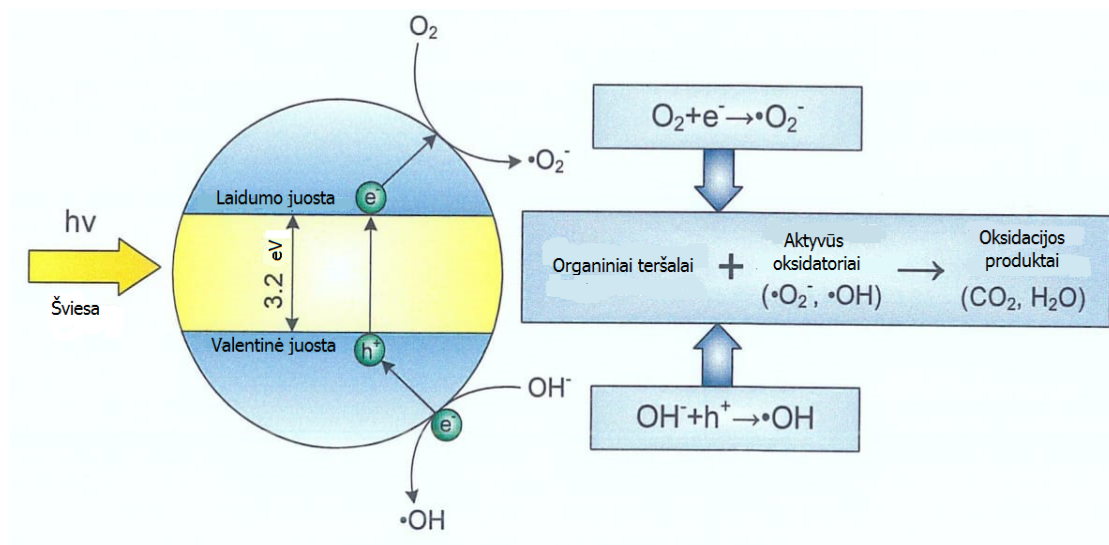
2.9 pav. Mokslinės publikacijų skaičius apie fotokatalizatorius [95].

2.9. Organinių teršalų ardymo TiO₂ paviršiuje mechanizmas

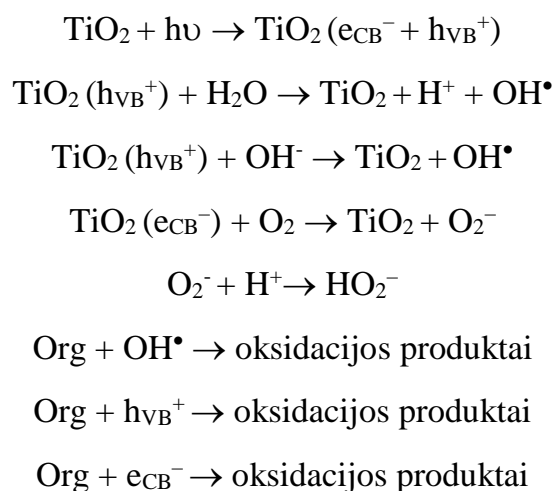
Veikiant šviesai TiO₂ dalelėse formuojasi elektronų ir skylių poros, gebančios oksiduoti organinius teršalus nuotekose iki CO₂ ir H₂O ir suardyti beveik visas nuodingąsias organines medžiagas [94, 97]. Skylės, išeidamos iš dalelės paviršių, reaguoja su elektronų donoru ir hidroksido jonais, formuodamos stiprius oksidatorius: hidroksilinius ir superoksidinius radikalus. Be to, laidumo elektronai, išeidami iš TiO₂ paviršių, reaguoja su deguonimi [98] susidarant superoksido anijono radikalui, O₂^{-•}. Tokių dalelių formavimasis TiO₂ paviršiuje suteikia jam stiprių oksidacinių savybių ir gebėjimą per fotokatalizinę oksidaciją mineralizuoti kenksmingąsias medžiagas iki H₂O ir

CO₂. 2.10 paveiksle pavaizduota aktyvių oksidatorių formavimosi ant TiO₂ paviršiaus schema dėl šviesos energijos sugerties.

OH• yra stiprus oksidatorius. Šio radikalo standartinis oksidacijos–redukcijos potencialas yra 2,8 V. Tai leidžia oksiduoti daug organinių junginių iki CO₂ ir H₂O [99]. Procesus, vykstančius ant TiO₂ paviršiaus oksiduojant organinius teršalus, galima aprašyti tokiomis reakcijomis [100]:



2.10 pav. OH• ir O₂⁻ dalelių susidarymas ant TiO₂ paviršiaus veikiant šviesai [99].



Vandens ir oro valymo fotokatalizinės sistemos, naudojančios dirbtinius ultravioletinius spindulius, jau parduodamos rinkoje. Saulės šviesos fotokatalitinio valymo įranga šiuo metu dar tik bandoma. Be to, fotokatalizės ir

membraninio valymo derinys leidžia sumažinti filtravimo membranos užterštumą ir labai padidinti vandens valymo efektyvumą.

Azoto oksidų kiekis tuneliuose vasaros mėnesiais yra rimta problema, ypač intensyvaus eismo miestuose. Ir Japonijoje, ir Europos šalyse tunelių statyboms plačiai naudojamas cementas su TiO_2 . Ultravioletinių lempų apšviestuose tuneliuose išmetamų azoto oksidų kiekiai gerokai sumažinami [101].

2.10. Vandens fotolizė

Vandenilis yra ekologiškai švarus energijos šaltinis. Šiuo metu vandenilis gaminamas iš įvairių pirminių šaltinių, tokių kaip dujos, mazutas, metanolis, biomasė ar anglis [102]. Tačiau dėl galimybės panaudoti saulės energiją daugiausia dėmesio sulaukė vandens fotolizė. Tad saulės šviesos fotokatalizatorių tiesioginis naudojimas yra efektyviausias vandenilio gamybos būdas. Susidomėjimas TiO_2 fotokatalizatoriais ypač sustiprėjo po to, kai Japonijos mokslininkai Honda ir Fujishima 1972 m. sugebėjo gauti vandenilį, apšvietę TiO_2 vandens suspensiją UV šviesa [103].

Termodinaminiu požiūriu, vandens fotolizė vyksta su Gibso laisvosios energijos teigiamu pokyčiu ($\Delta G^0 = 237,2 \text{ kJ/mol}$, $1,23 \text{ eV}$ vienam elektronui) [104]. Vandeniui skaldyti absorbuoto fotono energija turi būti didesnė už šią energiją. Elektrocheminiu požiūriu vandens skaldymas į vandenilį ir deguonį yra procesas, kuriame dalyvauja du elektronai. Puslaidininkiniai fotokatalizatoriai, kurių draustinės energijos juostos plotis $>1,23 \text{ eV}$, įveikia vandens skilimo Gibso laisvąją energiją. Tačiau tokio fotokatalizatoriaus laidumo juosta turi būti aukščiau už vandens redukcijos potencialą, o viršutinė valentinės juostos dalis turi būti žemiau už vandens oksidacijos potencialą.

2.11. Neorganinių junginių valymas iš vandens

Žinia, kad gyvsidabris, chromas ir švinas vandenyje yra labai pavojingi žmogaus sveikatai. Tokių metalų pašalinimas – svarbi užduotis, norint gauti kokybišką vandenį. Naudojant heterogeninę fotokatalizę galima pašalinti sunkiuosius metalus iš nuotekų, redukuojant juos ant TiO_2 . Be to, nustatyta, kad naudojant TiO_2 galima taip pat fotoredukuoti auksą, platiną ir sidabrą iš pramoninių nuotekų.

Nuotekų sudėtyje yra tiek organinių, tiek neorganinių junginių. Jie jautrūs fotocheminėms transformacijoms ant katalizatoriaus paviršiaus. Bromatas, chloratas, azidas, halogenido jonai, azoto oksidas gali būti fotosuskaldyti ant TiO_2 paviršiaus. AgNO_3 , HgCl ir metaloorganiniai junginiai (pvz., CH_3HgCl) tokiu būdu irgi gali būti pašalinami iš vandens [105].

2.12. Naudojimas medicinoje

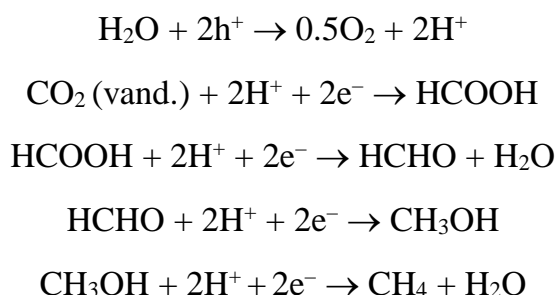
Japonijos mokslininkai nustatė, kad TiO_2 įterpimas į audinius suteikia jiems antibakterinių savybių [106]. Xu [107] ir Zhang [108] TiO_2 nanodaleles panaudojo fotodinaminėje terapijoje naikindami vėžines ląsteles. Įterpus TiO_2 nanodaleles į naviko vietą ir šviečiant UV optinio pluošto kabeliu, minėtų darbų autoriams pavyko sunaikinti storosios žarnos naviką [94]. Tai siejama su auglio ląstelių oksidacija reaktyviu deguonimi, susidarančiu TiO_2 paviršiuje dėl šviesos kvantų absorbcijos.

2.13. CO_2 redukavimas

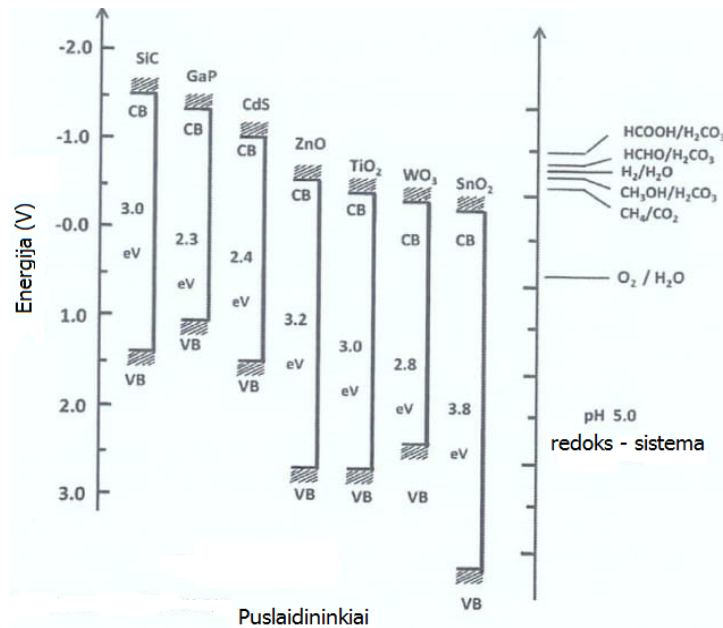
Šiuo metu susiduriama su dviem pagrindinėmis globaliomis problemomis: ekologine – CO_2 kiekio atmosferoje mažinimo būtinybe – ir energetine – ekologiško ir efektyvaus kuro poreikiu. Abi problemas bandyta spręsti tiesioginio CO_2 ir H_2O garų katalizines fotoredukcijos būdu. Vienas pavyzdžių – panaudoti fotokatalizatorių p-GaP, galintį selektyviai redukuoti

CO₂ iki metanolio [109]. Šis procesas buvo tiriamas ant TiO₂, ZnO, CdS, SiC ir WO₃ pagrindų, pasižyminčių puslaidininkinėmis ir fotokatalizinėmis savybėmis, juos apšvietus ksenono lempa [110]. Pagrindinis reakcijos produktas buvo metanas, bet jame aptikta metano rūgšties, metanolio ir metanolio pėdsakų.

CO₂ redukcijos iki metano procesas yra daugiapakopis. Vyrauja nuomonė [111], kad procesas vyksta tokia seka:

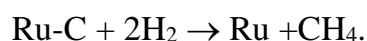


Pabrėžiama, kad laidumo ir valentinės zonų išsidėstymas lemia reakcijos produktų sudėtį ir galimybę reakcijai vykti pačiai. 2.11 paveiksle parodyta laidumo ir valentinės zonų išsidėstymo schema įvairioms puslaidininkinėms medžiagoms priklausomai nuo jų redukcijos potencialų (standartinio vandenilio elektrodo atžvilgiu). JAV mokslininkai sukūrė kompozicinę regimosios šviesos fotokatalizatorių selektyviai CO₂ redukcijai iki CO. Pagrindiniai šio fotokatalizatoriaus komponentai yra fermentas (katalizatorius), sensibilizatorius ir TiO₂ nanodalelės [112]. Skirtingai nuo kitų, iš TiO₂ pagrindu sukurtų fotokatalizatorių pastarasis išsiskiria selektyvumu ir leidžia gauti galutinį produktą be priemaišų. Tačiau vertingiausias CO₂ fotoredukcijos produktas yra metanas ir jo dariniai, todėl šiuo metu intensyviai ieškoma selektyvaus fotokatalizatoriaus CH₄ sintezei.



2.11 pav. Skirtingų puslaidininkių juostų schema [112].

Gratcelis su kolegomis, naudodami fotokatalizatoriumi TiO_2 , dekoruotą Ru/RuO_x dalelėmis, gavo metaną iš CO_2 , H_2 ir argono mišinio. 100 g TiO_2 nanodalelių apšvietus šviesa, artima saulės spektrui, metano susidarymo greitis buvo 116 ml/h. Thampi [113] taip pat pastebėjo, kad, naudojant Ru/TiO_2 fotokatalizatorių, rutenio karbidas (Ru-C) daro įtaką CO_2 redukcijai, ir pateikė šio proceso reakcijos lygtis:



Amerikiečių mokslininkai [111] didelių laimėjimų šioje srityje pasiekė, panaudoję TiO_2 nanovamzdelius, suformuotus Ti anodavimo būdu papildomai dekoruojant juos Cu ir Pt nanodalelėmis. Laboratorijoje pasiektas 160 $\mu\text{L/val.}$ našumas, naudojant tik 1 g TiO_2 nanovamzdelių. Šis rezultatas 20 kartų viršijo visų kitų anksčiau minėtų metodų našumą, bet ir jis per mažas, kad tiktų pramoniniam naudojimui. Tad pastaruoju metu intensyviai vyksta paieška naujų, dar efektyvesnių šio proceso fotokatalizatorių, pagrindinį dėmesį sutelkiant į TiO_2 , dekoruotu metalų bei puslaidininkių nanodalelėmis [113–119].

Apibendrinami literatūrinę apžvalgą, galime suformuluoti pagrindinius reikalavimus idealiam fotokatalizatoriui: cheminis ir biologinis inertiškumas, fotokatalitinis stabilumas, pigumas ir aktyvumas kuo platesniame saulės šviesos ruože. TiO_2 beveik atitinka reikalavimus, keliamus idealiam fotokatalizatoriui, bet jo trūkumas – per mažas aktyvumas regimosios saulės šviesos diapazone. Todėl tyrimai, siekiant pagerinti absorbcines TiO_2 nanodarinių savybes ir aktyvumą, laikomi perspektyviais.

Darbai, referuoti literatūrinėje apžvalgoje, rodo, kad fotokatalizinis TiO_2 medžiagų aktyvumas priklauso nuo jų fazinės sudėties bei struktūros ir gali būti valdomas keičiant dalį atomų kitais ar legiruojant jų paviršių siauresnio draustinio tarpo puslaidininkų nanodalelėmis. Tačiau, nežiūrint į tyrimų su TiO_2 nanodarinių gausą, geru katalitiniu aktyvumu pasižyminčių TiO_2 heterostrukturų paieška išlieka aktualia nūdienos problema. Jai sėkmingai spręsti reikia sukurti poringas TiO_2 heterostrukūras, efektyviai absorbuojančias platų saulės šviesos spektro ruožą ir generuojančias aktyvias krūvininkų poras, esant kuo mažesnei rekombinacijos tikimybei.

2.14. Vario oksidai, Cu_2O ir CuO

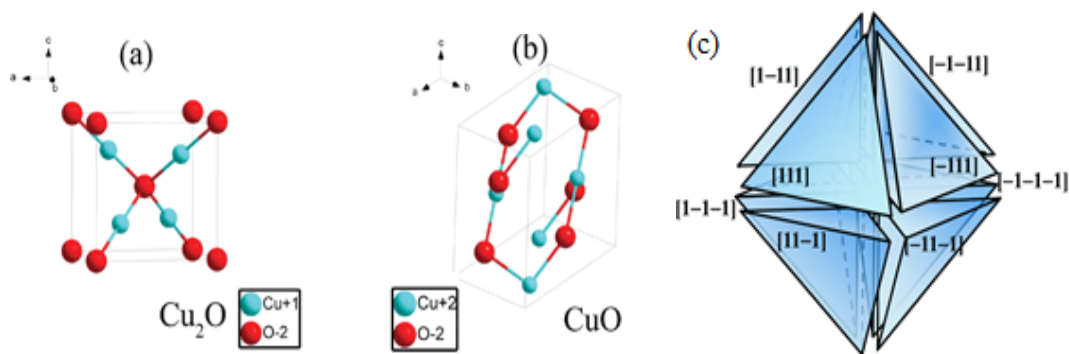
Per pastarą dešimtmetį įvairios morfologijos vario oksidai sulaukė didelio mokslininkų susidomėjimo dėl galimybės panaudoti juos saulės elementuose, jutikliuose, Li^+ jonų baterijose, davikliuose, katalizatoriuose, antimikrobiniuose paviršiuose ir kt. [120]. Vario oksidais dekoruotos nanosistemos taikytos fotokatalitiniam vandens skaldymui, daug publikacijų skirta ir $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ nanokompozitinėms struktūroms. Paskelbta šimtai darbų, kuriuose įvairiais metodais susintetinti vario oksidai formuojami ant įvairių metalų ar jų oksidų paviršiaus, siekiant išgauti naujomis, dažnai neįprastomis savybėmis pasižyminčias heterostrukūras [121]. Nepaisant to, pastarieji yra vis dar vienas iš aktualesnių tyrimo objektų šių dienų medžiagotyroje. Pagrindinė to priežastis – pigi, aplinkos nežalojanti, plačiai paplitusi medžiaga,

kurios nanometrinių ar submikroninių dimensijų darinių sintezė nėra sudėtinga [122].

Cu_2O ir CuO yra p tipo puslaidininkiai. Jų draustinių juostų pločiai atitinkamai lygūs 2,1 eV ir 1,2 eV. Abi gamtoje randamos medžiagos turi vieną kristalografinę formą. Tenoritas (CuO) – monoklininės struktūros ($a = 4,653 \text{ \AA}$, $b = 3,41 \text{ \AA}$ ir $c = 5,108 \text{ \AA}$). Jame kiekvienas vario atomas sujungtas su keturiais deguonies atomais (2.12 pav. b) [123]. Kupritas (Cu_2O) yra kubinės struktūros ($a = b = c = 4,27 \text{ \AA}$) (2.12 pav. a). Remiantis cheminių ryšių teorijos pagrindais apie kristalų augimą, termodinamiškai gali būti apskaičiuotos oktaedrinų kristalų augimo galimos orientacijos (2.12 pav. c). Nustatyta, kad termodinamiškai stabiliausi yra $\{111\}$ plokštuma orientuoti kristalai, o jų briaunos yra chemiškai aktyvesnės nei plokštumos. Dėl savo paprastos struktūros, Cu_2O ir CuO pasižymi didele morfologine įvairove ir gali kristalizuotis įvairiomis polimorfinėmis formomis, įskaitant oktaedrine, kubines, nupjauto kubo, rombines ir rutulio (2.12 pav.) [124].

Praeityje metalinio vario ir vario druskų kompleksai buvo naudojami kaip dezinfekuojanti medžiaga. Šiandien varis naudojamas kaip fungicidas ir baktericidas. Varis taip pat yra vienas iš tų elementų, kurie būtini įprastiems metaboliniams procesams vykti žmogaus organizme. Nors žmogaus epitelinis audinys yra mažai jautrus variui, mikroorganizmai yra ypač jautrūs šio metalo jonams [125]. Tačiau pats varis nėra termodinamiškai stabilus ir normaliomis sąlygomis greitai oksiduojasi, dėl ko tokių paviršių aktyvumas sumažėja.

Per pastaruosius 20 metų buvo surasti metodai ultramažiems, didelio ploto, aktyviam briaunam turintiems ar lapinės struktūros vario oksidams gauti. Literatūroje taip pat galima rasti darbų, kuriuose būtų tirtos antimikrobinės vario oksidų savybės ir jų priklausomybė nuo dalelių morfologijos. Cu_xO – kur kas pigesnis nei sidabras, o sumaišytas su polimerais yra stabilus tiek chemine, tiek fizikine prasme [126]. Be to, šių oksidų morfologija leidžia sukurti itin didelio ploto paviršiaus nanoobjektus, kas praplečia tokių dalelių aktyvumą.



2.12 pav. Kubinės struktūros Cu_2O kristalinė gardelė (a), monoklininės struktūros CuO gardelė (b), galimos oktaedrinė kristalų augimo plokštumos (c) [123].

2.15. Vario oksidų sintezė ir jų morfologijos ypatumai

Nuo McFadyen ir Matijevic su bendraautorais darbų 1973 m., kuriuose jie pirmieji sistemiškai ištyrė Cu_2O dalelių formą ir dydį, gautų redukuojant vario tartrato kompleksą gliukoze (Fehling elektrolitas), morfologiškai kontroliuojamų vario oksidų sintezė per pastaruosius dešimtmečius sulaukė daug mokslininkų dėmesio. Tai lėmė jų praktinio naudojimo perspektyvos fotonikos, nanoelektronikos, informacijos saugojimo, katalizės ir biojutiklių sistemose [128]. Išskiriami du pagrindiniai nanodalelių gavimo būdai: iš viršaus į apačią (angl. *top-down*) ir iš apačios į viršų (angl. *bottom-up*) [129]. Pirmuoju metodu nanodalelės gaunamos įvairiais metodais smulkinant pradinę medžiagą. Vario oksidams gauti dažniau taikomas antrasis metodas. Nanodalelės formuojamos redukuojant metalų druskas arba skaldant metastabilius organometalinius junginius. Siekiant griežtai kontroliuoti augimo kryptį ir/ar medžiagų morfologiją kristalizacijos centrų susidarymo metu, į reakcijos mišinį dedama stabilizatorių – paviršiaus aktyviųjų medžiagų. Dažniausiai naudojami polietilenglikolis (PEG), cetiltrimetilamonio bromidas (CTAB), natrio dodecilsulfatas (SDS) ar etilendiamino tetraacto rūgštis (EDTA) [130].

Vienas iš alternatyvių būdų gauti švarius vario oksidus – elektrochemiškai nusodinti iš silpnai rūgščių vario druskų tirpalų (sulfato, acetato, chlorido ar nitrato). Tokiems oksidams suformuoti naudojama nuolatinė arba kintančioji srovė potenciostatinėmis, galvanostatinėmis ar impulsų sąlygomis. Elektrochemiškai nusodinti vario oksidai yra gryni ir kristaliniai, tačiau nanostruktūrizuotos formos jų augimą kontroliuoti yra sunkiau. Toks metodas buvo pasirinktas ir šiame darbe, motyvuojant tuo, kad tai lengvai pritaikomas gamyboje, nebrangus ir greitas būdas suformuoti vario oksidus ant įvairių paviršių, šiuo atveju TiO_2 .

2.16. Vario oksidais dekoruotos heterostrukūros

Metalo ir puslaidininkio heterostrukūroms dažnai būdingos puikios fotokatalizinės savybės. Tai siejama su Šotki barjero susiformavimu metalo ir puslaidininkio fazių sąlyčio riboje, kas gali užkirsti kelią elektrono ir skylės rekombinacijai [131]. Siekiant kontroliuoti metalo ir puslaidininkio nanostrukūras, būtina išsamiai žinoti jų susidarymo ir augimo mechanizmus. Pastaruoju metu daugiafunkcės metalo ir Cu_2O heterostrukūros sintetamos įvairiais cheminiais ir fizikiniais metodais, įskaitant ir Au- Cu_2O , Ag- Cu_2O , Pt- Cu_2O ir Pd- Cu_2O struktūras [132].

Daug tirtos Au- Cu_2O struktūros, tačiau pastarųjų metų darbai daugiausia yra orientuoti į jų dekoraciją tauriaisiais metalais, kas didina tokių darinių kaštus. Būtent dėl to buvo ieškoma ir kitų alternatyvų. Viena jų – Cu- Cu_2O struktūros. Nustatyta, kad $\{111\}$ plokštuma orientuotų Cu- Cu_2O paviršius labai padidina fotokatalizines savybes, lyginant su polikristaliniu Cu_2O [133]. Tokias struktūras pasiūlyta naudoti gliukozės jutikliams, CO ir N_2O oksiduoti [134]. Be to, buvo pasiūlytos ir kitos, unikalias chemines ir fizikines savybes turinčios Cu_2O dekoruotos heterostrukūros, tokios kaip NiO- Cu_2O [135], CuO- Cu_2O [136], TiO_2 - Cu_2O [137], Co_3O_4 - Cu_2O [138], ZnO- Cu_2O [139], grafenas- Cu_2O [140] bei anglies puslaidininkiniai nanokristalai (kvantiniai taškai)- Cu_2O [141].

2.17. Vario selenidas

Vario selenidas – *p* tipo puslaidininkinė medžiaga, kurios įvairioms stechiometrinėms (CuSe , Cu_2Se , CuSe_2 , Cu_2Se_3) ir nestechiometrinėms (Cu_{2-x}Se) formoms būdingos savitos optinės savybės. Cu-Se fazių Purbjė diagrama rodo, kad šių junginių terminis stabilumas kinta priklausomai nuo stechiometrinės sudėties [142]. Kambario temperatūroje CuSe yra heksagoninis; esant 48 °C temperatūrai formuojasi ortorombinė fazė ir grįžta atgal į heksagoninę fazę 120 °C temperatūroje. Aukštesnėje temperatūroje CuSe disproporcionuoja į Cu_{2-x}Se ir seleną. Kambario temperatūroje Cu_{2-x}Se , kai $0,15 \leq x \leq 0,2$, yra kubinės struktūros. Tiesioginis draustinės energijos juostos tarpas Cu_{2-x}Se , kai $x = 0,2$, yra 2,2 eV ir netiesioginis – 1,4 eV. Išskirtinė vario selenido nanostruktūrų savybė, lyginant su tūriniu kristalu, papildoma homogeniškai išplitusi sugerties juosta, turinti maksimumą ties 1,2 eV [142]. Kubinėje, centruotojo paviršiaus Cu_{2-x}Se gardelėje *a* parametras keičiasi nuo 0,568 nm iki 0,575 nm, kas atitinka $\text{Cu}_{1,4}\text{Se}$ ir $\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ sudėtį. Tvarkioji žemos temperatūros vario selenido fazė yra nuo $\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ iki Cu_2Se . Esant 350 °C temperatūrai, CuSe skyla į dvi fazes, jų *a* = 0,584 nm ir 0,565 nm. Atšaldant vario selenidą iki kambario temperatūros, formuojasi dvi fazės – žemos temperatūros Cu_2Se ir $\text{Cu}_{1,15}\text{Se}$ centruotojo paviršiaus kubinė gardelė su *a* = 0,563 nm. Baldhaupt ir kt. [143] sukūrė plonasluoksnes Cu_{2-x}Se plėveles, esant 150–275 °C pagrindo temperatūrai. Joms būdinga heksagoninė fazė. Pastebėta, kad, didinant pagrindo temperatūrą, plėvelės sudėtis nepriklauso nuo Se nusodinimo greičio, o dalelių dydis plėvelėje yra ~1 μm. Holo efekto ir dalinės varžos matavimai rodo, kad plėvelėse, kurių sudėtyje yra $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$, skylių judris yra $10 \text{ cm}^2 / (\text{V s})$, o jų koncentracija – $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [144].

2.18. Nanodalelių antimikrobinės savybės

Nanodalelės dažnai pasižymi unikaliomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Šias savybes, kurios nėra būdingos iš daug tų pačių atomų sudarytoms medžiagoms, lemia didelis jų paviršiuje esančių nekoordinuotų atomų su koordinuotais santykis ir kvantinės savybės [120]. Dėl šių savybių sidabro, vario, cinko, magnio ir titano oksidų nanodalelių baktericidinis poveikis dažnai yra efektyvesnis nei antibiotikų [145]. Be to, metalų nanodalelių antivirusinės ir antimikrobinės savybės gali būti stipresnės už tų pačių metalų jonų, nes atsparumą antibiotikams įgavusios bakterijos nėra atsparios nanodalelių ardomajai veiklai [146]. Dėl šių priežasčių pastaraisiais metais vis sparčiau tyrinėjamos įvairios medžiagos nm dydžių skalėje. Pagaminta daugybė medžiagų ir kosmetikos preparatų, savo sudėtyje turinčių sidabro nanodalelių, pasižyminčių antimikrobinėmis ir baktericidinėmis savybėmis. Sidabro nanodalelės, esančios medžiagų sudėtyje, padeda išvengti bakterijų kolonijų susidarymo. Dėl šių savybių sidabro nanodalelėmis siūloma dengti chirurginius instrumentus [147], kateterius [148], stomatologinius instrumentus, implantus [149], drabužius [150], maisto pakavimo foliją [151] bei naudoti geriamojo vandens apsaugai. Itin daug sidabro nanodalelių šiuo metu naudojama įvairiausių kremų ir kitų odos priežiūros priemonių gamyboje. Tačiau tauriųjų metalų naudojimas įvairių paviršių dekoracijai neišvengiamai padidina galutinę produkto kainą, todėl šiandien mokslininkai ieško naujų, pigesnių antimikrobinėmis savybėmis pasižyminčių junginių. Čia daug dėmesio skiriama tiek vario oksidams, tiek TiO_2 nanodariniams [152, 153].

Palyginus su sidabru, nuo vario dalelių difundavusių jonų kiekis per tą patį laiką mitybinėje terpėje yra didesnis ir tai siejama su vario oksidacija, kurią mitybinėje terpėje inicijuoja esantys Cl^- jonai [154]. Theja su bendraautoriais parodė, kad nanometrinio dydžio Cu_2O daug stipriau veikia mikroorganizmus nei 2 mM Cu^{2+} jonai [155]. Be to, nustatyta, kad iš Cu_2O difundavusių jonų kiekis yra gerokai mažesnis nei nuo Cu nanodalelių, o tokių

darinių antimikrobinės savybės yra sietinos ne su minimaliai difunduojančių vario jonų kiekiu, o būtent nanometriniu dydžio efektu [156].

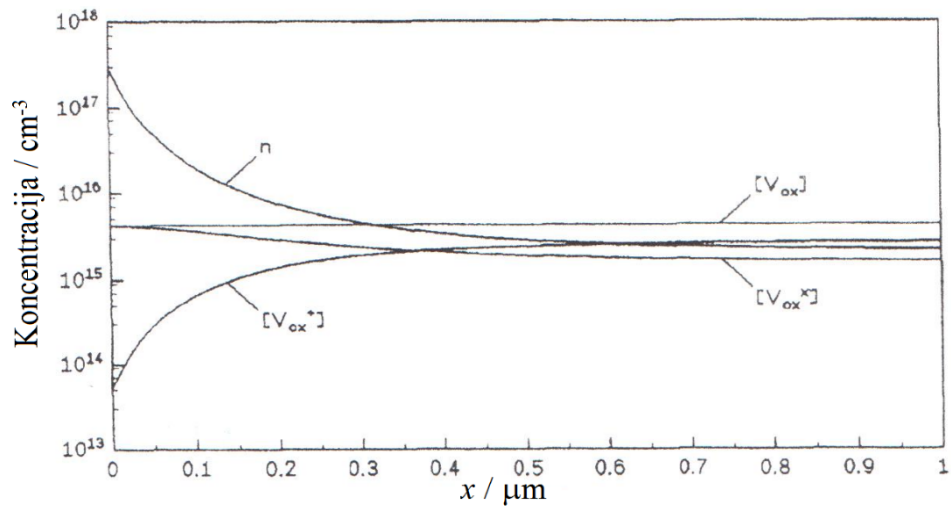
2.19. Prisotinimo vandeniliu (ang. *spilt over*) efektas

Heterogeninėje katalizėje prisotinimo dujų molekulėmis efektu vadinamas gebėjimas metalo, turinčio sąlytį su metalo oksidu, ir galinčio absorbuoti didelį šių dujų kiekį ir transportuoti jas į oksidinės fazės paviršių, rekombinuojant į H^+ bei e^- . Dėl to metalo oksido laidumas gali padidėti iki 10 mln. kartų [157].

Pirmojoje tarptautinėje konferencijoje, skirtoje medžiagų sandūrų prisotinimo (angl. *spilt over*) mažų dujinių molekulių ir atomų reiškiniams, pastarieji buvo apibrėžti kaip H_2 [158–162], O_2 [163], N_2 [164], CO [165–167] ir kitų dujinių produktų [168], absorbuotų ar susidariusių ant vienos fazės, pernešimas į kitą, turinčią sąlytį, bet negalinčią pačiai jas absorbuoti ar suformuoti [169]. Šis reiškinys pirmą kartą buvo pastebėtas Kuriacose 1950 m., tiriant vandenilio desorbciją $Pt|GeH_4$ sandūrose [170], o jo praktinė nauda – suformuojant H_xWO_4 bronzas kambario temperatūroje ant $Pt@WO_3$ katalizatorių paviršiaus vandenilio aplinkose [171]. Per paskesnius tris dešimtmečius dujinių molekulių ir jų radikalų prisotinimo efektai buvo nuodugniai ištirti įvairiose metalų|puslaidininkių ir metalų|dielektrikų sandūrose. Pirmuose darbuose šis reiškinys vandenilio atveju buvo siejamas su atominio vandenilio ir deuterio, absorbuoto Ni, Rh, Pd, Pt ar Ru metalais pernešant į puslaidininkinę fazę [158, 160, 161]. Spektroskopinių įrodymų apie atominių produktų transportą $Me|MeO_x$ sandūrose ilgai nebuvo gauta. Tad efektą vandenilio atveju bandyta aiškinti jo jono bei radikalų [160,161], jonų porų [172] ar H_3 [172,173] difuzija. Tačiau atominio vandenilio (H) difuzija iš metalų, gebančių absorbuoti vandenilį, į WO_3 [171,174, 175] ir MoO_3 [176, 177], susidarant kambario temperatūroje vandenilinėms bronzoms, liudijo H difuziją; H_2 atveju šios bronzos galėjo susidaryti tik 670 K ir aukštesnėse temperatūrose [176]. Be to, IR, EPR ir BMR spektroskopijoms buvo nustatytas

atominio vandenilio egzistavimas šių bronzų gardelių tarpuose [178,179]. Vėlgi tik H transportu iš Pt į SiO₂ Pt|SiO₂ katalizatorių kontūruose galima buvo pagrįsti eteno hidrinimo faktą [180]. Pažymėtina, kad ši reakcija nevyksta tiek ant vandeniliu prisotinto Pt paviršiaus, tiek ant SiO₂, bet vyksta ant SiO₂ katalizatoriaus, aktyvinto atominiu vandeniliu, išsiskiriančiu skaldant H₂ mikrobangomis [181]. Padaryta išvada, kad atominio vandenilio sąveika su metalų oksidais keičia jų paviršiaus krūvį ir savybes. Vėlesni metalų ir puslaidininkų sandūrų elektrinio laidumo tyrimai parodė milžinišką sandūros laidumo padidėjimą *spilt-over* sąlygomis. Jis buvo taip pat siejamas su atominio vandenilio transportu ir jonizacija, susidarant H⁺ jonui ir elektronui [182–184]. Laikyta, kad vandenilio jonizacijos reakcija neturėtų vykti pačioje platinoje ar jos paviršiuje, nes vienas tūris Pt be pokyčių gali sugerti 35 tūrius H₂ [185]. Elektrinio laidumo pokyčiai vandenilio aplinkoje taip pat buvo nustatyti TiO₂ [186,187], SnO₂ [188] ir ZnO [189] sandūrose su tauriaisiais metalais. Tai, kad šie pokyčiai vyksta kambario temperatūroje, jų negalima buvo paaiškinti deguonies vakansijų susidarymu.

Šiuolaikinis požiūris į *spilt over* vandenilį (H^{*}) stipriai skiriasi nuo 1960–1990 m. koncepcijų. Jo negalima grįsti vien elementaria mažų atomų, jų radikalų ar jonų difuzija iš metalinės fazės į puslaidininkinį kontūrą be H₂ ar H sudėties pokyčių ir sąveikos su puslaidininkine faze, susidarant H^{*}, e, bei jų egzistencija grįstų naujų MeO_x paviršiaus energinių būsenų [157]. Eksperimentiniai tyrimai ir šiuolaikiniai Me|Me_xO sandūrų energinių būsenų teoriniai modeliai liudija, kad *spilt over* vandenilio atveju elektronų koncentracija Me_xO, tarkime, TiO₂, paviršiuje išauga eksponentiškai [187, 190] (2.13 pav.). Vadovaujantis šiais faktais, šiame darbe pirmą kartą bandoma pritaikyti *spilt over* efektą tolygiam Ti|TiO₂ elektrodų Nv paviršiaus dekoravimui puslaidininkinėmis Cu₂O, CuO, Cu_xSe_y nanodalelėmis elektrocheminio nusodinimo būdu bei Ti|TiO₂ Nv/MoS₂ heterostrukūrų elektriniam laidumui valdyti.



2.13 pav. Elektronų ir skirtingo krūvio deguonies vakansijų koncentracijų kaita TiO_2 paviršiniame sluoksnyje *spilt over* vandenilio sensibilizacijos atveju [187, 190].

3. EKSPERIMENTO METODIKA

3.1. Medžiagos

1. Titano folija (99,7 %, 0,127 mm storio, Sigma-Aldrich).
2. Vario acetatas $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,0 %, Sigma-Aldrich).
3. Vario sulfatas $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %, Sigma-Aldrich).
4. Selenitinė rūgštis H_2SeO_3 (98,0 %, Sigma-Aldrich);
5. Magnio acetatas $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %, Sigma-Aldrich).
6. Magnio sulfatas $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %, Sigma-Aldrich).
7. Tiourėja $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (99,0 %, Sigma-Aldrich).
8. Acto rūgštis CH_3COOH (99,8 %, Eurochemicals).
9. Acetonas CH_3COCH_3 (99,8 %, Eurochemicals).
10. Amonio fluoridas NH_4F (99,9 %, Sigma-Aldrich).
11. Etilenglikolis $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (99,0 %, Eurochemicals).
12. Etanolis $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (99,8 %, Sigma-Aldrich).
13. Amonio heptamolibdatas $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %, Sigma-Aldrich).
14. Trietanolaminas $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (98 %, Sigma-Aldrich).

3.2. Prietaisai ir priemonės

1. Platinos elektrodai (Rusija).
2. Grafito elektrodai (Rusija).
3. Termostatas *Thermo scientific Heraeus* (JAV).
4. pH-metras *Orion 3-Star Plus* (JAV).
5. Ampermetras *M2044* (Rusija).
6. Voltmetras *M1104* (Rusija).
7. Programuojama krosnis, *Zhermack* (JAV).
8. Žeminantis transformatorius *F4310* (Rusija).
9. Lauko formos analizatorius Φ *564 F6923* (Rusija).
10. Skenuojantysis elektroninis mikroskopas *Helios NanoLab 650* (Olandija).

11. Indukuotos plazmos optinės emisijos spektrofotometras *Optima 7000 DV*, (JAV).
12. Rentgeno spindulių difraktometras *Bruker D8 Advance* (Vokietija).
13. Programuojamas kintamos srovės šaltinis *Chroma AC 61602* (Taivanas).
14. Potenciostatas / galvanostatas *Autolab 302* (Olandija).
15. Ramano spektrometras *Renishaw* (Kinija).

3.3. Titano poringos anodinės dangos formavimas

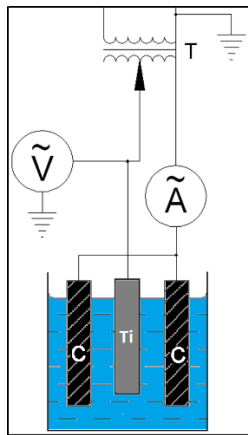
Pirmiausia buvo iškerpami kvadrato formos pavyzdžiai ($S_{\text{pav}} \approx 12 \times 12 \text{ mm}$) su $\sim 1 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ilgio kojele iš grynos ($\text{Ti} \geq 99,7 \%$), 0,127 mm storio titano folijos. Ti pavyzdžių paviršius buvo valomas acetonu, etanolu ir vandeniu ultragarso vonelėje, po 480 s kiekviename. Pavyzdėliai buvo plaunami distiliuotu vandeniu ir džiovinami šilto oro srove. Paruošti elektrodai buvo laikomi uždarame inde.

Ti elektrodai buvo anoduojami $\sim 150 \text{ mL}$ talpos dvigubų sienelių termostatuojamame stikliniame reaktoriuje, kurio vidus buvo futeruotas polikarbonato sluoksniu. Didžioji dauguma eksperimento buvo atlikta naudojant etilenglikolio elektrolitą, papildomai pridedant 10–30 mL L^{-1} vandens ir 0,1–0,35 % (masės) amonio fluorida. Proceso metu, naudojant nuolatinės srovės šaltinį, ampermetrą ir voltmetrą, buvo palaikomas pastovus 50 V įtampos kritimas ant darbinio (Ti folija) ir pagalbinio (platina) elektrodų. Atstumas tarp Ti ir Pt elektrodų – $\sim 4 \text{ cm}$. Elektrolito temperatūra ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) buvo palaikoma programuojamu termostatu ir papildomai kontroliuojama termometru. Proceso metu elektrolitas buvo maišomas magnetiniu maišikliu. Anodavimo trukmė – nuo 0,5 iki 24 val. Siekiant sumažinti titano oksido plėvelės barjero storį, proceso pabaigoje anodavimo įtampa buvo mažinama iki 30 V 1 V/min. greičiu. Visi pavyzdžiai buvo anoduojami šviežiame elektrolite. Darbo pabaigoje elektrodai, siekiant išvalyti nuo anodavimo metu susidariusių „šiukšlių“ (angl. „derbis“), buvo patalpinami į ultragarso vonelę ($\sim 6 \text{ s}$), paskui plaunami etilenglikoliu ir distiliuotu vandeniu. Susidariusios nanovamzdelinės

struktūros amorfinės dangos buvo kristalizuojamos oro aplinkos mufelinėje krosnelėje, išlaikant 450 °C temperatūroje 2 h. Temperatūros kėlimo greitis – 10 °C/min.

3.4. Anodiškai oksiduoto Ti dekoravimas Cu₂O kristalais

Vario oksidai ant anodiškai suformuoto titano oksido nanovamzdelių (Ti Nv) paviršiaus buvo nusodinami elektrochemiškai naudojant kintamąją tinklo dažnio srovę. Dalis tyrimų buvo atlikta kitų dažnių (nuo 10 iki 250 Hz) srityse. Tam naudota stiklinė celė su šešiais simetriškai išdėstytais grafito strypeliais (pagalbiniais) ir darbiniumi Ti/TiO₂ elektrodu (3.1 pav.).



3.1 pav. Cu₂O nusodinimo ant anodiškai oksiduoto Ti elektrinė schema. T – žeminantysis transformatorius; A – ampermetras; V – srovės formos analizatorius; C – pagalbiniai grafito elektrodai; Ti – anoduotas titano folijos elektrodas.

Reikiamo dydžio įtampa tarp anoduoto titano elektrodo ir pagalbinių grafito elektrodų buvo sukuriama žeminančiuoju transformatoriumi ir matuojama srovės ir lauko analizatoriumi. Dalis darbo buvo atlikta su *Chroma AC 61602* programuojamuoju kintamosios srovės šaltiniu. Darbo metu buvo fiksuojamos įtampos ir grandinėje tekančios srovės vertės.

Cu₂O nusodinimui buvo panaudotas elektrolitas: 0,1 M Cu(CH₃COO)₂·H₂O + 0,1 M Mg(CH₃COO)₂·4H₂O + 1,2 mL/L CH₃COOH,

(pH 5,1–5,3), sukurtas Chemijos institute aliuminio anodinių plėvelių elektrolitiniams dažymui [191]. Vario oksidas, optimizavus sąlygas, buvo sodinamas esant pastoviajai kintamosios srovės piko įtampai $U_{\text{pik}} \approx 1,1$ V ir 50 Hz srovės dažniui. Nusodinimo trukmė – nuo 1 iki 15 min.

3.5. TiNv plėvelės dekoravimas vario selenidais

Elektrocheminis TiO_2 nv dekoravimas buvo atliekamas 200 mL tūrio cėlėje. Optimizuota vandeninio tirpalo sudėtis: 30 mmol L^{-1} vario sulfato, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 mmol L^{-1} selenitinės rūgšties, H_2SeO_3 ir 50 mmol L^{-1} magnio sulfato, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; pH reguliuoti nuo 1,25 iki 5,3 buvo naudojama sieros rūgštis ir trietanolaminas (TEA). Grafito strypeliai, išdėstyti aplink darbinį elektrodą, naudojami kaip pagalbinių elektrodai. Nusodinimai buvo atliekami kintamosios srovės (AC), 50 Hz dažnio programuojamą *Chroma AC 61602* įtampos šaltinį. Visi tirpalai buvo ruošiami iš dejonizuoto vandens ir chemiškai grynų reagentų. AC nusodinta ir apdorota buvo kambario temperatūros tirpaluose. Po nusodinimo kiekvienas pavyzdys buvo kruopščiai nuplautas distiliuotu vandeniu ir išdžiovintas ore.

3.6. TiNv plėvelės įjautrinimas vandenilio prisotinimo būdu

Iš literatūros žinoma, kad TiO_2 nv plėvelės varža tiesiškai susijusi su formavimo įtampa: kuo didesnė anodavimo įtampa, tuo didesnė susidariusios plėvelės varža. Šiame tyrime, siekiant sumažinti TiO_2 nv plėvelės varžą prieš nusodinimą, buvo panaudoti trys etapai: 1) laipsniškas įtampos sumažinimas anodavimo pabaigoje; 2) TiO_2 nv plėvelė, įvandenilinimas kintamosios bei nuolatinės srovės apdorojimu 0,005 bei 0,05 mol L^{-1} H_2SeO_3 arba 0,5 mol L^{-1} KOH tirpale 1 min.; 3) atkaitintos TiO_2 nv plėvelės įvandenilinimas H_2 aplinkoje 1,5 atm kambario temperatūroje 1 val.

3.7. Hidroterminė MoS₂ sintezė

Nanolapelinės struktūros MoS₂ darinių hidroterminės sintezės tyrimai buvo atliekami tiourėjos (NH₂)₂CS ir amonio heptamolibdato (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O tirpaluose. Tam buvo naudojamas 20 ml talpos teflono – nerūdijančio plieno autoklavas užpildant 60 % jo tūrio darbiniu tirpalu. TiO₂ nanovamzdelių dekoravimas MoS₂ buvo vykdomas taip pat autoklave, naudojant specialų laikiklį, pagamintą iš teflono. Sintzei buvo naudojama programuojama krosnis „Zhermack“ iki kambario temperatūros. Po hidroterminės sintezės atvėsus autoklavui suformuoti produktai buvo plaunami vandeniu ir išdžiovinami. Produktų kristalizacija buvo atliekama 300 °C temperatūroje išlaikant 20 h, ore arba bedeguonėje atmosferoje.

3.8. Suformuotų heterostrukturų tyrimo metodai

Skenuojančioji elektroninė mikroskopija. Suformuotų bandinių paviršiaus ir lūžio morfologijos buvo tirtos *Helios NanoLab 650* mikroskopu naudojant 3–5 kV greitinimo įtampą. Siekiant gerai charakterizuoti suformuotas dangas, analizė atlikta taikant skirtingas didinimo vertes (nuo 1000 iki 200 000).

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė. Heterostrukturizuotų dangų fazinė sudėtis buvo tiriama rentgeno spindulių difraktometru *Bruker D8 Advance*, sumontuotu komplekte su Göbelio „veidrodžiu“. Analizei naudotas 2,4 kW rentgeno spindulių vamzdis su Cu anodu. Cu K_{α1} spinduliuote (λ 0,154183 nm) buvo formuojama daugiasluoksnių Ni/grafito monochromatoriumi. Rentgenogramos užrašytos slydimo kampo metodu, 20–80° 2 θ kampų intervale, esant 0,02 laipsnio žingsniui. Fazės buvo indentifikuotos naudojant *PDF4+* difrakcijos duomenų bazę ir kompiuterinę *Impact Crystal Match 2* programą. Grafikams apdoroti naudota *OriginLab 8* kompiuterinė programa.

Ramano sklaidos spektroskopija. Vario oksidais dekoruotų TiO₂ nv paviršius buvo tiriamas Ramano sklaidos spektroskopijos metodu. Matuoti buvo naudojamas *Renishaw* spektrometras su termoelektriškai šaldomu (–70 °C) CCD detektoriumi. Žadinimo šaltiniais naudoti 532 ir 633 nm

spinduliuotę generuojantys kietafazinio diodo ir He-Ne dujų lazeriai. Lazerinės spinduliuotės galia ties bandiniu buvo 0,6 ir 0,5 mW, atitinkamai naudojant 532 ir 633 nm lazerį. Santykinis Ramano sklaidos intensyvumas buvo kalibruotas pagal silicio standartą, kurio pikas 520,7 nm. Spektrinis plyšio plotis netoli 500 cm^{-1} buvo 6,7 ir $4,4\text{ cm}^{-1}$ esant 532 ir 633 nm žadinančiajai spinduliuotei. Darbe naudoti $50\times$ objektyvo lęšiai. Lazerio spindulys buvo fokusuojamas į $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ skersmens dėmę ant tiriamojo bandinio paviršiaus. Integravimo trukmė – 100 s. Virpesiniai spektrai buvo analizuojami naudojant GRAMS/AI 8,0 programinę įrangą; jungtinių juostų dažniai ir intensyvumai buvo gauti aprašant spektrus Lorencio ir Gauso komponentėmis.

Indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopija. Nusodinto vario kiekis buvo tiriamas induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometru *Optima 7000 DV*. Nuo pavyzdėlių varis buvo nutirpinamas užlašinant kelis lašus $\sim 0,5\text{ mL}$ praskiestos 1:1 HNO_3 rūgšties ir truputį pakaitinant. Vario nitrato tirpalas buvo supilamas į matavimo kolbą kartu su elektrodo plovimo ir mirkymo tirpalais ir praskiedžiamas iki pastovaus tūrio. Kalibravimo priklausomybėms gauti buvo naudojami komercinio standarto tirpalai (*Perkin Elmer*), kurių vario koncentracijos – nuo 1,0 iki 10,0 mg/L. Vario koncentracija buvo tirama esant bangos ilgiams $\lambda_{\text{Cu}} = 327,393$ ir $\lambda_{\text{Cu}} = 324,752$ nm. Gautų analičių rezultatai buvo lyginami su kalibracine tiese, o gauti duomenys apdorojami *Microsoft Excel* kompiuterine programa.

Ciklinė voltamperometrija. Nusodinto Cu_2O redukcija iki metalinio vario buvo tirta *Autolab 302* potenciostatu / galvanostatu, naudojant trijų elektrodų elektrocheminę celę, ir pagalbiniu – Pt elektroda. Lyginamuoju elektrodu naudotas Ag/AgCl, KCl (sotusis tirpalas). Eksperimentas atiliktas 0,1 M KOH tirpale, prapūstame 30 min. Ar dujomis. Potencialas buvo skleidžiamas į katodo pusę laikantis $(+0,7 \rightarrow (-0,25) \rightarrow +0,7)$ ribų, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ atveju 1,0 mV/s ir $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nv – 0,2 mV/s greičiu. Visi matavimai atlikti kambario temperatūroje.

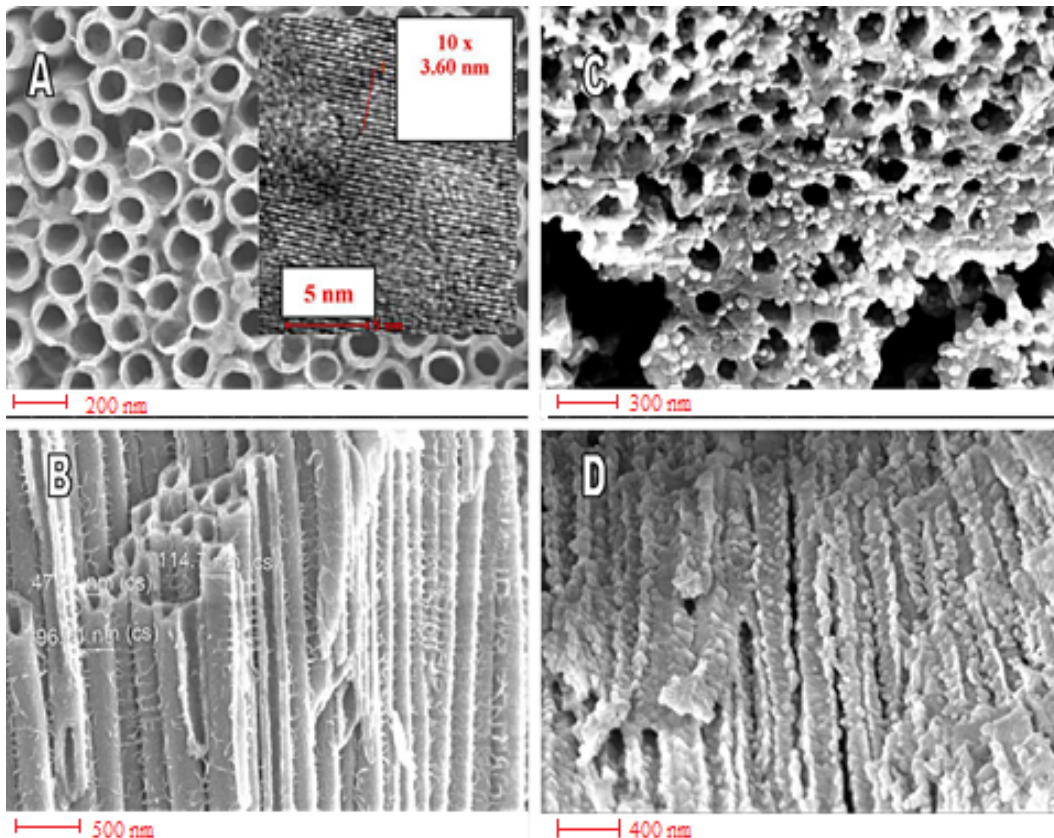
4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Kaip rašyta šio darbo literatūros apžvalgoje, TiO_2 šviesos absorbcijos kraštas gali būti pastumtas regimosios šviesos link sukuriant TiO_2 ir žemesnės draustinės juostos puslaidininkio, pavyzdžiui, Cu_2O ar CuInS_2 , heterostrukūras [93, 137, 192]. Iki šių tyrimų pradžios TiO_2 - Cu_2O heterostrukūrų formavimo klausimu buvo paskelbti keli darbai [193–196]. Juose Cu_2O nusodinti naudotas 0,4–0,45 M CuSO_4 + 3,0 M pieno rūgšties + NaOH iki pH 10,0–12,5 vandeninis elektrolitas ir nuolatinės srovės režimas. Dengtos plonos ($\leq 0,6 \mu\text{m}$) anatazo- TiO_2 kristalinių ar nanovamzdelių plėvelės [193] yra 0,4–0,5 μm dydžio, oktaedrinės ar kubinės gardelės su Cu_2O kristalais. Tačiau tokių heterostrukūrų šviesos konversijos efektyvumas visais atvejais buvo itin mažas, tiksliau, 0,15 % [196], 0,01 % [137], ar tik $5 \cdot 10^{-4}$ % [194]. Disertacinio darbo autorės nuomone, tai galėjo lemti kelios priežastys: viso TiO_2 paviršiaus uždengimas, blogas krūvininkų transportas per $\text{TiO}_2 | \text{Cu}_2\text{O}$ sandūras ir Cu_2O švarumas. Tad šio darbo pirmame etape buvo tiriamos kelis kartus storesnės tvarkiosios nanovamzdelinės struktūros TiO_2 plėvelės, o tolygiam jų sienelių dekoravimui Cu_2O nanodalelėmis bandyta rasti tinkamesnį elektrolitą ir sąlygas.

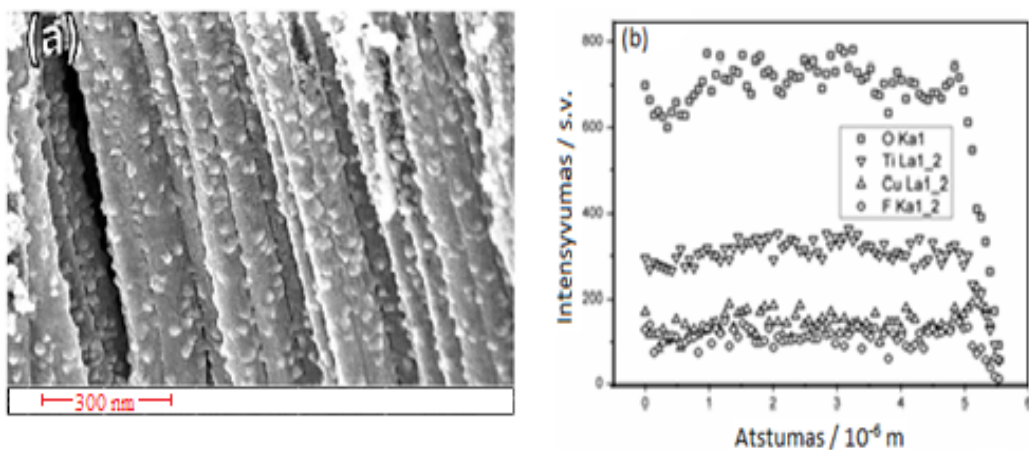
4.1. Nanovamzdelinių TiO_2 plėvelių modifikavimas Cu oksidinais junginiais, jų sudėtis ir struktūra

Anoduoto etilenglikoliniame (Etg) elektrolite Ti paviršiaus ir užaugintos plėvelės lūžių vaizdai pateikti atitinkamai 4.1.1 pav. A ir B. Akivaizdu, kad etileno glikolio tirpale su 0,3 wt. % NH_4F ir 20 mL L^{-1} H_2O , esant 20 ± 1 °C temperatūrai ir 50 V nuolatinės srovės įtampai, formuojasi nanovamzdelinės struktūros plėvelė. Nanovamzdelių skersmuo plėvelės paviršiuje kinta 95–102 nm, o skylės – 45–50 nm. Nanovamzdeliai nėra supakuoti kompaktiškai; tarp jų sienelių matomi žiedai (ang. *ridges*). Rentgeno spindulių difrakcijos ir didelės skiriamosios gebos peršviečiamosios elektronų mikroskopijos vaizdai

parodė, kad mūsų pasirinktomis Ti anodavimo sąlygomis suformuotos TiO₂ Nv plėvelės yra amorfinės, o atkaitinus 450 °C temperatūroje – kristalinės gryno anatazo struktūros (žr. intarpą 4.1.1 A pav.). Terminė kristalizacija mažai veikia TiO₂ nanovamzdelinių plėvelių morfologiją. Bandymai nusodinti nuolatine srove Cu ar CuO₂ ant TiO₂Nv sienelių ar į akučių dugną iš silpnai rūgštaus Cu(II) acetatinio elektrolito, pasiūlyto Chemijos instituto darbuotojų aliuminio anodinėms oksidinėms (AAO) plėvelėms dekoruoti [191], nebuvo sėkmingi. Iki 2,0 V jokio nusėdimo nebuvo nustatyta. Daugiau nei 2,0 V elektrolizės metu vis labiau krintant įtampai TiO₂ Nv plėvelėje sukeldavo plėvelės atsiskyrimą nuo pagrindo. Tačiau bandymai nusodinti vario deguoninius darinius ant TiO₂ Nv sienelių kintamąja srove, kaip ir Al AAO atveju, buvo sėkmingi. Be to, TiO₂ Nv atveju, skirtingai nei Al AAO, vario turinčios nanodalelės nesėda akučių dugnuose, o dengia nanovamzdelių ir plėvelės paviršius gana vienodo dydžio nanodalelėmis (4.1.1 pav. C ir D). Jų dydį lemia nusodinimo režimas ir trukmė. Susidariusioms heterostruktūroms būdingas gana tolygus TiO₂ Nv paviršių dekoravimas visu (5,5 μm) storiu. Tik plėvelės paviršiuje nusodintų nanodarinių buvo šiek tiek daugiau (4.1.2 pav.). Atkreiptinas dėmesys, kad nors po 10 minučių nusodinimo kintamąja srove (j_{ac} 0,35 A dm⁻²) vidinis TiO₂ nanovamzdelių skersmuo labai sumažėjo, jie neužsikimšo. Pažymėtina, kad iki šiol TiO₂ Nv dekoravimo nepavyko pasiekti jokių kitu būdu. Be to, paminėtina, kad šiuo metodu nusėdusios medžiagos kiekis ir nanodalelių dydis gali būti lengvai kontroliuojami kintamosios srovės režimu kintamosios srovės režimu ir apdirbimo trukme.



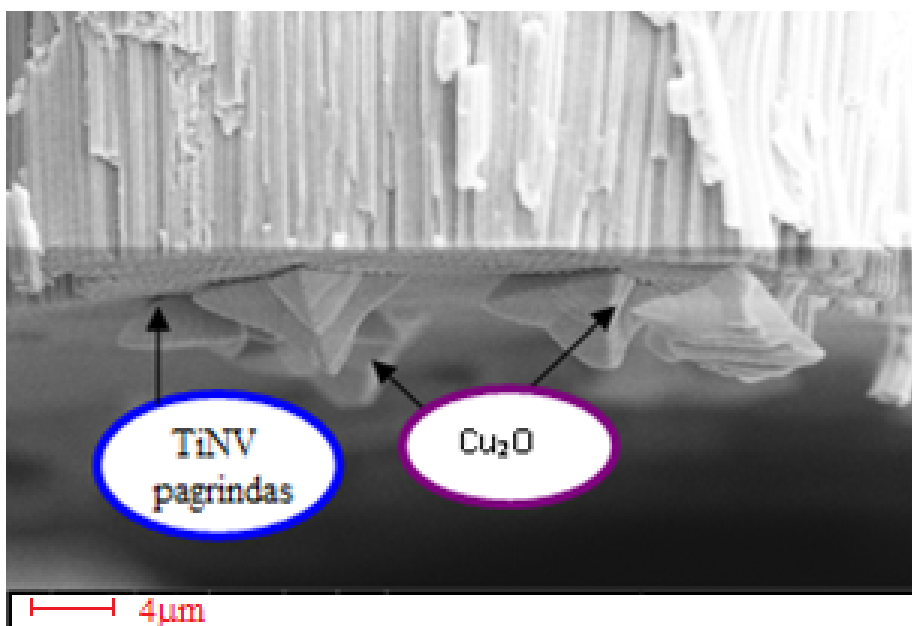
4.1.1 pav. TiO₂ Nv plėvelės paviršiaus (A, C) ir skerspjūvio (B, D) LESEM vaizdai: prieš (A, B) apdorojimą ir praėjus 10 min. (C, D) po apdorojimo vario acetatiniame elektrolite 50 Hz dažnio kintamąja srove, esant pastoviam 0,5 A dm⁻² srovės tankiui. Elektrolito sudėtis: 0,1 mol L⁻¹ Cu(CH₃COO)₂ H₂O + 0,1 mol L⁻¹ Mg(CH₃COO)₂ 4H₂O + CH₃COOH iki pH = 5,3.



4.1.2 pav. (a) TiO₂Nv plėvelės skerspjūvio LESEM vaizdas po 60 s dekoravimo Cu (II) acetatiniame elektrolite; (b) O, Ti, Cu bei F elementų pasiskirstymas TiO₂ Nv skerspjūvyje. Plėvelės storis ≈ 5,5 μm; elektrolitas kaip ir 4.1.1 pav.

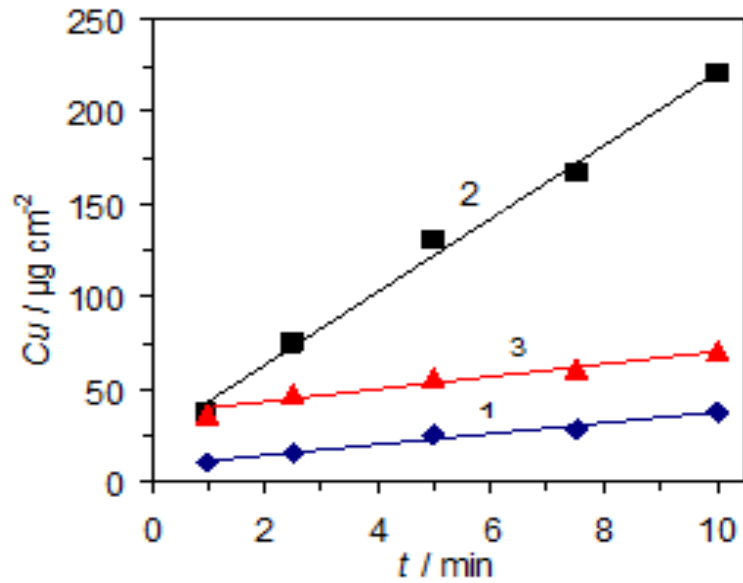
Nustatyta, kad TiO_2 nv paviršius galima tolygiai dekoruoti gana plačiu kintamosios srovės tankių intervalu, pradedant nuo $\sim 0,15 \text{ A dm}^{-2}$ vertės. Tačiau, esant $j_{ac} \geq 0,5 \text{ A dm}^{-2}$, plėvelė yra pažeidžiama elektrodo kampuose bei kraštuose ir gali nusilupti nuo Ti pagrindo. Panašus nepageidautinas rezultatas gali būti gautas ir esant mažesniems kintamosios srovės tankiams, pavyzdžiui, kai $j_{ac} \geq 0,35 \text{ A dm}^{-2}$, jei nusodinimo procesas tęsiamas ilgesnį laiką. Nustatyta, kad šiuo atveju TiO_2 nv pažeistose vietose susiformuoja piramidės formos kristalų architektūros, būdingos Cu_2O [197] (4.1.3 pav.). Nustatyta, kad TiO_2 Nv plėvelės barjerinio sluoksnio suploninimas, plėvelės formavimo pabaigoje palaiptinui mažinant anodavimo įtampą, vėliau neleidžia jai atsukti nuo pagrindo plaunant, džiovinant, atkaitinant bei apdorojant kintamąją srove net tuomet, kai srovės tankis yra $1,0 \text{ A dm}^{-2}$.

Paskesniuose eksperimentuose buvo tiriami TiO_2 Nv dekoravimo vario acetatiniame elektrolite ypatumai, naudojant pastovų kintamosios srovės įtampos palaikymo nuo piko iki piko (U_{p-to-p}) režimą. 4.1.4 pav. parodyta nusodinto vario kiekio priklausomybė nuo nusodinimo laiko priklausomai nuo U_{p-to-p} vertės ir TiO_2 Nv suformavimo istorijos. Kaip matyti, visais atvejais nusėdęs vario kiekis iki 10 minučių proceso trukmės kinta tiesiškai. Nusodinimo greitis priklauso nuo U_{p-to-p} vertės, tai suteikia galimybę nesunkiai kontroliuoti nusėdusios medžiagos kiekį. Sumažinus TiO_2 Nv formavimo įtampą anodavimo pabaigoje, o kartu ir plėvelės barjerinio sluoksnio storį bei varžą, nusodinimo greitis labai padidėja. Netiesinė $m_{\text{Cu}}(t)$ priklausomybė, akivaizdžiai matoma pirmą minutę, matyt, yra sietina su plėvelės barjerinio sluoksnio persitvarkymu, kaip ir AAO atveju [198].

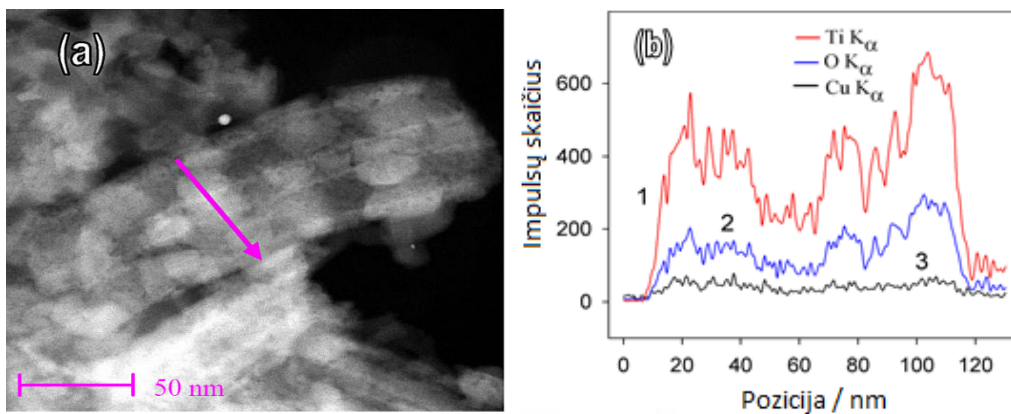


4.1.3 pav. LESEM vaizdas produktų, išaugintų Ti | TiO₂ Nv plėvelės sandūroje vario acetatiniame elektrolite apdorojus kintamąja srove, kai $j_{ac} = 0,4 \text{ A dm}^{-2}$, o plėvelės storis $>10 \text{ µm}$.

4.1.5 a pav. parodytas vieno dekoruoto TiO₂ plėvelės nanovamzdelio vaizdas, gautas kaip skenuojančiosios tunelinės elektronų mikroskopijos (STEM) tyrimų rezultatas. Šis vaizdas akivaizdžiai liudija daugybės nanogrūdelių susiformavimą vidinėje TiO₂ nanovamzdelio pusėje po 10 min trukusio plėvelės apdirbimo Cu(II) acetatiniame tirpale kintamąja srove, kai $U_{p-to-p} = 1,2 \text{ V}$ palaikoma pastovia.



4.1.4 pav. Vario kiekio, nusodinto TiO_2Nv plėvelėje 50 Hz dažnio kintamąja srove, pastoviai krintant įtampai plėvelėje, 1,2 V (1) ir 1,8 V (2, 3) kaita. Elektrolito sudėtis kaip ir 4.1.1 pav. TiO_2 plėvelė buvo suformuota Etg elektrolite, 40 min. anoduojant Ti esant 50 V, mažinant įtampą (1, 2) arba ne (3) proceso pabaigoje iki 30 V $1,0\ V\ min^{-1}$ greičiu.



4.1.5 pav. (a) TiO_2 nanovamzdelio fragmento STEM vaizdas, apdorojus vario acetatiniame elektrolite, kai $U_{p-to-p} = 1,2\ V$, o trukmė – 10 min.; (b) Ti (1), O (2) ir Cu (3) elementų pasiskirstymas vieno nanovamzdelio skerspjūvyje. Elektrolito sudėtis kaip ir 4.1.1 pav.

4.1.1. Ramano spektroskopijos tyrimai

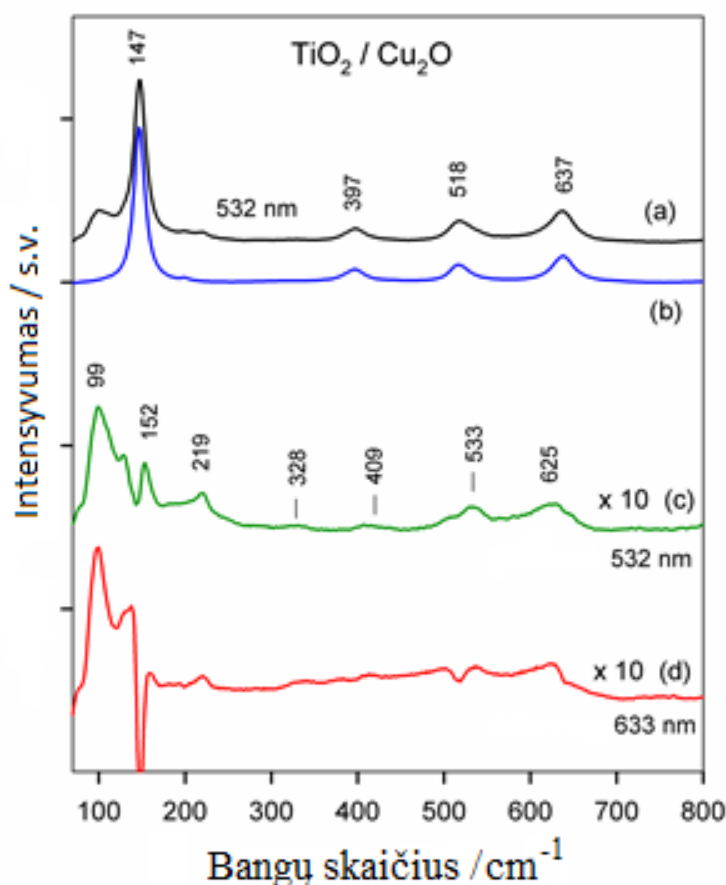
4.1.6 pav. pateikti TiO₂ nanovamzdelinių plėvelių, prieš nusodinant ir nusodinus vario turinčius junginius, Ramano spektrai. Ryškios Ramano juostos 147, 397, 518 ir 637 cm⁻¹ yra būdingos ir priskirtinos kristalinio anatazo TiO₂ struktūrai [199–201]. Dominuojanti juosta 147 cm⁻¹ priskirtina E_g(1) Ramano modai, o smailės 397 ir 637 cm⁻¹ turėtų būti priskirtinos atitinkamai B_{1g}(1) ir E_g(3) modoms [199, 200]. Smailė šalia 518 cm⁻¹ yra sudaryta iš dviejų B_{1g}(2) ir A_{1g} modų [200]. Jas būtų galima išskirti žemesnėse temperatūrose. Skirtumo spektre (4.1.6 c pav.) aiškiai matomos kelios smailės, susijusios su vario deguoniniais junginiais. Juostos 219, 533 ir 625 cm⁻¹ akivaizdžiai rodo esant Cu₂O [202–207].

Vario oksidas priklauso O_h^4 erdvinės grupės simetrijai [204–206]. Pagal šią simetriją optiniai fotonai yra pasiskirstę tokiu būdu:

$$\Gamma_{op} = \Gamma_{15}^{-}(1)(IR) + \Gamma_{15}^{-}(2)(IR) + \Gamma_{25}^{+}(R) + \Gamma_{25}^{-} + \Gamma_{2}^{-} + \Gamma_{12}^{-}. \quad (1)$$

Tik Ramano moda 550 cm⁻¹ (Γ_{25}^{+}) buvo nuspėta teoriškai [205–207] ir stebėta eksperimentiškai 524–531 cm⁻¹ dažnių intervale [202, 203]. Taigi, mūsų pavyzdžio Ramano spektro palyginti plati smailė 533 cm⁻¹, matoma skirtuminiame spektre (4.1.6 c pav.), akivaizdžiai sietina su Cu₂O Γ_{25}^{+} moda. Kita plati smailė 625 cm⁻¹ priklauso aktyviai infraraudonajai $\Gamma_{15}^{-}(2)$ modai [205–207]. Palyginti siaura smailė 152 cm⁻¹ priklauso aktyviai infraraudonajai $\Gamma_{15}^{-}(1)$ modai. Ši juosta aiškiai matoma Cu/Cu₂O elektrodo elektrocheminiuose tyrimuose ir laikoma Cu₂O įrodymu Ramano spektruose [202]. Tačiau, tiriant vario oksidų junginius, integruotus į TiO₂ vamzdelius, stipri nanovamzdelių E_g(1) juosta 147 cm⁻¹ srityje neleidžia tiksliai išmatuoti šios modos verčių (4.1.6 a ir b pav.). Mažo intensyvumo dažnio (409 cm⁻¹) virpesiai, matyt, priskirtini Γ_{12}^{-} modai. Siaura ir gerai apibrėžta juosta 219 cm⁻¹ sietina su

dvifotone Γ_2^- modos sklaida. Nors vienfotonė Ramano sklaida Γ_2^- modai yra draudžiama, dvifotonė juosta yra leidžiama ir įprastai vertinama, kaip yra būdinga Cu_2O Ramano spektre [208]. Taigi, mūsų pavyzdžio spektre (4.1.6 c pav.) matoma intensyvi žemojo dažnio juosta šalia 99 cm^{-1} yra charakteringa ir priskirtina vario deguoniniams junginiams, susidariusiems Cu(II) acetatiniame tirpale nusodinimo metu TiO_2 nanovamzdelių viduje. Labai tikėtina, kad ši juosta susijusi su Γ_{25}^- moda, kuri, remiantis teorine analize, turėtų būti matoma $98,6\text{ cm}^{-1}$ dažnio zonoje [205–207]. Primintina, kad draudžiamų modų išryškėjimas dažnai siejamas su nanokristalų dydžio efektu ir defektų vario oksido gardelėje buvimu [202, 209].



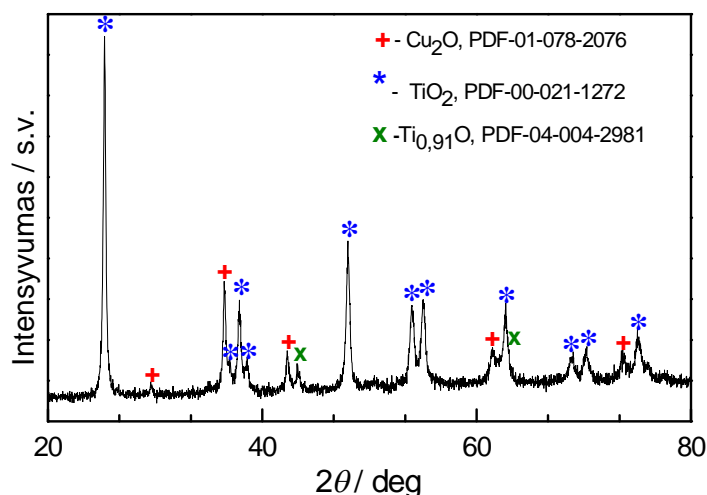
4.1.6 pav. (a) TiO_2Nv plėvelės, dekoruotos Cu_2O , Ramano spektras; (b) švarios TiO_2 Nv plėvelės spektras, o (c) ir (d) – šių spektrų skirtumas. Sužadinimo bangų ilgiai 532 nm (a, b, c) ir 633 nm (d). Cu_2O nusodinimo srovės tankis $0,4\text{ A dm}^{-2}$. Spektrai buvo normalizuoti pagal TiO_2 intensyvumo 397 cm^{-1} smailę.

Lyginant skirtuminius Ramano spektrus, gautus žadinant 532 nm ir 633 nm lazeriu (žr. 4.1.6 c ir d pav.), galima išvelgti tam tikrą Cu₂O juostų sustiprėjimą, esant trumpesnei žadinimo bangai. Jokių CuO fazės buvimo mūsų TiO₂Nv/Cu₂O heterostrukūrose įrodymų Ramano spektroskopijos tyrimais nebuvo gauta, nes būdingos CuO Ramano juostos 296 cm⁻¹ aplinkoje [210], mūsų pavyzdžių spektruose nėra (4.1.6 c pav.). Šiais tyrimais nustatyta, kad ne tik TiO₂ nanovamzdelių struktūra turi įtakos Cu₂O Ramano spektrui, bet ir Cu₂O nanodalelės veikia TiO₂ vibracinį spektrą. Kaip matyti iš eksperimentinių duomenų, pateiktų 4.1.1 lentelėje, TiO₂ Nv B_{1g}(1) modos plotis jos piko maksimumo pusiaukelėje akivaizdžiai didėja, didėjant nusodinto Cu₂O kiekiui.

4.1.1 lentelė. Švarių ir dekoruotų Cu₂O nanodalelėmis TiO₂Nv Ramano virpesių modos B_{1g}(1) parametrai priklausomai nuo elektrocheminio dekoravimo sąlygų ir sužadavimo bangos ilgio.

Pavyzdys	Sužadavimo bangos ilgis (nm)	Srovės tankis (mA/cm ²)	Piko pozicija (cm ⁻¹)	Piko plotis jo maksimumo pusaukštyje (cm ⁻¹)
TiO ₂	532 – 396,1	25,7		
TiO ₂	633 – 396,0	25,4		
TiO ₂ /Cu ₂ O	532	3	396,0	26,0
TiO ₂ /Cu ₂ O	633	3	396,7	26,0
TiO ₂ /Cu ₂ O	532	4	396,1	26,6
TiO ₂ /Cu ₂ O	633	4	397,0	26,5

4.1.7 paveiksle pateikta TiO_2 Nv plėvelėms, elektrochemiškai dekoruotoms kintamąja srove Cu(II) acetatiniame tirpale, charakteringa rentgeno difraktograma. Joje matomos aiškios smailės priskirtinos TiO_2 anatazo struktūrai (PDF: 00-021-1272) arba Cu_2O (PDF: 01-078-2076). Smailių, sietinų su CuO , Cu^0 ar Cu(OH)_2 buvimu, nėra.

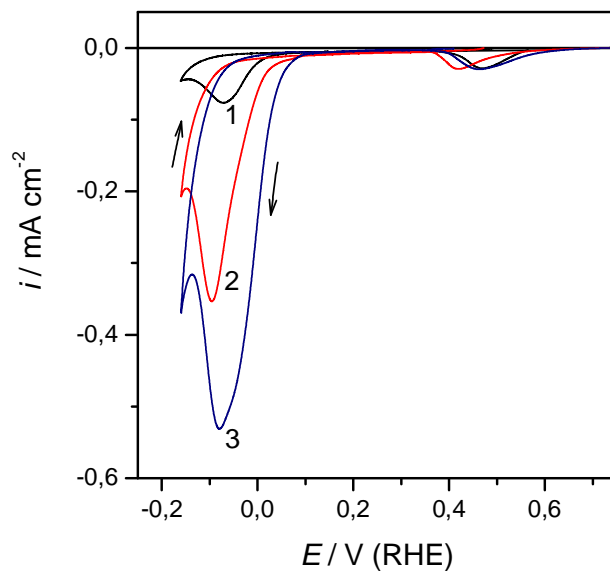


4.1.7 pav. TiO_2Nv plėvelės, dekoruotos kintamąja srove vario acetatiniame elektrolite 4.1.1 paveikslo sąlygomis rentgeno spindulių difraktograma.

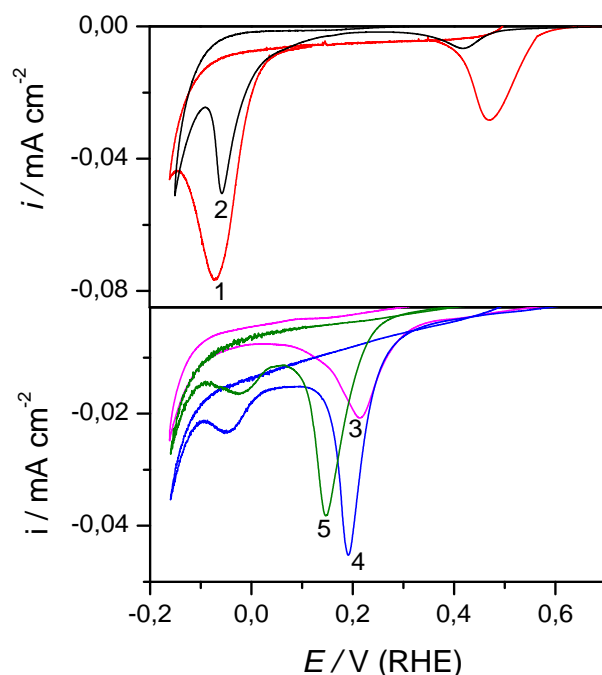
4.1.2. Voltamperometriniai tyrimai

Atkaitinus TiO_2 Nv dekoruotus vario suboksidu, Cu_2O lengvai virsta CuO , ir tai nesunkiai galima nustatyti iš bandinių katodinės redukcijos profilių. Cu_2O junginių, nusodintų kintamąja srove, redukcija šiame tyrimų etape buvo atlikta deaeruoatame $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH tirpale skleidžiant potencialą (E) $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ greičiu nuo $+0,75 \text{ V}$ iki $-0,16 \text{ V}$ ir atgal. Eksperimentiškai nustatytos ir 4.1.8 pav. pateiktos tipinės voltamperogramos liudija vario suboksidui būdingą redukciją iki Cu^0 , nes $j(E)$ priklausomybėse egzistuoja tik viena redukcijos smailė $E \approx -0,1 \text{ V}$ zonoje [211]. Nustatyta, kad $\text{TiO}_2\text{Nv-Cu}_2\text{O}$ atkaitinimas $250 \text{ }^\circ\text{C}$ oro temperatūroje sukelia vien Cu_2O kristalizaciją (4.1.9 pav., 2 kreivė), o esant $350\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$ kalcinavimo temperatūrai, Cu_2O transformuojasi į $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ mišinį. Mišinio sudėtis priklauso nuo atkaitinimo temperatūros T_{ann} . Esant $T_{\text{ann}} 350 \text{ }^\circ\text{C}$, Cu_2O virsta CuO (4.1.9 pav., 3 kreivė), o

esant aukštesnei temperatūrai, dalis Cu_2O lieka kartu su CuO (4.1.9 pav., 4 ir 5 kreivės). Šiam reiškiniui paaiškinti reikėtų atlikti papildomus detalius sistemos tyrimus.



4.1.8 pav. TiO_2Nv elektrodo, dekoruoto vario acetatiniame elektrolite, ciklinės voltamperogramos deaeruoatame $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KOH tirpale skleidžiant potencialą $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ greičiu. Ti anoduotas Etg elektrolite (50 V, 20 min., vėliau mažinant įtampos kritimą plėvelėje iki 30 V) ir atkaitintas. Kintamosios srovės $U_{\text{p-to-p}} = 1,8 \text{ V}$: 1 (1); 5 (2) ir 10 (3) min.

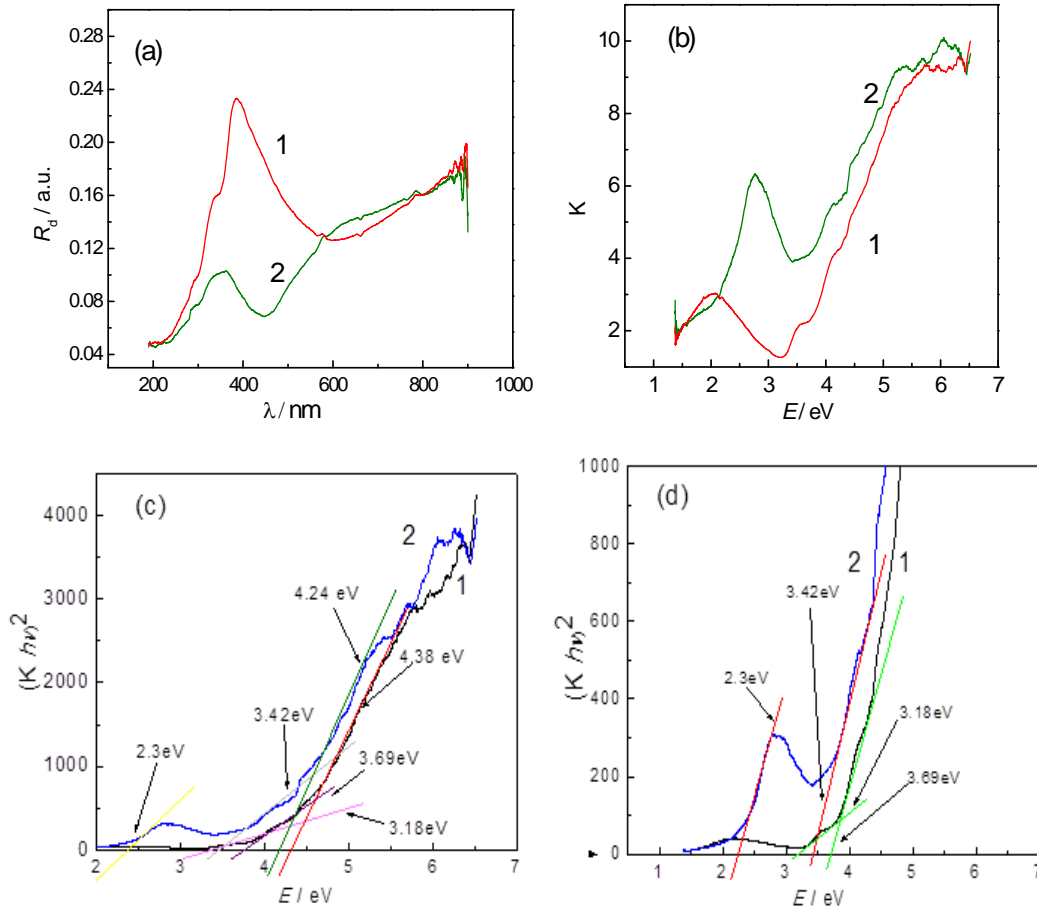


4.1.9 pav. TiO₂Nv elektrodų, dekoruotų vario acetatiniame elektrolite, ciklinės voltamperogramos deaeruoatame 0,1 mol L⁻¹ KOH tirpale skleidžiant potencialą 0,2 mV s⁻¹ greičiu. TiO₂Nv plėvelės suformuotos kaip ir 4.1.8 pav. ir dekoruotos Cu₂O nanodalelėmis Cu (II) acetatiniame elektrolite ($U_{p-to-p} = 1,8$ V; 7,5 min.) (1). (2–5) tas pats papildomai atkaitinus elektrodus ore 250° (2); 350° (3), 450° (4) ir 550°C (5), 120 min.

4.1.3. Optiniai matavimai

Siekiant gauti informacijos apie tiriamų plėvelių elektronines struktūras, švarių TiO₂Nv plėvelių ir dekoruotų Cu₂O nanodalelėmis TiO₂Nv plėvelių optinės konstantos buvo nustatomos fotonų energijos intervale nuo 1,4 iki 6,0 eV. Tam, eksperimentiniai difuzinio atspindžio spektrai buvo konvertuojami į Kubelka-Munk funkcijos priklausomybes, pateiktas 4.1.10 pav. Apskaičiuotų galimų tiek leidžiamųjų tiesioginių, tiek netiesioginių perėjimų TiO₂Nv-Cu₂O heterostruktūrose analizė leido daryti išvadą, kad šioms plėvelėms būdingi tiesioginiai perėjimai, aprašomi Tauc ryšiu $K(h\nu)^2(E)$. Švarios TiO₂ nanovamzdelinės plėvelės ir dekoruotų Cu₂O nanodalelėmis TiO₂Nv difuzinio atspindžio spektrai kokybiniu požiūriu yra panašūs. Tačiau šviesos atspindys nuo švaraus TiO₂Nv bandinio paviršiaus yra kur kas didesnis

300–530 nm šviesos bangų ruože (4.1.10 a pav.). Be to, nedekoruoto TiO₂Nv elektrodo pagrindinė atspindžio smailė UV spektro dalyje yra ties 395 nm, o Cu₂O-TiO₂Nv atvejais ji yra pasistūmusi ties 365 nm.

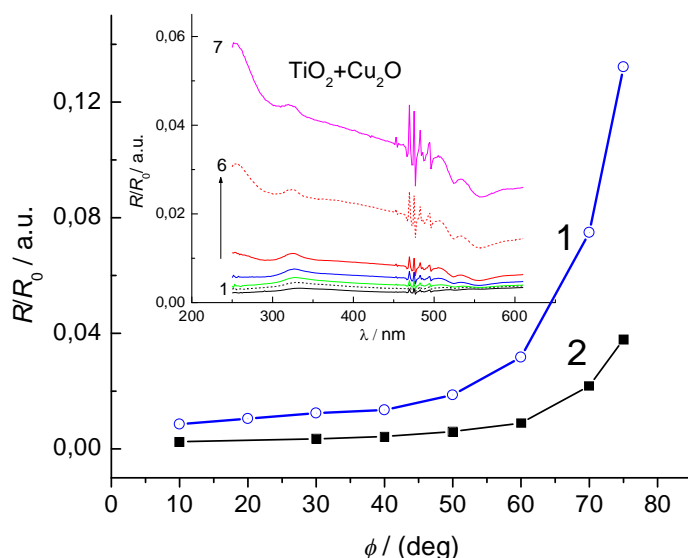


4.1.10 pav. Tipinės difuzinio atspindžio (a) ir Kubelka-Munko funkcijos (b–d) spektrai švarios TiO₂Nv plėvelės (1) ir tos pačios plėvelės, dekoruotos Cu₂O nanokristalais (2), spektrai. (c–d) plėvelių absorbcijos kraštai apskaičiuoti tiesioginiams energijų šuoliams bendroje apžvalgoje (c) ir mažų energijų diapazone (d).

Abiem bandiniams pagal $[K = (1 - R_d)^2 / 2R_d]$ formulę apskaičiuota Kubelka-Munk funkcija pateikta 4.1.10 b pav. Akivaizdu, kad TiO₂Nv-Cu₂O plėvelė, turinti plačią absorbcijos smailę nuo 1,5 iki 3,3 eV, absorbuoja kur kas daugiau šviesos nei švaraus anatazo-TiO₂Nv. Šis skirtumas yra itin ryškus aštrios smailės ties 2,75 eV zonoje. Absorbcijos plotų galimų leidžiamų tiesioginių perėjimų (4.1.10 c ir d pav.) analizė rodo, kad TiO₂Nv-Cu₂O

bandinio atveju absorbcijos kraštas, būdingas švariai anatazo-TiO₂Nv plėvelei (~3,18 eV), pasislenka regimosios šviesos spektro dalies link (~2,3 eV). Toks pats efektas buvo nustatytas ir aukštesnių UV energijų pojuostėse, kur nepadengtos TiO₂Nv plėvelės E_g' (3,69 eV) persistūmė į TiO₂Nv-Cu₂O heterostrukūrai būdingą $E_g' = 3,42$ eV. Kyla įtarimų, kad raudonas postūmis ir šviesos absorbcijos sustiprėjimas UV-Vis spektro dalyje galėtų būti priskirti tolygiam Cu₂O kristalų nusėdimui TiO₂ nanovamzdeliuose (4.1.2 pav.), taip pat stipriai sąveikai tarp Cu₂O ir anatazo-TiO₂Nv.

Norint gauti daugiau informacijos apie švarios anatazo-TiO₂Nv plėvelės ir TiO₂Nv-Cu₂O heterostrukūros optines savybes, buvo ištirti veidrodinio atspindžio (R_s) TiO₂Nv-Cu₂O spektrai, keičiant žadinimo šviesos pluošto kampą intervale nuo 10° iki 75° (4.1.11 pav.). TiO₂Nv-Cu₂O plėvelės veidrodinis atspindys, esant skirtingiems šviesos kritimo kampams, buvo tiriamas elipsometrijos metodu šviesos spektro intervale nuo 250 iki 600 nm.



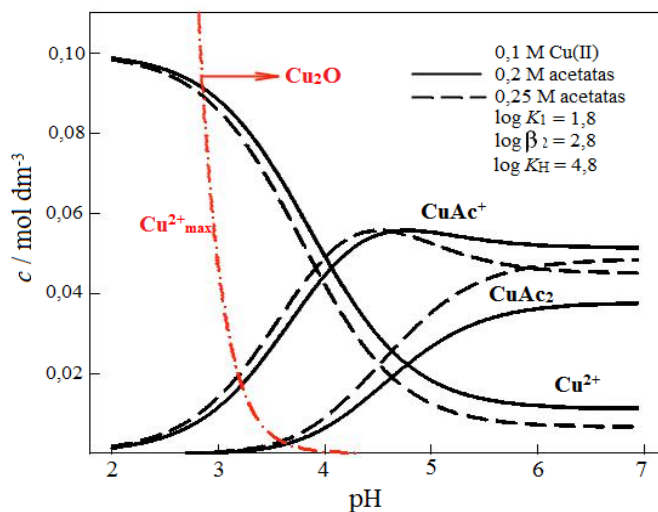
4.1.11 pav. Švarios TiO₂Nv (1) ir TiO₂Nv-Cu₂O (2) plėvelės santykinio intensyvumo difuzinio atspindžio priklausomybės nuo sužadimo spindulio kampo, apskaičiuoto iš atitinkamų R_s vs. λ spektrų, ϕ : 1) 10°; 2) 30°; 3) 40°; 4) 50°; 6) 70°; 7) 75°.

TiO₂Nv-Cu₂O plėvelei būdingos R_s vs. λ priklausomybės parodytos 4.1.11 pav. intarpe. Kokybiškai šios priklausomybės panašios į

užregistruotąsias švariai TiO₂Nv plėvelei, nors atspindžio ryškis R_s , esant tokiems pat šviesos kritimo kampams, yra maždaug dvigubai stipresnis nei švarios TiO₂Nv plėvelės atveju. Be to, atspindžio intensyvumo, esant skirtingiems kampams, analizė parodė, kad TiO₂Nv-Cu₂O heterostrukūrai yra būdinga kur kas mažesnė priklausomybė nuo žadinimo šviesos pluošto kritimo kampo, kas galėtų būti ypač naudinga saulės elementų kontūruose.

Komentarai

Siekiant paaiškinti švaraus Cu₂O nanodalelių sėdimą ant TiO₂, buvo atlikta visų galimų vario junginių susidarymo analizė priklausomai nuo tiriamo tirpalo pH, įvertinant galimas sąveikas Lewenberg ir Marquardt principu [212]. Kaip nurodyta Gillen [213], dominančiame tirpale gali būti Cu²⁺, CuAc⁺, CuAc₂ ir protonuotų (HAc) junginių. Jų kiekio nuo pH variacijos pateiktos 4.1.12 pav. Apskaičiuojant galimų susidaryti dalelių pusiausvirąsias koncentracijas, buvo naudojamos jų



4.1.12 pav. Vario turinčių dalelių vandeniniame 0,1 mol L⁻¹ Cu(OOCCH₃)₂ + 0,1 mol L⁻¹ Mg(OOCCH₃)₂ + CH₃COOH tirpale koncentracijų variacijos 2–7 pH intervale. Raudonos punktyrinės linijos žymi Cu⁺ ir Cu₂O formavimosi ruožą.

Pourbaix diagramos bei Cu²⁺ ir Cu⁰ disproporcionavimo reakcijos pusiausvyros konstanta:

$$\log[\text{Cu}^+]_{\text{max}} = -0,84 - \text{pH}, \quad (2)$$

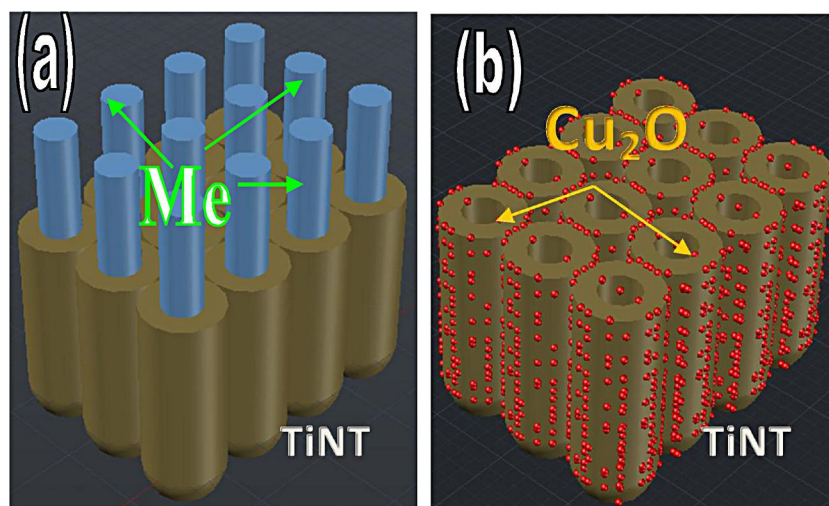


$$\log[\text{Cu}^{2+}]_{\max} = 4,67 - 2\text{pH} \quad (4)$$

Akivaizdu, kad Cu^0 galėtų nusėsti tik tirpaluose, kurių $\text{pH} < 3,0$. Esant didesnėms pH vertėms, nusėdęs Cu^0 termodinamiškai virsta Cu_2O . Todėl Cu_2O formavimasis silpnai rūgštiniame Cu acetato tirpale, esant $\text{pH} = 5,3$, labiausiai tikėtinas ir vyksta pagal (3) reakcijos lygtį ir tolesnę konversiją į Cu_2O pagal reakciją:



Verta paminėti, kad $\text{Ti}/\text{anatazo-TiO}_2$ elektrodo ir Cu^0 paviršiaus potencialai šiam tyrimui naudotame tirpale, kurio $\text{pH} = 5,3$, yra atitinkamai $+0,34$ ir $+0,29$ V vandenilio elektrodo atžvilgiu. Tai reiškia, kad, kontaktuodamas su TiO_2 Nv sienelės paviršiumi, Cu^0 elgiasi kaip anodas ir turėtų būti termodinamiškai nestabilus, kai Cu_2O yra stabilus. Taip pat pažymėtina, kad ankstesnėse publikacijose [214, 215] buvo teigiama, kad alavo ir geležies druskų tirpaluose nuolatinės srovės režimu į TiO_2 Nv akutes šie metalai nusėda dendritų forma, išlįsdami iš titano oksido vamzdelių į jų paviršius, kaip parodyta 4.1.13 a pav. Šiuose tyrimuose, panaudojus silpnai rūgštinį Cu(II) elektrolitą ir kintamąją srovę, gryno Cu_2O nanokristalitus pavyko nusodinti gana tolygiai ant visų vidinių TiO_2 Nv sienelių per visą TiO_2 Nv plėvelės storį, tiksliau, $10 \mu\text{m}$, kaip parodyta 4.1.13 b pav. Tikslios tokio efekto priežastys nėra iki galo aiškios. Manytina, kad kintamosios srovės režimas apsaugo titano oksido barjerinį sluoksnį nuo suirimo elektrolizės metu, kaip ir Al AAO atveju [198], o TiO_2 Nv sienelių elektrinė varža labai sumažėja jau proceso pradžioje dėl elektrocheminio TiO_2 legiravimo Ti^{3+} jonais, susidaranciais dėl reakcijos $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, kaip parodyta [212].



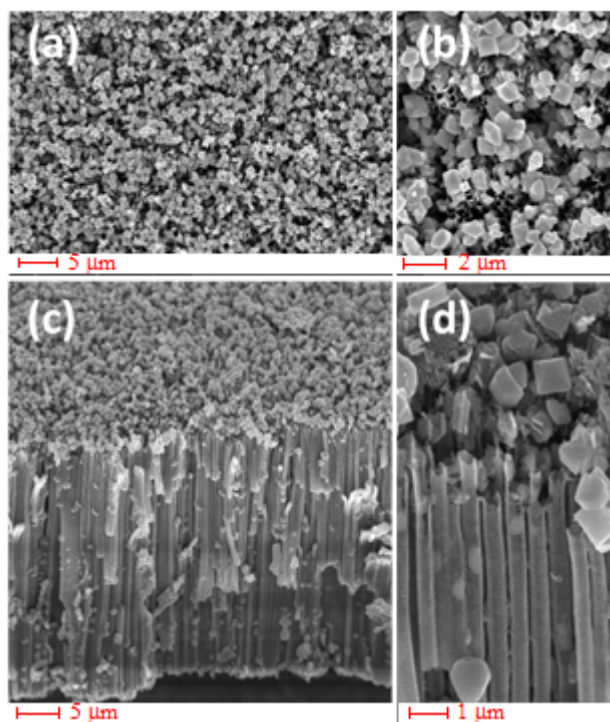
4.1.13 pav. TiO₂ nanovamzdelių scheminė iliustracija dekoruojant nuolatinės (a) ir kintamosios (b) srovės metodu.

n tipo TiO₂ Nv plėvelės E_g vertės raudonąjį postūmį, atsirandantį tankiai dekoravus nanovamzdelių sienelės ir paviršių puslaidininkinėmis *p* tipo Cu₂O nanodalelėmis, kurių $E_g = 2,1-2,19$ eV [194, 196], reikėtų, matyt, priskirti *p-n* sandūros sinergetiniam efektui, dėl kurio regimosios šviesos indukuoti krūvininkai gali persokti iš Cu₂O į TiO₂ laidumo juostą, kaip teigiama [196, 216, 217] ir kitose publikacijose.

4.2. Cu_xSe-anatazo-TiO₂ Nv heterostrukturų formavimo ir charakterizavimo tyrimai

Duomenų apie titano oksido tiek plonų sluoksnių, tiek nanoporingų ar nanovamzdelinių struktūrų dekoravimą puslaidininkinėmis vieno ar kito vario selenido nanodalelėmis literatūroje nėra. Tačiau, kaip rašyta šio darbo literatūros apžvalgoje, vario stochiometriniai (CuSe, Cu₂Se, CuSe₂, Cu₂Se₃) ir vienintelis nestochiometrinis, joniniu laidumu pasižymintis Cu_{2-x}Se nanometrinėse dimensijose rodo savitas optines savybes. Priklausomai nuo sudėties, jų draustinių juostų plotis varijuoja nuo 1,4 eV iki 2,2 eV [187]. Tai leido tikėtis anatazo-TiO₂ Nv plėvelių, dekoruotų vienu ar kitu vario selenidu, sinergetinės elgsenos absorbuojant regimąją šviesą. Patirtis, įgyta sėkmingai

dekoruojant TiO_2 Nv Cu_2O nanodalelėmis kintamąja srove, buvo panaudota ir šiuose tyrimuose. Be to, elektriniam nusodinimui buvo pasirinktas vandeninis elektrolitas, sukurtas Chemijos instituto darbuotojų AAO plėvelių elektrocheminiam dažymui vario selenidais [218–221]. 4.2.1 pav. pateikta tipiška anatazo- TiO_2 Nv plėvelės morfologija, paveikus ją 50 Hz dažnio kintamąja srove rūgščiaame $\text{Cu(II)-H}_2\text{SeO}_3$ tirpale, kurio $\text{pH} = 1,25$.

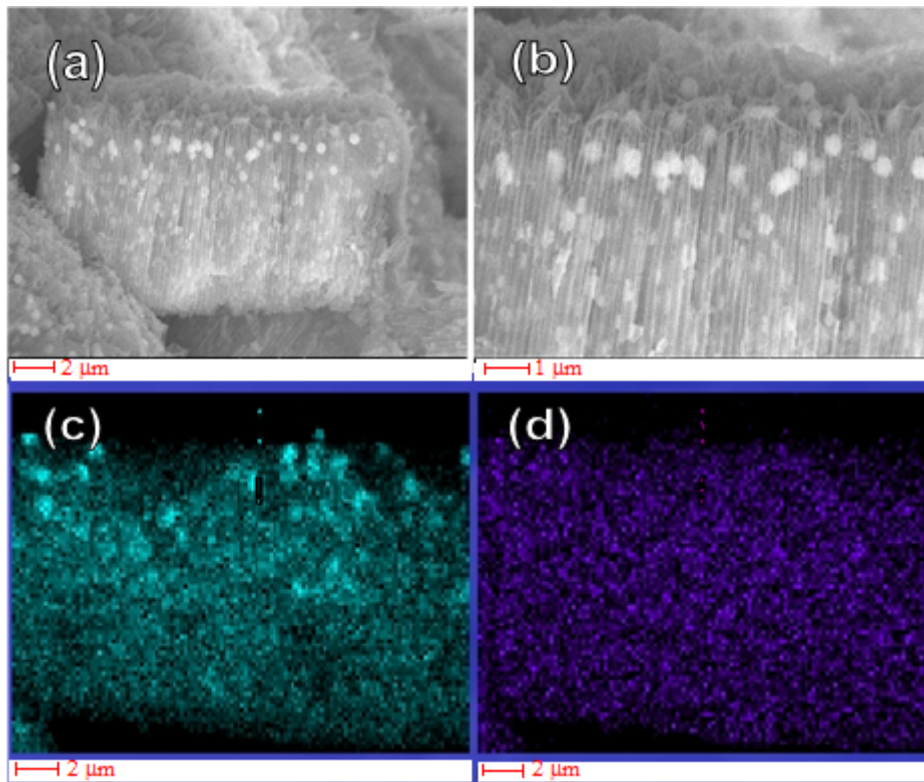


4.2.1 pav. TiO_2 Nv paviršiaus (a, b) ir skerspjūvio (c, d) plėvelės SEM vaizdai, padengti vario selenidų nanokristalais vandeniniame $30 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 15 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ tirpale, $\text{pH} = 1,25$. Sodavimo sąlygos: 50 Hz dažnio kintamoji srovė, $U_{\text{p-to-p}} = 1,2 \text{ V}$; 7,5 min. TiO_2 suformuota Etg elektrolite, kaip ir 4.1.1 paveiksle, kai $U_a = 50 \text{ V}$, 10 val.

Kaip matyti, šiame tirpale pastovios $U_{\text{p-to-p}}$ palaikymo sąlygomis plėvelės paviršius padengiamas tankiai supakuotais, ganėtinai panašaus dydžio (60–160 nm) kristalais. Dalis panašios formos, tačiau mažesnių kristalų išauga ir plėvelės apačioje, bet plėvelės/metalo sandūroje jų beveik nesimato. Be to, nanovamzdelių viduje (4.2.1 d pav.) nanokristalų kiekis yra mažas. Padidinus $U_{\text{p-to-p}}$ iki 2,2 V, TiO_2 Nv plėvelė atšoka nuo pagrindo atskirose elektrodo

vietose, ypač elektrodo kraštuose. Nustatyta, kad anodavimo įtampą sumažinti TiO_2 Nv plėvelės augimo pabaigoje $\Delta U_a = 0,5\text{--}1,0 \text{ V min}^{-1}$ žingsneliais, siekiant suploninti plėvelės barjerinį sluoksnį [198], nepakanka, norint pasiekti tolygesnį nusėdimą iš tirto tirpalo. Be to, nustatyta, kad TiO_2 plėvelės struktūra nanovamzdelių dugne gali būti suardyta, jeigu anodavimo įtampa mažinama didesniu ΔU_a žingsniu.

Nustatyta, kad nusodinti tomis pačiomis sąlygomis ir iš to paties tirpalo kurio $\text{pH} = 5,3$, pakoreguojant trietanolaminu (TEA), nanodariniai pasižymi kitokia morfologija ir gana vienoda jų dispersija išilgai viso TiO_2 nanovamzdelio netgi nemažinant barjerinio sluoksnio storio (4.2.2 pav.).

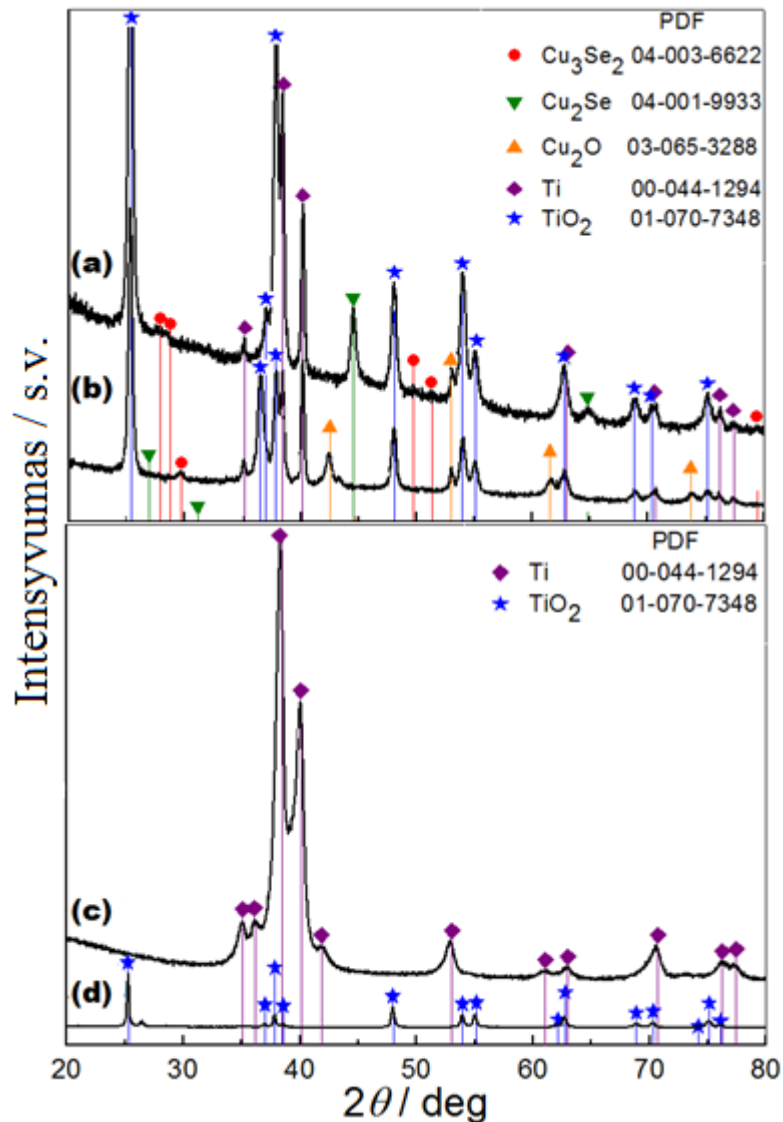


4.2.2 pav. TiO_2 Nv plėvelės skerspjūvio LESEM vaizdai (a, b) po elektrolizės kintamąja srove, kai $U_{p\text{-to-p}} = 1,2 \text{ V}$; 5 min. Elektrolito sudėtis, kaip 4.2.1 pav., bet $\text{pH} = 5,3$. (c, d) Cu (c) ir Se (d) atomų 2D rentgeno spindulių žemėlapiai TiO_2 Nv plėvelės pjūvyje.

Šiuo atveju daug apvalios formos darinių buvo gana vienodai pasiskirstę per visą TiO_2 Nv plėvelės storį. Nustatyta, kad darinių, nusėdusių plėvelės

viduje, dydis priklauso nuo kintamosios srovės sąlygų, o jų skersmuo prilygsta TiO_2 nanovamzdelių vidiniam skersmeniui ar netgi jį pranoksta.

TiO_2 Nv viduje nusodintų kintamąja srove darinių struktūra ir sudėtis buvo toliau tiriamos rentgeno spindulių difrakcija. 4.2.3 pav. pavaizduotos charakteringos slystančio kampo rentgenodifraktogramos TiO_2 Nv plėvelių, paveiktų kintamąja srove tirpaluose, kurių pH 1,25 ir 5,3.



4.2.3 pav. TiO_2 Nv plėvelių, dekoruotų $30 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 15 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ tirpaluose, kurių pH: (a) 1,25 ir (b) 5,3 rentgenodifraktogramos. Dekoravimo sąlygos: 50 Hz, $U_{p-to-p} = 1,2 \text{ V}$; 7,5 min. (c) švarios TiO_2 Nv plėvelės ir (d) metalinio Ti XRD spektrai.

Pirmuoju atveju (4.2.3 a pav.) smailės 2θ kampų pozicijose 29,76, 39,98, 49,76 ir 51,46 pagal PDF kortelę Nr. 04-003-6622 turėtų būti priskirtos umangito (Cu_3Se_2 , erdvinė grupė P-421m) kristalinėms plokštumoms (111), (220), (311) ir (202); antroji smailių grupė 2θ pozicijose 22,88; 44,56 ir 65,16 priskirtina kubinio berzelianito Cu_2Se kristalinėms plokštumoms (111), (220) ir (400) pagal DB kortelę Nr. 04-006-1705. Be to, Cu_2Se kristalitų kiekis buvo maždaug tris kartus didesnis nei Cu_3Se_2 . Metalinio Ti ir atkaitintos TiO_2 Nv plėvelės rentgenodifraktogramos, pateiktos 4.2.3 c ir 4.2.3 d pav., rodo aiškias smailių 2θ pozicijas 25,32, 37,88, 38,58, 48,08, 54,02, 62,86 ir 75,34 kampuose. Jas tinka priskirti anatazo TiO_2 (101), (004), (112), (200), (105), (116) ir (215) kristalinių plokštumų atsakams. Smailės 2θ pozicijose 35,18, 39,96 ir 40,24 sietinos su metalinio Ti (100), (002) ir (101) plokštumomis. Nė viena iš smailių negali būti priskirta Cu^0 ar CuO . TiO_2 Nv plėvelės paveiktos kintamąja srove tame pačiame $\text{pH} = 5,3$ tirpale, pridėdant TEA, difraktograma labai skiriasi (4.2.3 b pav.). Šiuo atveju, be smailių, pažymėtų žvaigždute ir priskirtų anatazui- TiO_2 , bei smailių, pažymėtų kubeliu ir priskirtų metaliniam Ti iš substrato (PDF kortelė Nr. 00-044-1294), atsiranda papildomos smailės 2θ pozicijose 36,64, 42,48, 61,76 ir 73,84. Pagal PDF kortelę Nr. 03-065-3288 šias smailes tenka priskirti kubinės gardelėje Cu_2O . Vidutinis Cu_2O kristalitų, nusodintų TiO_2 Nv plėvelės viduje, tomis pačiomis kintamosios srovės sąlygomis, dydis, apskaičiuotas Scherrer formule [222], yra 270 nm, kas veikia du kartus viršija vidinį TiO_2 nanovamzdelių skersmenį. Padaryta išvada, kad, augant kristalitams, jų nusėdimo vietose bus pažeistos TiO_2 nanovamzdelių sienelės. Be to, TiO_2 Nv viduje buvo aptikti tik vario suboksido (Cu_2O) pėdsakai. Tai reiškia, kad TiO_2 nanovamzdeliai grynais vario selenidais turėtų būti padengiami labiau rūgštiniuose $\text{Cu(II)-H}_2\text{SeO}_3$ tirpaluose. Siekiant padidinti TiO_2 Nv dekoravimo vario selenidų nanodalelėmis tolygumą rūgščiame ($\text{pH} = 1,25$) $\text{Cu(II)-H}_2\text{SeO}_3$ elektrolite, tolimesni tyrimai buvo atliekami „įvandenilinant“ $\text{Ti} | \text{TiO}_2\text{Nv}$ elektroda prieš nusodinimo procedūrą. Kiek mums žinoma, $\text{Ti} | \text{TiO}_2$ elektrodo įvandenilinimas iki šiol nebuvo taikytas nei TiO_2 , nei TiO_2 Nv plėvelei dekoruoti žemesnės draudžiamosios

juostos puslaidininkių ar metalų nanodalelėmis elektrocheminiu būdu. Tačiau vadovaujantis prieš kelius dešimtmečius skelbta literatūra [223, 224], šia procedūra bandyta labai sumažinti TiO₂ Nv elektrinę varžą. (Skelbta, kad tuo būdu Ti | TiO₂ sandūros elektrinį laidumą galima padidinti 8,6 eilėmis, t. y. iki ~10 Ω cm⁻².) Tirti įvairūs sandūros įvandenilinimo būdai, nusodintų vario selenido nanodarinių sudėtis ir grynumas. Įvandenilinti prieš elektrocheminį dekoravimą bandyta tiek kintamos srovės, tiek katodiniu apdirbimu rūgštiniuose 0,005 – 0,05 mol L⁻¹ H₂SeO₃ ir 0,005 – 0,025 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpaluose.

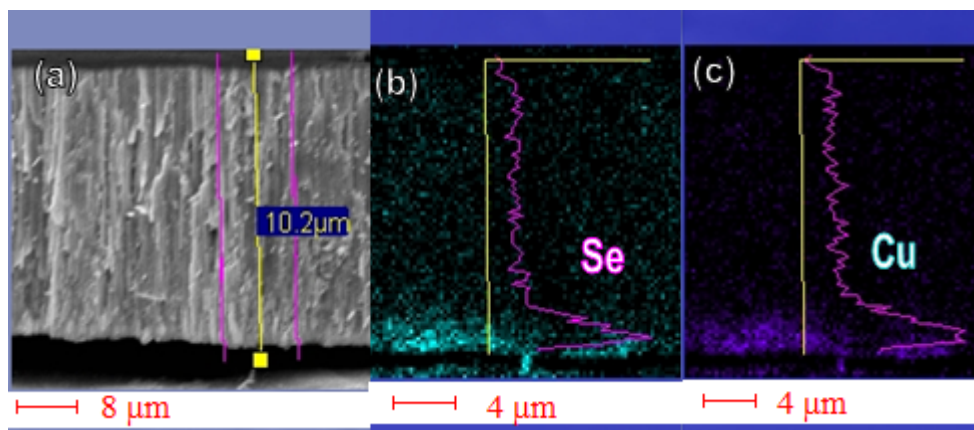
4.2.1. TiO₂ Nv plėvelės dekoravimas vario selenidais po sensibilizacijos rūgštiniuose tirpaluose

Apdorojimas H₂SeO₃ tirpaluose nuolatine srove, siekiant sumažinti Ti | TiO₂Nv sandūros ir pačios plėvelės varžą, nuvylė. Visų pirma nustatyta, kad net mažų potencialų (-0,5 V Ag/AgCl, KCl) atžvilgiu sąlygomis formuojasi ne vario selenido, o elementaraus seleno nanodalelės. Šis efektas nebuvo akivaizdus, veikiant plėvelę kintamąja srove, net kai $U_{p-to-p} = 1,2$ V. Tačiau dėl kintamosios srovės poveikio 0,05 mol L⁻¹ H₂SeO₃ tirpale TiO₂ nanovamzdeliai tapo trapūs. Šį efektą, matyt, reikia sieti su anatazo-TiO₂ nestabilumu rūgštiniuose tirpaluose, kai jų molinė koncentracija didesnė nei 0,01 mol L⁻¹, kaip pažymėta [225]. Labiau praskiestame H₂SeO₃ tirpale, pavyzdžiui, 0,005 mol L⁻¹, ši procedūra didelės žalos vamzdelių struktūrai nepadaro per 1 minutę, jeigu srovės tankis yra nuo 5 iki 7 mA cm⁻², o trukmė – apie 1 min., dėl ko TiO₂ Nv plėvelė nusidažo melsva spalva. Anatazo-TiO₂ melsvos spalvos atsiradimas, matyt, sietinas su legiravimu Ti³⁺ jonais [226], susidarantiais vykstant reakcijai:



Nustatyta, kad vario selenido kiekis ir nusodinimo vienodumas išilgai TiO₂ nanovamzdelių priklauso ne tik nuo pirminio apdirbimo 0,005 mol L⁻¹

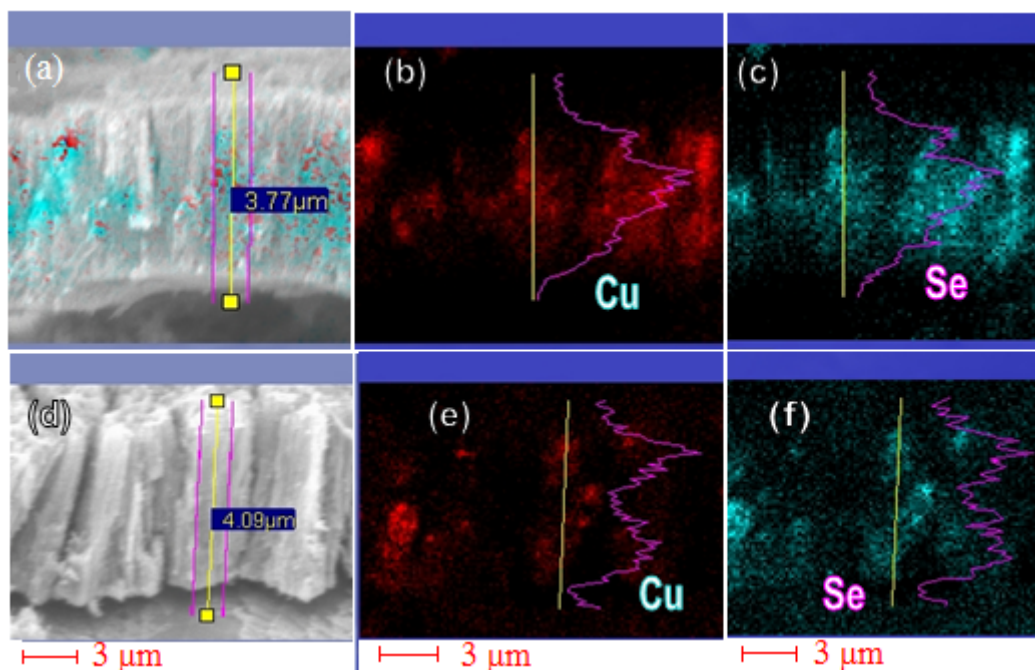
H₂SeO₃ tirpale kintamąją srovę sąlygų, bet ir nuo TiO₂ Nv plėvelės storio. Storesnių plėvelių atvejais, pavyzdžiui ≥10 μm, kur kas daugiau vario junginių nusėda apatinėje nanovamzdelių dalyje (4.2.4 pav.), o plonesnių plėvelių atvejais, pavyzdžiui, 4–5 μm, jų daugiau nusėda ant TiO₂ Nv sienelių (4.2.5 pav.).



4.2.4 pav. TiO₂ Nv plėvelės lūžio SEM vaizdas (a) ir Se (b) bei Cu (c) elementų pasiskirstymas jos pjūvyje. Nusodinimo elektrolitas, kaip ir 4.2.1 pav., $U_{p-to-p} = 1.2$ V; 3 min. prieš nusodinant TiO₂ Nv plėvelę buvo apdorota 1 min. 0,005 mol L⁻¹ H₂SeO₃ vandeniniame tirpale 50 Hz dažnio srove, esant U_{p-to-p} 1,0 V.

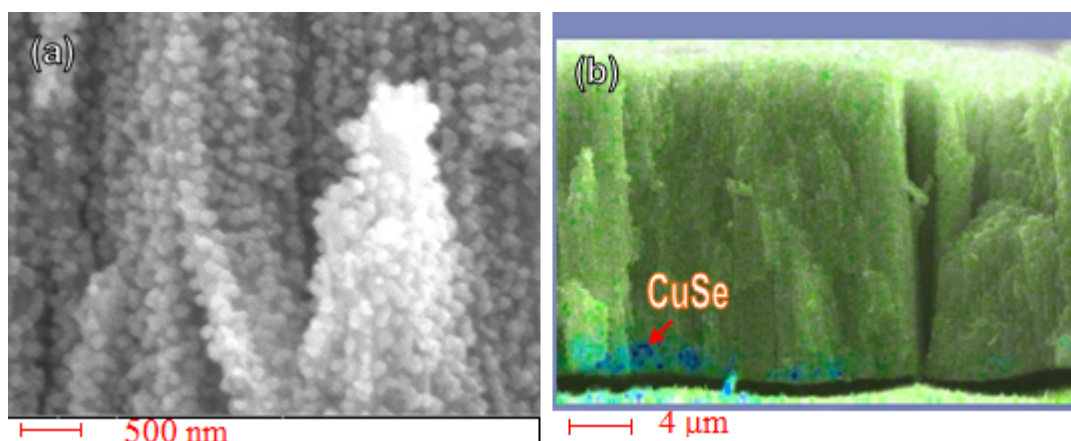
LESEM ir EDX tyrimais buvo nustatyta, kad po apdirbimo Ti | TiO₂Nv elektrodo nuolatine srove praskiestuose H₂SO₄ tirpaluose net esant mažiems potencialams (<0,5 V), siekiant sumažinti jo varžą, jokio plėvelės dekoravimo Cu(II)-H₂SeO₃ elektrolituose negalima gauti. Toks pat rezultatas buvo gautas ir apdirbant anatazo-TiO₂ Nv plėvelės praskiestuose H₂SO₄ tirpaluose kintamąją srovę, kai U_{p-to-p} [0,5 – 1,0] V ar srovės tankis [\sim 6,0 – 50] mA cm⁻², paskui jas bandant dekoruoti kintamąją srovę esant U_{p-to-p} nuo 0,7 iki 1,3 V. Šiais atvejais tik apatinėje plėvelės dalyje buvo galima aptikti vario ir seleno turinčių dalelių pėdsakų (4.2.6 b pav.). Toks rezultatas buvo nelauktas ir, matyt, yra sietinas su anatazo-TiO₂ nanovamzdelių morfologiniais pokyčiais rūgščių aplinkose suyrančiam jų struktūrai iki kristalitų (4.2.6 a pav.). Tokia metodologija, mūsų

nuomone, galėtų būti sėkmingai panaudota vienodo dydžio anatazo-TiO₂ nanodalelių gamybai.



4.2.5 pav. TiO₂ Nv plėvelės lūžio SEM vaizdai (a, d) ir Cu (b, e) bei Se (c, f) elementų pasiskirstymas jos pjūvyje nusodinus, kai $U_{p-to-p} = 1,2$ V; 3 min. (a–c) ir 7 min (d–f). Prieš nusodinant TiO₂ Nv plėvelę buvo apdorota 1 min. 0,005 mol L⁻¹ H₂SeO₃ vandeniniame tirpale 50 Hz dažnio srove, kai $U_{p-to-p} 1,2$ V

Gerokai didesnis kiekis vario ir seleno turinčio produkto buvo nusodintas į anatazo-TiO₂ Nv plėvelę, ją prieš nusodinimą apdirbant trumpai (apie 60 s) 0,5 mol L⁻¹ KOH tirpale kintamąja srove, kai U_{p-to-p} nuo 1,0 iki 1,3 V (4.2.7 pav.). Šiuo atveju nusodinto produkto rentgeno struktūrinė analizė (4.2.8 a pav.) akivaizdžiai rodo tetragoninio Cu₃Se₂ (erdvinė grupė P-421m; PDF Nr. 04-003-6622) nusodinimą. Nustatyta, kad, esant pastoviam $U_{p-to-p} = 1,3$ V potencialui, per 5 min. nusodintų į nanovamzdelių vidų kristalų dydis yra apie 33 nm. Be to, šios dalelės gana tolygiai nusėda per visą nanovamzdelių ilgį.

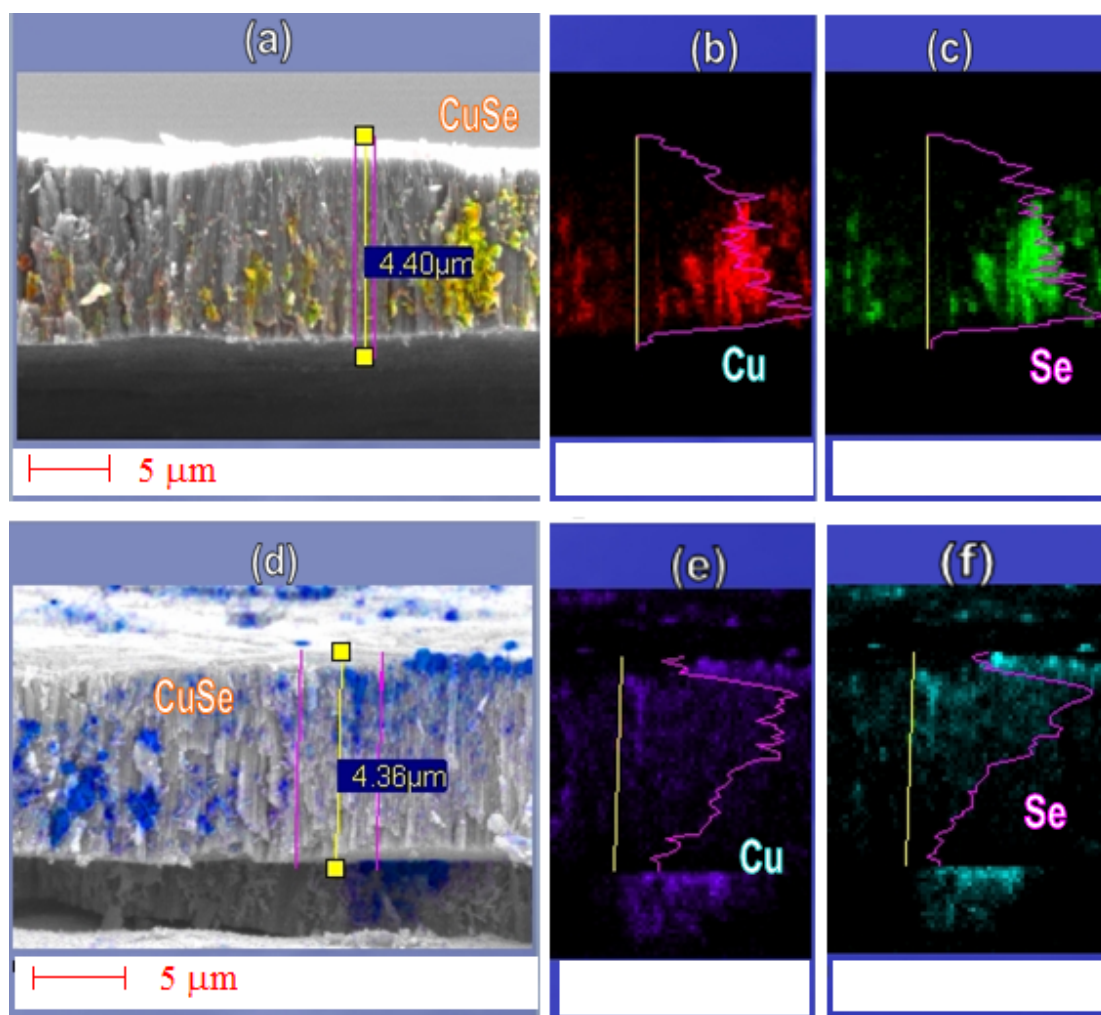


4.2.6 pav. TiO₂Nv plėvelės lūžio SEM vaizdas (a) ir nusodinto vario (mėlyna spalva) žemėlapis (b). TiO₂ Nv suformuota Etg elektrolite (50 V, 30 min), atkaitinta 450 °C (2 val.), apdorota 0,05 mol L⁻¹ H₂SO₄ (a) ar 0,005 mol L⁻¹ H₂SO₄ (b) tirpaluose, kai $U_{p-to-p} = 0,5$ V (60 s) ir galiausiai Cu(II)-H₂SeO₃ (pH = 1,3) elektrolite, kai $U_{p-to-p} = 1,3$ V (10 min).

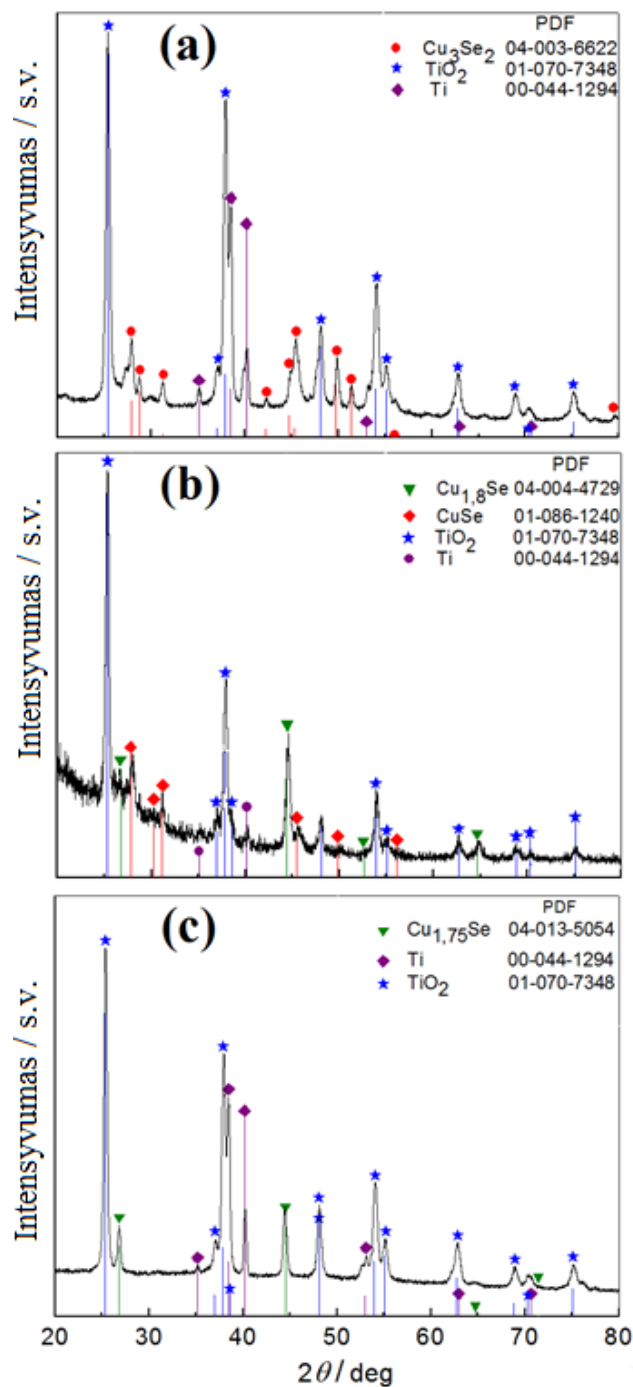
4.2.7 pav. rodomas vario ir seleno elementų pasiskirstymas skersiniame TiO₂ Nv pjūvyje apdirbus plėvelę kintamąja srove 0,5 mol L⁻¹ KOH tirpale ir elektrocheminio dekoravimo tiriamajame elektrolite palaikant $U_{p-to-p} = 1,2$ (b, c) ir 1.4 V (e, f). Akivaizdu, kad šiuo atveju vario ir seleno turinti medžiaga nusėda daugiau plėvelės viduje nei ant jos paviršiaus. Tačiau elementų pasiskirstymas plėvelėje yra itin netolygus.

Kadangi *spilt over* dalele gali būti tiek atominis, tiek molekulinis vandenilis [157], TiO₂ Nv, suformuoto anodiškai ant Ti paviršiaus, laidumui padidinti pabandyta Ti|TiO₂Nv įvandenilinti prieš elektrocheminį TiO₂ Nv dekoravimą vario selenidais ne tik elektrochemiškai, bet ir išlaikant valandą H₂ aplinkoje. 4.2.9 pav. pateikta Ti | TiO₂ Nv elektrodo įvandenilinimo įtaka tokių plėvelių elektrocheminiam dekoravimui vario selenidų nanodariniams. Kaip matyti, šiuo atveju vario ir seleno turinti medžiaga sėda gana tolygiai plėvelės vamzdeliuose (4.2.9 pav., a), nors storesnių plėvelių atveju, pavyzdžiui 10 μm, didesnis medžiagos kiekis nusodinamas apatinėje plėvelės srityje (3.2.9 pav. c ir d). Be to, plėvelės paviršiuje formuojasi hierarchinės struktūros nanodariniai (3.2.9 b pav.), kuriuos nesunku pašalinti ultragarsu.

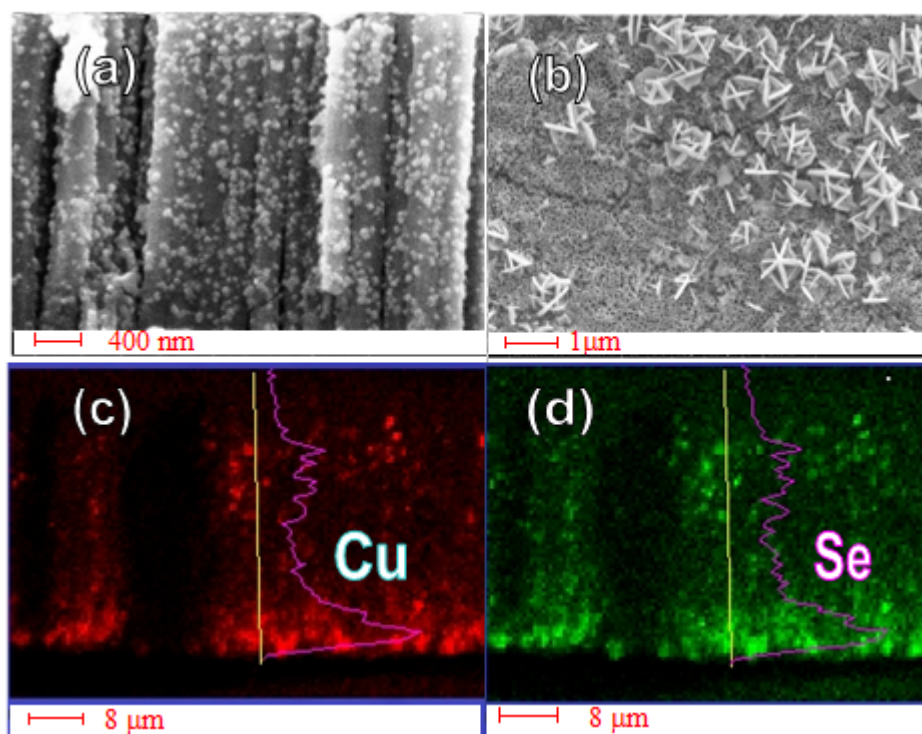
4.2.8 b pav. dalyje pateiktas TiO_2Nv plėvelės, elektrochemiškai dekoruotos vario selenidu po elektrodo įvandenilinimo dujinėje aplinkoje, slystančio kampo rentgenodifraktograma. Duotu atveju pavyzdžio rentgenodifraktogramoje aiškiai matomas 2θ pikų pozicijas 26,58, 28,10, 31,20 anatazo- TiO_2 ir Ti, pažymėtų atitinkamai kubeliais, žvaigždutėmis ir taškais, galima išvelgti jiems nepriskirtinus pikus 26,58, 44,54 ir 64,9 2θ kampų pozicijose. Pagal PDF kortelę Nr. 04-004-4729 šiuos pikus derėtų priskirti barzelianitui, $\text{Cu}_{1,85}\text{Se}$.



4.2.7 pav. TiO_2Nv plėvelių su nusodintu vario selenidu SEM vaizdai (a, d). (b, c, e ir f): Cu bei Se elementų plėvelės skersiniame pjūvyje žemėlapiai bei jų kiekių profiliai. 5 min. trukmės dekoravimas atliktas tirpale kaip ir 4.2.1 paveiksle. $U_{\text{pik}} = 1,2\text{ V}$ (a–c) arba $U_{\text{pik}} = 1,4\text{ V}$ (d–f). Prieš elektrocheminį dekoravimą plėvelės buvo apdorojamos kintamąją srove ($U_{\text{pik}} = 1,2\text{ V}$; 60 s), 0.5 M KOH tirpale.



4.2.8 pav. TiO_2 Nv plėvelės, dekoruotos vario selenido nanodalelėmis elektrolite, kurio sudėtis nurodyta 4.2.1 pav., o sąlygos: $U_{p-to-p} = 1,3 \text{ V}$, 5 min, rentgeno spindulių difraktograma. Prieš dekoruojant elektrodas buvo aktyvinamas $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ KOH tirpale, leidžiant 60 s kintamąją srovę ($U_{p-to-p} 1.2 \text{ V}$) (a), arba išlaikomas H_2 atmosferoje 60 min. (b). (c) dalyje pateikta pavyzdžio (a) difraktograma po jo kalcinavimo $300 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 2 val.

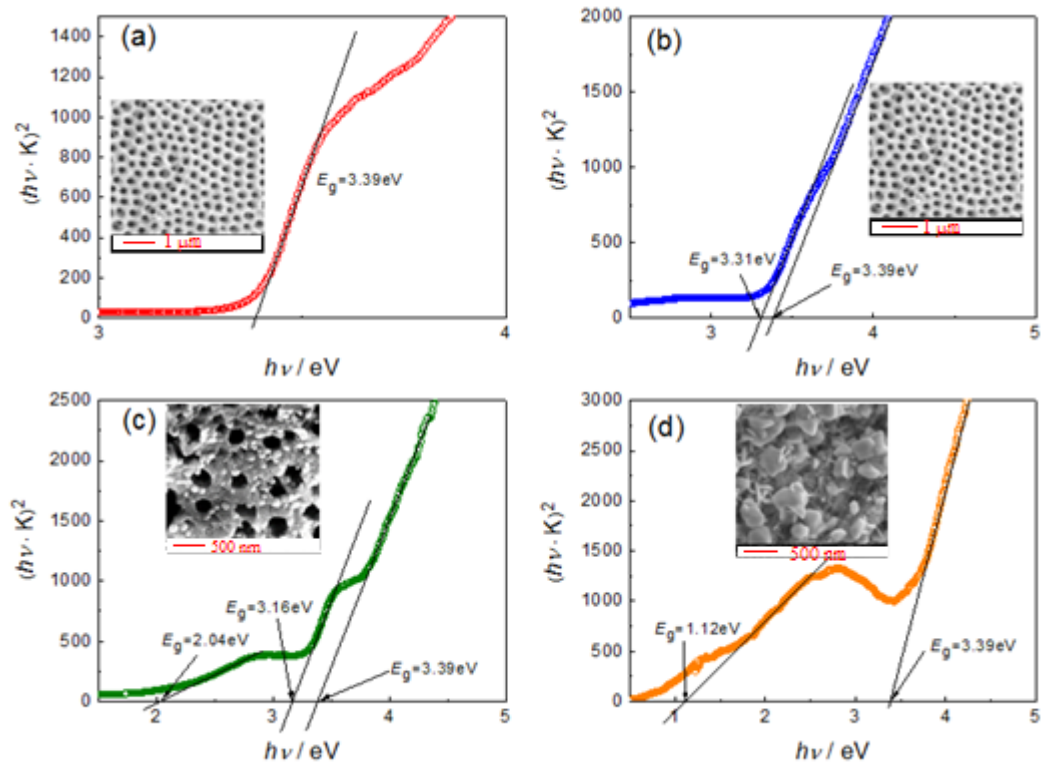


4.2.9 pav. TiO₂ Nv plėvelės lūžio (a) bei paviršiaus (b) SEM vaizdai ir nusodinto vario (c) bei seleno (d) elementų pasiskirstymas plėvelės skersiniame pjūvyje. TiO₂ Nv plėvelė suformuota Etg elektrolite anoduojant Ti vieną valandą, esant 50 V nuolatinės srovės įtampai, ir atkaitinant 450°C (2 val.). Palaikius H₂ aplinkoje vieną valandą, ji buvo dekoruota kintamąja srove tame pačiame kaip ir 4.2.1 pav. elektrolite ($U_{p-to-p} = 1,1$ V, 5 min).

Ankstesniame Chemijos instituto tyrėjų darbe buvo parodyta, kad nanometrinių dydžio vario selenidus, nusodintus AAO matricos porose, atkaitinus 300 °C temperatūroje, šie virsta nestechiometrinės sudėties selenidu, Cu_{2-x}Se, pasižyminčiu superjoniniu laidumu [218]. Panašus rezultatas buvo gautas ir dekoravus TiO₂ nanovamzdelius. Kaip pavyzdys, 4.2.8 c pav. pateikiama TiO₂ Nv-Cu₃Se₂ heterostruktūros, atkaitintos 2 valandas 300 °C temperatūroje, rentgenodifraktograma. Sulyginus eksperimentines pavyzdžio pikų kampų vertes 2θ pozicijose: 26, 76, 44,46, 53,1 ir 65,23 – su nurodytomis PDF kortelėje Nr. 04-043-5054, analizuojamą medžiagą reikia priskirti Cu_{2-x}Se, čia $x = 0,25$ (erdvinė grupė Fm-3m). Atkreiptinas dėmesys, kad šis selenidas būtent ir yra centrinis, geriausiu joniniu laidumu išsiskiriantis iš kitų

tarpo, vario chalkogenidas. Labai tikėtina, kad $\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$, absorbuojantis regimąją ir artimą IR šviesą, dėl jam charakteringų tiesinių ($E_{g,\text{ties.}} = 2,1\text{--}2,2$ eV) ir netiesinių ($E_{g,\text{neties.}} = 1,2\text{--}1,4$ eV) šuolių [226], galėtų būti geru kompanionu titano dioksidui $\text{TiO}_2\text{-Cu}_{1,75}\text{Se}$ sandūrose.

Kaip ir $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ Nv atveju, TiO_2 Nv, dekoruotų vario selenidais, optinės savybės šiame darbe buvo vertinamos užrašius pavyzdžių difuzinio atspindžio spektrus, vėliau juos analizuojant Kubelka ir Munk funkcijos [$K = (1 - R_d)^2 / 2R_d$] sprendiniais. Tiesinių ir netiesinių leidžiamųjų energijų draustinės juostų vertės, nustatytos iš Tauc priklausomybių švariai TiO_2 Nv plėvelei po jos atkaitinimo ir H legiravimo, su tokių pat pavyzdžiu, bet dekoruotų Cu_3Se_2 nanodalelėmis, pateiktos 4.2.10 pav. Palyginus duomenis nustatyta, kad charakteringas švariam anatazui- TiO_2 šviesos absorbcijos kraštas, kai $E_{g,\text{ties.}} = 3,39$ eV, akivaizdžiai pasislenka į regimosios šviesos ruožą. Be to, nustatyta, kad absorbcijos krašto raudono postūmio vertė priklauso nuo nusodinto nanovamzdeliuose vario selenido kiekio. Kai TiO_2 nanovamzdeliuose nusodinama daug selenido, bet jie dar neužkemšami, absorbcijos kraštas pasislenka iki $\sim 2,0$ eV (4.2.10 c pav.), tačiau jei visas plėvelės paviršius padengiamas Cu_3Se_2 kristalitais (4.2.11 pav.), elektrodo absorbcijos kraštas pasislenka iki 1,12 eV, kas laikoma idealiu atveju saulės baterijos elementų kontūruose.

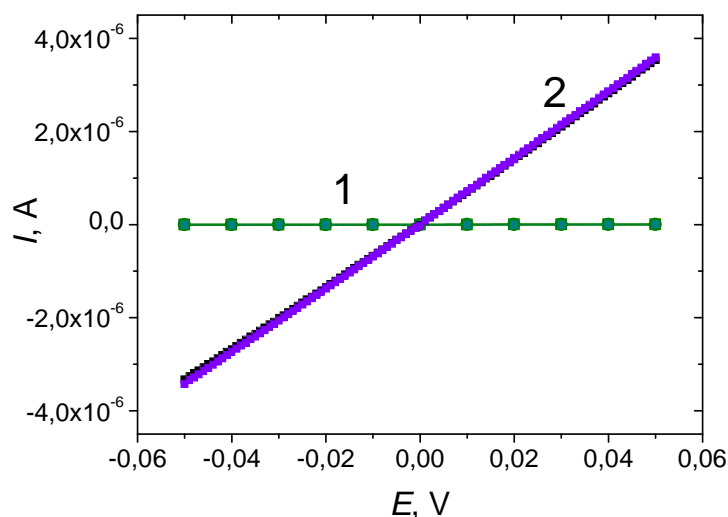


4.2.10 pav. Tauc priklausomybės, apskaičiuotos iš eksperimentinių difuzijos atspindžio spektrų leidžiamiesiems tiesiniams energijų šuoliams švariai TiO₂ Nv plėvelei (a) ir po jos dekoravimo 4.2.1 pav. legendoje nurodytame elektrolite (U_{p-to-p} 1,3 V): (b) 1,0; (c) 2,0 ir (d) 7,0 min. Prieš dekoruojant visi pavyzdžiai buvo apdirbami 0,5 mol L⁻¹ KOH tirpale 60 s kintamąja srove (U_{p-to-p} 1,2 V).

Diskusija

Idėja sensibilizuoti TiO₂ vandeniliu, siekiant tolygaus vario selenido nanodalelių elektriniam nusodinimui nanovamzdelių viduje, kilo iš seniai aprašyto fakto apie galimą rekombinacinę pernešimą į TiO₂ Nv paviršius, įvykusį tiek dėl atominio, tiek molekulinio vandenilio absorbcijos metalo tūryje, sukeltą akivaizdų sandūros ir paties dioksido elektrinio laidumo padidėjimą [156, 186, 187, 224]. Mūsų žiniomis, šis efektas iki šiol nebuvo panaudotas tolygiam vieno ar kito metalo oksidinių plėvelių dekoravimui puslaidininkinėmis nanodalelėmis. 4.2.11 pav. pateiktos Ti/TiO₂ Nv ir tokio

pat elektrodo, palaikyto H₂ atmosferoje, voltamperogramos. Jų analizė parodė, kad, palaikius Ti/TiO₂ Nv elektrodą H₂ aplinkoje, jo varža sumažėja nuo ~38 GΩ iki ~20 kΩ, t. y. šešiomis eilėmis. Spėjame, kad, skiriantis vandeniliui Ti | TiO₂ sandūroje, TiO₂ varža galėtų sumažėti dar daugiau, o TiO₂ paviršius tapti itin laidus.



4.2.11 pav. $E(I)$ priklausomybės Ti | TiO₂ Nv elektrodai 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpale prieš (1) ir po išlaikymo H₂ aplinkoje 1 val. (2). Ti buvo anoduotas Etg elektrolite, esant 30 V įtampos kritimui tarp darbinio ir palyginamojo Pt elektrodų, 2 val. ir atkaitintas 450 °C 2 val.

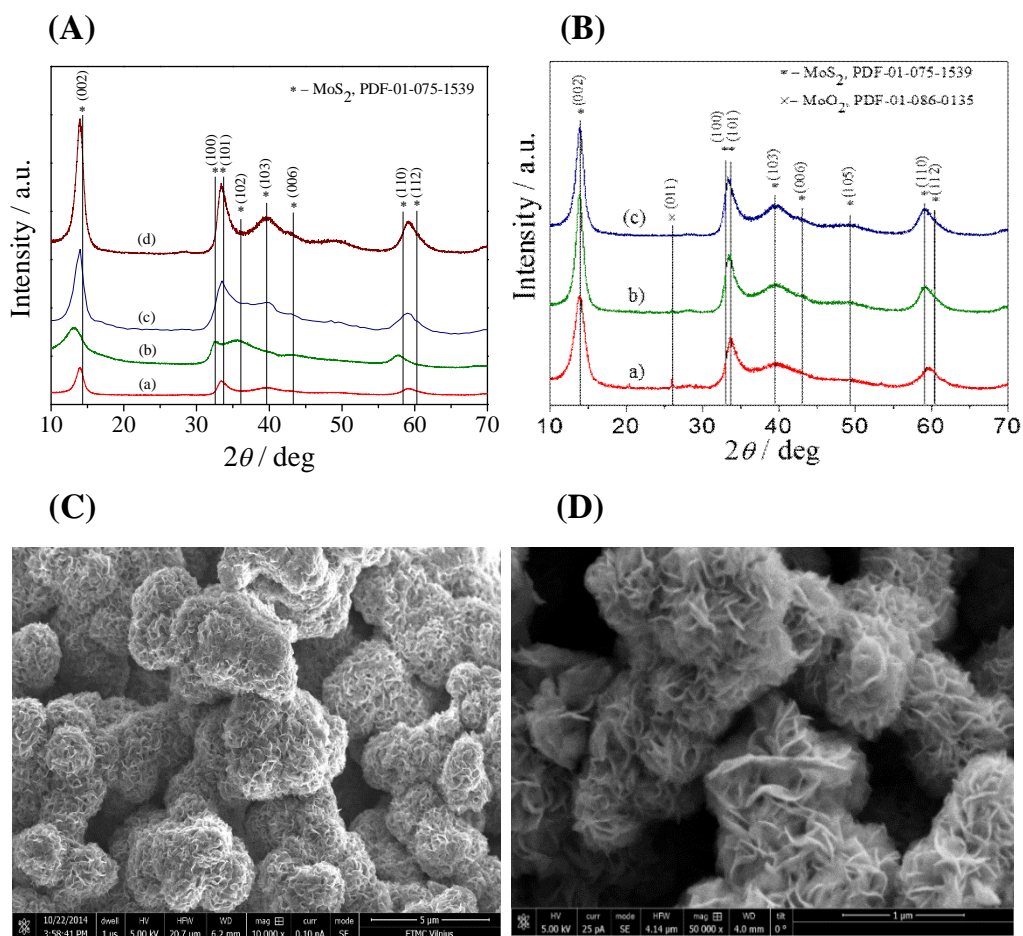
Visiškai tikėtina, kad tolygaus dekoravimo Cu₂O nanodalelėmis, aprašyto šio darbo rezultatų pirmajame skyriuje, priežastis yra taip pat sietina su *spilt over* efektu. Geresnė vandenilio sąveikos su Ti | TiO₂ sandūra galėtų duoti Wolkensteino modelio [227] analizė, bet tai nebuvo šio darbo siekis.

4.3. TiO₂ Nv plėvelių dekoravimo MoS₂ nanodariniiais tyrimas

4.3.1. MoS₂ hidroterminė sintezė

Kaip žinoma, kad gamtoje randami molibdeno disulfido (MoS₂) kristalai fotokatalitiškai nėra aktyvūs nei regimojoje, nei UV šviesoje. Tačiau prieš keletą metų rasta, kad MoS₂ nanodariniai ir ypač jų mono- ar bisluoksniai

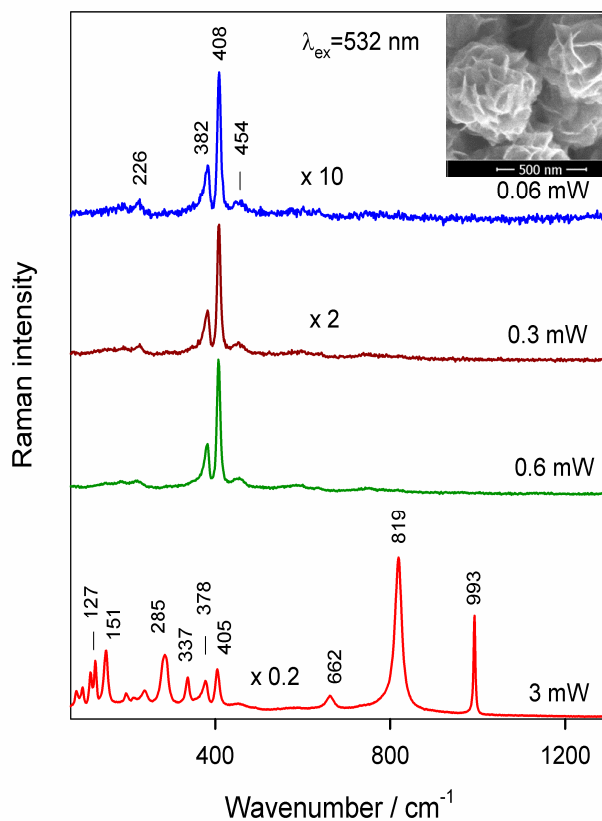
pasižymi unikaliomis optinėmis, elektrinėmis ir fotokatalizinėmis savybėmis. Nuo 2013 m. iki dabar kasmet MoS₂ nanodarinių sintezė ir elgsenos charakterizavimas aprašomi šimtuose straipsnių ir susidomėjimas tęsiasi. Susidomėję unikaliomis optinėmis MoS₂ nanostruktūrų savybėmis, pabandėme dekoruoti jomis TiO₂ Nv plėveles. MoS₂ sintezei buvo pasirinktas hidroterminės sintezės iš amonio heptamolibdato ir tiourėjos (tu) kelias. Buvo žinoma, kad 15 mmol L⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 270 mmol L⁻¹ tu tirpale, 180 °C temperatūroje ant Ti paviršiaus galima hidrotermiškai suformuoti lapelinės struktūros MoS₂, o jas atkaitinus – kristalizuoti [228]. Atlikus tyrimus buvo nustatyta, kad nurodytomis sąlygomis galima suformuoti kelių ar keliolikos sluoksnių MoS₂ lapelius ir jų darinius ir tirpalo tūryje. Jų kristališkumas yra menkas, bet, didėjant sintezės temperatūrai, gerėja (4.3.1 pav., A). Nanodarinių, suformuotų 225 °C temperatūroje, rentgenodifraktogramų 2θ pozicijų 14,10, 32,89, 33,68, 39,50 ir 58,73° pikai gerai sutampa su PDF kortelėje Nr. 01-075-1539 nurodytomis vertėmis (002), (100), (101), (103) ir (110) MoS₂ plokštumoms. Kai sintezės temperatūra yra žemesnė už 220 °C, hidroterminės sintezės produktų rentgenodifraktogramose MoS₂ pikų pozicijos nukrypsta nuo charakteringų, tai rodo šio puslaidininkio stochiometriškumo trūkumą. Nustatyta, kad produktų stochiometriją ir kristališkumą galima pagerinti, juos atkaitinant 300 °C temperatūroje (4.3.1 B pav. a ir b). Tačiau mažo difrakcijos piko 2θ = 26° pozicijoje atsiradimas leidžia įtarti ir MoO₂ susidarymą atkaitinant ore.



4.3.1 pav. (A): produktų, susintetintų autoklave per 20 valandų vandeniniame 15 mmol L^{-1} $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ + 270 mmol L^{-1} tu tirpale esant 180° (a), 195° (b), 210° (c) ir 225° (d) temperatūroms, rentgenodifraktogramos. (B) tas pats produktams, susintetintiems 195° (a), 210° (b) ir 225° (c) temperatūrose, juos vėliau atkaitinus 300°C temperatūroje inertinių dujų atmosferoje (a, b) ir neatkaitinus (c). SEM vaizduose (C ir D) parodyta produktų, susintetintų 180° (C) ir 225° (D) temperatūroje (20 val.), morfologija.

Pažymėtina, kad 225°C temperatūroje susiformavęs autoklave MoS_2 neturi MoO_2 priemaišų ir yra kristalinis be papildomo atkaitinimo (4.3.1. B pav. c). Gautų produktų struktūros tyrimai parodė, kad jiems būdinga kalafiorų morfologija (4.3.1. C ir D pav.), kuri mažai kinta $180\text{--}225^\circ \text{C}$ sintezės temperatūroje.

Susintetinti MoS₂ produktai sudėčiai charakterizuoti buvo iširti Ramano spektroskopija. 4.3.2 pav. pateikta mūsų pastebėta lazerio spindulio galios įtaka produkto, sintetinto 20 val. 225 °C temperatūroje, Ramano spektrams.



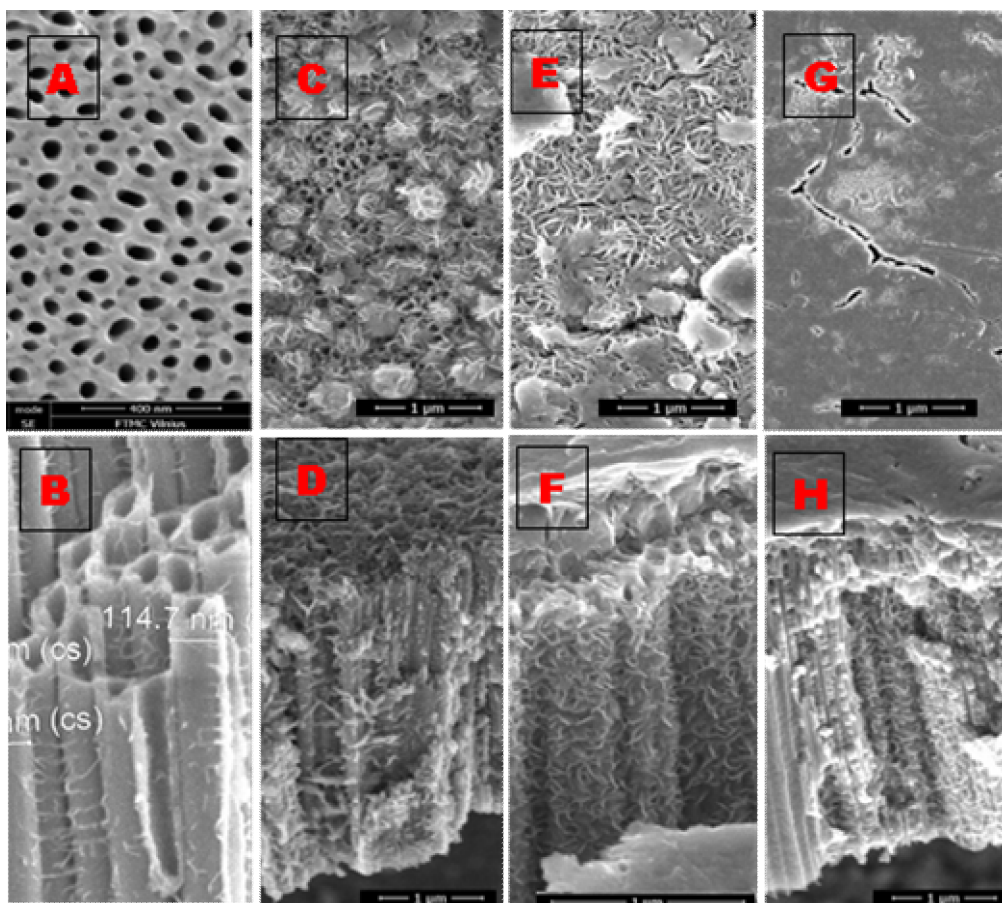
4.3.2 pav. Produkto, susintetinto autoklave 15 mmol L⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 270 mmol L⁻¹ CS(NH₂)₂ tirpale (225°C, 20 val.), Ramano spektrai, žadinant 532 nm lazerio šviesos pluošteliu, kurio galia nurodyta, o žadinimo trukmė –300 sek. (0,06 mW) arba 100 sek. Intarpe: produkto SEM vaizdas

Kaip matyti, mažos galios (0,06–0,6 mW) žadinimo atveju Ramano spektre dominuoja 408 ir 382 cm⁻¹ dažnio virpesiai. Primintina, kad gamtoje randamo MoS₂ kristalo Ramano spektras, žadinant 532 nm lazeriu, turi būdingas A_{1g} (408 cm⁻¹) ir E¹_{2g} (383 cm⁻¹) modų pozicijas, siejamas su neplokštuminiais S atomų virpesiais (A_{1g}) ir abiejų S atomų priešpriešine vibracija Mo atomo atžvilgiu (E¹_{2g}) [229–231]. Šie faktai leidžia teigti, kad mūsų susintetintas autoklave produktas yra 2-D nanoplokštelinis MoS₂ su būdinga A_{1g} ir E¹_{2g} modų dažnio 1,0 cm⁻¹ skirtumo verte. Analizuojant

produkto Raman spektrą, užrašytą 3,0 mW galios šviesoje (4.3.2 pav.), nustatyta, kad esant tokios energijos apšvietimui akivaizdžiai pakinta MoS₂ sudėtis. Aiškiai matomus pikus 127, 151, 285, 337, 662, 819, ir 993 cm⁻¹ pozicijose tinka priskirti ortorombinės struktūros α-MoO₃ virpesiams [232, 233]. Pastebėtas efektas buvo toliau nuodugniai tiriamas kitų FTMC tyrėjų, o rezultatai paskelbti *Sci. Reports* [234] žurnale. Mūsų tolimesniuose tyrimuose produktams žadinti buvo naudojama 0,3 mW galios žalia šviesa.

4.3.2. Anatazo-TiO₂ Nv dekoravimo MoS₂ nanodariniiais rezultatai

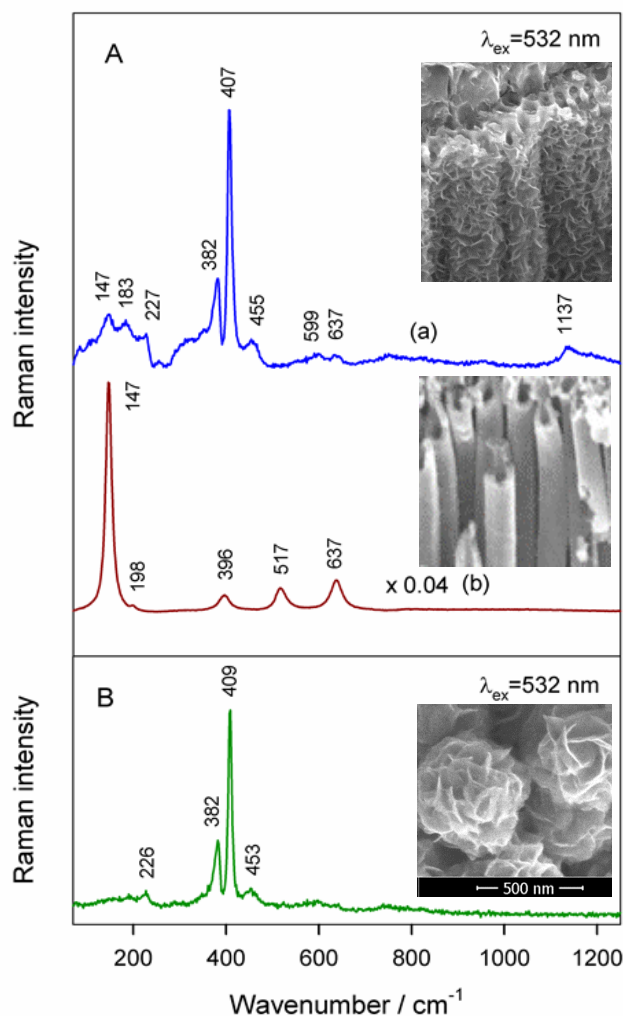
TiO₂ Nv plėvelėms dekoruoti MoS₂ tolimesniuose tyrimuose į autoklavą su molibdeno heptamolibdato ir tiourėjos tirpalu buvo pakabinami Ti/TiO₂ elektrodai. 4.3.3 pav. pateikiami TiO₂ Nv paviršiaus ir plėvelių lūžių vaizdai prieš ir po hidroterminio apdirbimo 225 °C temperatūroje priklausomai nuo tirpalo koncentracijos. Kaip matyti, TiO₂ paviršius ir jo nanovamzdelių sienelės po hidroterminio apdirbimo yra tolygiai padengti lapeliais bei jų dariniiais. Padengimo laipsnis akivaizdžiai priklauso nuo tirpalo koncentracijos. 0,3 mmol L⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 54 mmol L⁻¹ CS(NH₂)₂ tirpale visas elektrodo paviršiaus yra padengtas produkto lapeliais ir tik dalis jo – produkto mase, o penkis kartus koncentruotame tirpale paviršius uždengiamas iki galo (4.3.3 G pav.). Be to, tik mažiausios koncentracijos tirpale po hidroterminės sintezės TiO₂Nv paviršiuje dalis nanovamzdelių nėra padengiami MoS₂ sintezės produkto lapeliais.



4.3.3 pav. Nanovamzdelinių TiO_2 plėvelių paviršiaus (viršuje) ir lūžių (apačioje) LESEM vaizdai prieš (A,B) ir po hidroterminio apdirbimo (20 val. $225\text{ }^\circ\text{C}$) vandeniniame $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ tirpale yra (mmol L^{-1}): 1,0 + 18,0 (C, D); 3,0 + 54 (E, F); 15,0 + 270 (G, H).

Pažymėtina, kad plėvelės lūžių vietose nanovamzdeliai pasidengia iki galo ir itin tolygiai (4.3.3 F pav.), tai rodo anatazo- TiO_2 gerą suderinamumą MoS_2 . Norint įsitikinti, kad ir praskiestuose tirpaluose hidroterminės sintezės metu ant TiO_2 paviršių formuojasi MoS_2 , buvo atlikti dekoruotų pavyzdžių Ramano tyrimai. 4.3.4 pav. pateikti tirtų pavyzdžių Ramano spektrai, gauti žadinant jų paviršių mažos galios, žalios šviesos lazerio spindulių pluošteliu.

Be to, Ramano spektras buvo užrašytas žadinant švarų TiO_2 Nv paviršių ir produktą, susidariusį tirpalo tūryje (4.3.4 B pav.). Remiantis publikuotais darbais, pavyzdžiui, [235], švariai TiO_2 Nv plėvelei būdingi Ramano virpesiai dažnių pozicijose: $147, 396, 517$ ir 637 cm^{-1} sietini su anatazo- TiO_2 struktūra.



4.3.4 pav. TiO_2 Nv plėvelės (A) ir tirpale susidariusio produkto (B) Ramano spektrai po hidroterminio apdirbimo $3,0 \text{ mmol L}^{-1} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 54 \text{ mmol L}^{-1} \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ tirpale ($220 \text{ }^\circ\text{C}$; 20 val.), žadinant 532 nm ilgio ir 0,3 mW galios šviesos pluošteliumi. A-B: Ramano spektras, užrašytas nedekoruotai plėvelei. Intarpuose: tirtų pavyzdžių SEM vaizdai.

TiO_2 Nv plėvelei po hidroterminio apdirbimo charakteringą Ramano virpesį 407 cm^{-1} dažnio ruože reikia priskirti $A_{1g} \text{ MoS}_2$ modai [229, 230]. Be to, MoS_2 priskirtini ir virpesiai $382 (E_{2g}^1)$ bei 455 cm^{-1} dažniuose, taip pat 227 cm^{-1} [235, 236]. Pažymėtina, kad minėti virpesiai yra charakteringi ir produkto, susidariusio tirpalo tūryje, Ramano spektrui (4.3.4 B pav.). Kad nustatyti, ar $\text{MoS}_2\text{-TiO}_2$ heterostrukūros susidarymas nepaveikė MoS_2 sudėties pakeitimo,

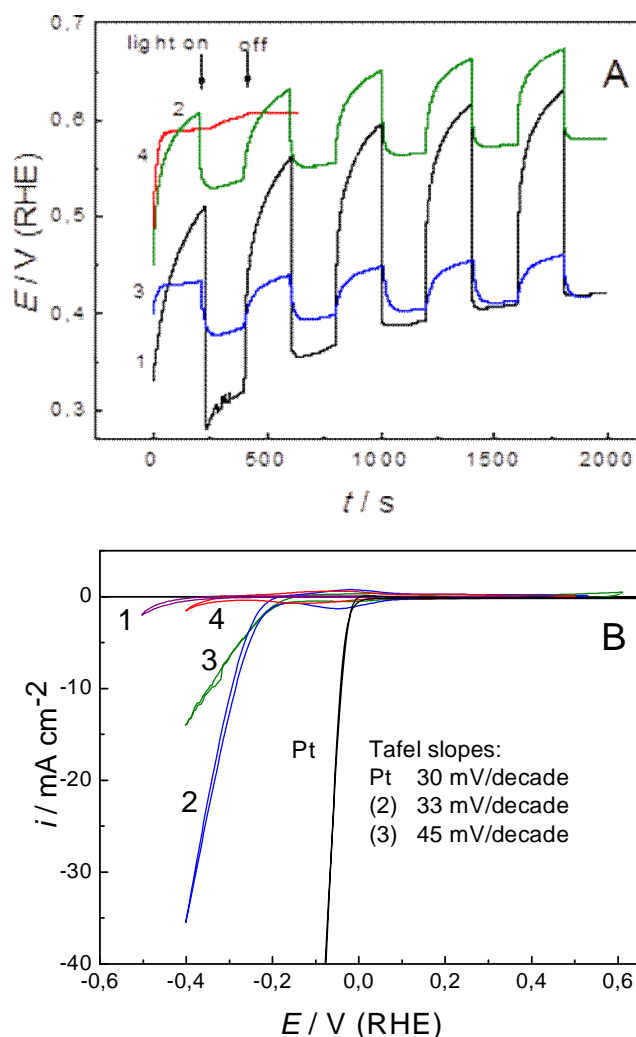
buvo analizuojama virpesio 407 cm^{-1} forma ją aprašant Gauzo ir Lorenso komponentėmis. Nustatyta, kad analizuojamo virpesio dažnio plotis piko pusiau aukštyje (angl. FWHM) MoS_2 darinių, susiformavusių tirpalo tūryje ($9,0\text{ cm}^{-1}$), yra pastebimai mažesnis nei MoS_2 , nusodinto $\text{TiO}_2\text{ Nv}$ ($10,7\text{ cm}^{-1}$). Šie duomenys leidžia įtarti, kad ant TiO_2 nusodinti MoS_2 nanodariniai gali būti mažiau tvarkūs [237], bet tai gali būti susiję ir su akivaizdžiai skirtinga jų forma ir dydžiu.

4.3.3. Fotoaktyvumo ir voltametrinių tyrimų rezultatai

Kiek mums žinoma, iki šių tyrimų pradžios nebuvo jokios informacijos apie $\text{Ti/TiO}_2\text{ Nv}$, dekoruotų nanostruktūrizuotomis MoS_2 dalelėmis optines ir elektrines savybes. Šiame darbe tokie tyrimai buvo atlikti nagrinėjant $\text{Ti/anatazo-TiO}_2\text{ Nv}$ elektrodų prieš ir po dekoravimo MoS_2 nanolapeliais elektrocheminę elgseną $0,1\text{ mol L}^{-1}$ KOH tirpale ir atvirosios grandinės potencialo vertes tamsoje bei apšvietus. Dalis gautų rezultatų pateikiami 4.3.5 pav. Nustatyta, kad švarios $\text{TiO}_2\text{ Nv}$ plėvelės atvirosios grandinės potencialo vertė (E_{oc}) tamsoje ir šviesoje skiriasi $\sim 250\text{ mV}$, o tai gerai dera su teorinėmis [238]. $\text{Ti/TiO}_2\text{ Nv-MoS}_2$ elektrodų E_{oc} ir pokytis tarp tamsos ir šviesos metu nustatytų (ΔE_{oc}) priklauso nuo plėvelės padengimo MoS_2 dariniais laipsnio. Esant visiškam padengimui MoS_2 mase, kas būdinga koncentruotuose tirpaluose, elektrodai nustoja reaguoti į šviesą, o, saikingai padengus plėvelę MoS_2 nanolapeliais, E_{oc} apšvietimo metu išauga.

Švarių ir MoS_2 nanolapeliais padengtų $\text{TiO}_2\text{ Nv}$ plėvelių katalitinėms savybėms tirti buvo panaudota ciklinė voltometrija (CV). Šie tyrimai atlikti $0,5\text{ mol L}^{-1}$ koncentracijos H_2SO_4 tirpale. Palyginimui buvo tiriama ir Pt skardos elektrodo elgsena. Kaip parodyta 4.3.6 pav. (1 kreivė), $\text{TiO}_2\text{ Nv}$ plėvelės, kurios storis $\sim 4,1\text{ }\mu\text{m}$, o vidutinis vamzdelio skersmuo $\sim 110\text{ nm}$, gebėjimas generuoti vandenilio dujas, poliarizuojant net $-0,5\text{ V}_{\text{RHE}}$, yra labai menkas. Tačiau to paties $\text{Ti/TiO}_2\text{ Nv}$ elektrodo, padengto MoS_2 lapeliais, elektrokatalitinės vandenilio generavimo savybės labai priklauso nuo

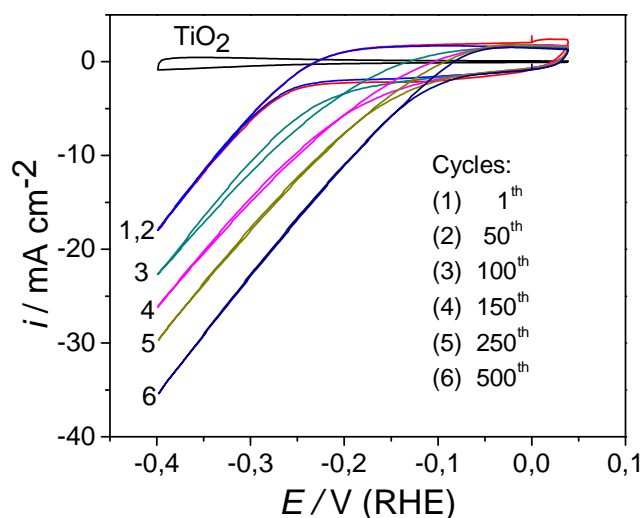
heptamolibdato ir tiokarbamido tirpalo, naudoto TiO₂Nv plėvelės hidroterminiam apdorojimui, koncentracijos, kai visos kitos sąlygos yra tos pačios (4.3.5 pav., 2 ir 4 kreivės). Ti/TiO₂Nv-MoS₂ elektrodų, padengtų didžiausios koncentracijos tirpale (4 kreivė), elektrokatalizinės savybės buvo menkos ir panašios į nedekoruoto elektrodo.



4.3.5 pav. (A) Ti/TiO₂ Nv (1) ir Ti/TiO₂Nv-MoS₂ (2–4) elektrodų 0,1 mol L⁻¹ NaOH tirpale atviros grandinės potencialo kaita esant tamsos ir šviesos impulsams. TiO₂ Nv dekoruoti MoS₂ nanolapeliais buvo naudoti (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + CS(NH₂)₂ tirpalai, kurių koncentracijos, mmol L⁻¹: (2) 1 + 18, (3) 3 + 54 ir (4) 15 + 270 (225 °C, 20 val.). (B): Pt ir tokių pačių elektrodų, kaip ir (A) atveju, ciklinės voltamogramos deaeruatame 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpale. Potencialo skleidimo greitis – 5 mV s⁻¹. Intarpe nurodytos atitinkamų elektrodų Tafelio priklausomybių kampų vertės.

Tačiau Ti/TiO₂ Nv elektrodai, hidrotermiškai apdoroti 220 – 225 °C temperatūrose mažesnės koncentracijos tirpaluose, būtent nuo 1,0 iki 3,0 mmol L⁻¹ amonio heptamolibdato ir nuo 18 iki 54 mmol L⁻¹ tiokarbamido, pasižymėjo stipriomis elektrokatalitinėmis savybėmis vandenilio išsiskyrimo reakcijai.

Ti/TiO₂Nv-MoS₂ elektrodų katalitizinis stabilumas buvo tiriamas 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpale, ciklinant potencialą 500 ciklų 10 mV s⁻¹ greičiui nuo 0,04 V iki -0,4 V. Voltamperogramos, būdingos Ti/TiO₂ Nv ir Ti/TiO₂Nv-MoS₂ elektrodams, pateiktos 4.3.6 pav. Aiškiai matyti, kad *E-I* ploto kontūrai su jiemis būdinga histereze mažų potencialų srityje mažai kito per pirmuosius 50 ciklų (1 ir 2 kreivės). Tačiau, ciklinant potencialą toliau, elektrokatalizinis dekoruoto MoS₂ elektrodo aktyvumas pastebimai auga ir po 500 ciklų vandenilio redukcijos greitis pasiekia apie 35 mA cm⁻², t. y. tampa veik du kartus aktyvesnis. Toks elgesys, mūsų nuomone, galėtų būti siejamas su dalies MoS₂, dengiančio elektrodo paviršių, pašalinimu besiskiriančių dujų srautu ir aktyvaus ploto padidėjimu.



4.3.6 pav. Ti/TiO₂ Nv ir Ti/TiO₂Nv-MoS₂ elektrodų ciklinės voltamperogramos 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpale nurodytų ciklų metu. Potencialo skleidimo greitis – 10 mV s⁻¹.

Apskaičiuoti *Tafel* kreivės nuolinių kampai vandenilio elektroredukcijos reakcijai ant Ti/TiO₂Nv-MoS₂ elektrodo pateikti 4.3.1 lentelėje. Nustatyta, kad

vandenilio išsiskyrimo reakcija ant tiriamo elektrodo prasideda apie -120 mV (vs. RHE). Proceso metu Tafelio kreivių nuolydžiai iki 250 ciklų kinta mažai (nuo 32 iki 37 mV/dec), bet paskui išauga.

4.3.1 lentelė. Vandenilio išsiskyrimo reakcijos Tafelio kreivės nuolydžiai, apskaičiuoti iš eksperimentinių $E-i$ voltamperogramų nurodytiems elektrodams ir potencialo ciklams nuo 0,05 V iki $-0,4$ V

Tafelio kampų vertės nurodytai ciklo kreivei, mV/dec						
Ciklo skaičius	1-ai	50-ai	100-ajai	150-ai	250-ai	500-ajai
Ti/TiNT-MoS ₂	33	33	32	35	37	51
Pt	30		30		31	

Gauti rezultatai rodo, kad dekoruoti molibdeno disulfidu kontūrai gali būti vandenilio išsiskyrimo iš rūgščių tirpalų elektrokatalizatoriais, tačiau jų efektyvumas, lyginant su žinomais, nėra geras. Analizuojant Ti/TiO₂ Nv elektrodų naudojimo vandens elektrocheminio skaldymo, kaip didelio paviršiaus ploto pagrindo, naudojimo tikslingumą išskyla jo varžos ir elektrinio laidumo klausimas.

PAGRINDINIAI TYRIMŲ REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Anatazo TiO_2 nanovamzdelinių (Nv) plėvelių tolygiam dekoravimui CuO nanodalelėmis pasiūlytas silpnai rūgštus vario acetato elektrolitas ir tinklo dažnio kintamosios srovės metodas.
2. Parodyta, kad Cu_2O nanodalelėmis dekoruotos TiO_2 Nv plėvelės geba – absorbuoti ne tik UV, bet ir regimąją šviesą. Didinant TiO_2 nanovamzdeliuose nusodinto ant jų sienelių Cu_2O , TiO_2 Nv – Cu_2O absorbcijos kraštą galima pastumti iki 2,1 eV.
3. Ištirtos TiO_2 Nv plėvelių elektrocheminio dekoravimo puslaidininkinėmis vario selenidų nanodalelėmis galimybės vandeniniuose tirpaluose bei proceso ypatumai. Pirmą kartą panaudotas Ti/ TiO_2 Nv elektrodo įvandenilinimo efektas elektrolizės būdu ir H_2 dujose tolygiam nanovamzdelių dekoravimui puslaidininkinėmis nanodalelėmis.
4. Nustatyta, kad TiO_2 Nv – Cu_2O heterostrukūrai yra būdinga kur kas mažesnė priklausomybė nuo žadinimo šviesos kritimo kampo, kas galėtų būti ypač naudinga saulės elementų kontūruose.
5. Ištirtos dekoruotų vario selenidų (Cu_3Se_2 ir Cu_{2-x}Se) nanodalelėmis TiO_2 Nv optinės savybės ir šviesos absorbcijos ypatumai.
6. TiO_2 Nv plėvelių paviršiui ir nanovamzdeliams dekoruoti MoS_2 nanolapeliais optimizuota hidroterminio apdirbimo tirpalo sudėtis ir sąlygos. Tolygiam kristalinio MoS_2 suformavimui ant TiO_2 paviršiaus geriausiai tinka mažos koncentracijos amonio heptamolibdato ir tiourėjos tirpalai bei 220 – 225°C temperatūra.
7. Nustatyta, kad Ti/ TiO_2 Nv – MoS_2 elektrodai katalizuoja vandenilio išskyrimo iš rūgščių tirpalų reakciją ir pasižymi stabilumu.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, 2008. *Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile*. *Nanotechnology* 19, 145 – 165.
- [2] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, 2014. *New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 20382 – 20386.
- [3] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, 2013. *Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst*. *Catalysts* 3, 36 – 73.
- [4] K. Madhusudan Reddy, S. V. Manorama, A. Ramachandra Reddy, 2003. *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*. *Mater. Chem. Phys.* 78, 239-245.
- [5] H. Li, et al., 2012. *Carbon nanodots: synthesis, properties and applications*. *J. Mater. Chem.* 22, 24230-24253.
- [6] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, 2014. *Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO₂ films*. *Sci. Rep.* 4, 4043.
- [7] R. W. Revie, ed., 2011. *Uhlig's Corrosion Handbook (3rd Edition)*. John Wiley & Sons.
- [8] B. Zhou, X. Jiang, Z. Liu, R. Shen, A. V. Rogachev, 2013. *Preparation and characterization of TiO₂ thin film by thermal oxidation of sputtered Ti film*. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 16; 513–519.
- [9] U. Diebold, 2003. *The surface science of titanium dioxide*. *Surf. Sci. Rep.* 48, 53–229.
- [10] J. H. Jung, H. Kobayashi, K. J. C. Van Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, 2002. *Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template*. *Chem. Mater.* 14, 1445–1447.
- [11] B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, N. Wang, 2003. *Formation mechanism of TiO₂ nanotubes*. *Appl. Phys. Lett.* 82, 281–283.

- [12] X. Chen, M. Schriver, T. Suen, S. S. Mao, 2007. *Fabrication of 10 nm diameter TiO₂ nanotube arrays by titanium anodization*. Thin Solid Films 515, 8511–8514.
- [13] П. Е. Хохлов, А. С. Сеницкий, Ю. Д. Третьяков, 2007. *Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом*. Альтернативная энергетика и экология 1, 48-50.
- [14] K. Del. Ángel-Sanchez, O. Vázquez-Cuchillo, A. Aguilar-Elguezabal, A. CruzLópez, A. Herrera-Gómez, 2013. *Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: Effect of synthesis route*. Mater. Chem. Phys. 139, 423-430.
- [15] P. Nostell, A. Roos, 1999. *Optical and mechanical properties of sol-gel antireflective films for solar energy applications*. Thin Solid Films 351, 170–175.
- [16] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, 2003. *Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel – sol method: 3. Formation process and size control*. J. Colloid. Interface Sci. 259, 43–52.
- [17] Способ получения фотокатализатора на основе нанокристаллического диоксида титана: пат. России no. 2408428, 2011.
- [18] Q. Chen, W. Z. Zhou, G. H. Du, L. Peng, 2002. *Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment*. Adv. Mater. 14, 1208-1211.
- [19] S. Yang, L. Gao, 2005. *Fabrication and characterization of nanostructurally flowerlike aggregates of TiO₂ via a surfactant-free solution route: effect of various reaction media*. Chem. Lett. 34, 1044–1045.
- [20] A. L. Castro, M. R. Nunes, A. P. Corvalho, F. M. Costa, M. H. Florencio, 2008. *Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity*. Solid State Sci. 10, 602-606.
- [21] B. Xue, T. Sun, F. Mao, L. Sun, W. Yang, Z. Xu, X. Zhang, 2011. *Facile synthesis of mesoporous core-shell TiO₂ nanostructures from TiCl₃*. Mater. Res. Bull. 46, 1524-1529.

- [22] X. M. Yan, J. Kang, L. Gao, L. Xiong, P. Mei, 2013. *Solvothermal synthesis of carbon coated N-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light catalytic activity*. Appl. Surf. Sci. 265, 778-783.
- [23] J. J. Wu, C. C. Yu, 2004. *Aligned TiO₂ nanorods and nanowalls*. J. Phys. Chem. B, 108, 3377–3379.
- [24] X. Peng, A. Chen, 2004. *Aligned TiO₂ nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone*. J. Mater. Chem. 14, 2542–2548.
- [25] E. C. Garnett, M. L. Brongersma, Y. Cui, M. D. McGehee, 2011. *Nanowire solar cells*. Annu. Rev. Mater. Res. 41, 269-295.
- [26] A. Jagminas, 2010. *Recent advances in titania porous materials growth through micro-arc oxidation*. B. Samuel Jenkins Editor. Nanoporous Materials: Types, properties and uses. Nova Sci. Publishers, Inc. New York.
- [27] C. A. Grimes, G. K. Mor, 2009. *TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications*. London: Springer, 358.
- [28] K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, C. A. Grimes, B. Hardin, 2006. *Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes*. Nanotechnology 17, 1446-1448.
- [29] H. E. Prakasam, O. K. Varghese, M. Paulose, G. K. Mor, C.A. Grimes, 2006. *Synthesis and photoelectrochemical properties of nanoporous iron (III) oxide by potentiostatic anodization*. Nanotechnology 17, 4285-4291.
- [30] M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, C. A. Grimes, K. G. Ong, 2006. *Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes*. Nanotechnology 17, 398-402.
- [31] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. M. Macak, P. Schmuki, 2005. *Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes*. Electrochem. Commun. 7, 505-509.
- [32] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. A. Grimes, 2006. *A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90, 2011-2075.

- [33] K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, 2007. *Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells*. Nanotechnology 18, 065707-065711.
- [34] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, G. K. Mor, T. J. LaTempa, A. Fitzgerald, C. A. Grimes, 2006. *Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 microm in length*. J. Phys. Chem. B 110, 16179-16184.
- [35] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, C.A. Grimes, 2005. *The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation*. J Mater Res 20, 230–236.
- [36] Q. Cai, L. Yang, Y. Yu, 2006. *Investigations on the self-organized growth of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidization*. Thin Solid Films 515, 1802–1806.
- [37] G. Liu, K. Wang, N. Hoivik, H. Jakobsen, 2012. *Progress on free-standing and flowthrough TiO₂ nanotube membranes*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 98, 24-38.
- [38] N. K. Allam, C. A. Grimes, 2007. *Formation of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using a fluoride free HCl aqueous electrolyte*. J Phys Chem C 111, 13028–13032.
- [39] N. K. Allam, K. Shankar, C. A. Grimes, 2008. *Photoelectrochemical and water photoelectrolysis properties of ordered TiO₂ nanotubes fabricated by Ti anodization in fluoride-free HCl electrolytes*. J. Mat. Chem. 18, 2341–2348.
- [40] J. P. Frayret, R. Pointeau, A. Caprani, 1981. *Anodic behavior of titanium in acidic chloride containing media (HCl-NaCl) – influence of the constituents of the medium.1. Study of the stationary current calculation of the overall reaction orders*. Electrochim. Acta 26, 1783–1788.
- [41] V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, 1992. *Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium*. J. Phys. D: Appl. Phys. 25, 1258-1263.
- [42] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, 2001. *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation*. Mater. Res. Soc. 16, 3331-3334.

- [43] Д. И. Петухов, И. В. Колесник, А. А. Елисеев, А. Б. Лукашин, Ю. Д. Третьяков, 2007. *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂, полученных анодным окислением*. Альтернативная энергетика и экология 1, 65-69.
- [44] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, 1999. Aucouturier M. *Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy*. Surf Interface Anal 27, 629–637.
- [45] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. A. Grimes, 2003. *Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes*. J. Mater. Sci. 18, 2588-2593.
- [46] И. В. Колесник, 2010. *Мезопористые материалы на основе диоксида титана*. Дисс. Канд. Хим. Наук. Москва, 155 с.
- [47] S. G. Chen, M. Paulose, C. Ruan, G. K. Mor, O. K. Varghese, D. Kouzoudis, C. A. Grimes, 2006. *Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO₂ nanotube array photoelectrodes: preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells*. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 177, 177-184.
- [48] Y. Lai, H. Zhuanga, L. Suna, Z. Chenb, C. Lin, 2009. *Self-organized TiO₂ nanotubes in mixed organic–inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance*. Electrochim. Acta 54, 6536-6542.
- [49] J. Wang, Z. Lin, 2009. *Anodic formation of ordered TiO₂ nanotube arrays: effects of electrolyte temperature and anodization potential*. J. Phys. Chem. C 113, 4026-4030.
- [50] D. Wang, Y. Liu, B. Yu, F. Zhou, W. Liu, 2009. *TiO₂ nanotubes with tunable morphology, diameter and length: synthesis and photoelectrical/catalytic performance*. Chem. Mater. 21, 1198-1206.
- [51] K. S. Raja, T. Gandhi, M. Misra, 2007. *Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered Titania nanotubes*. Electrochem. Commun. 9, 1069-1076.
- [52] V. M. Prida, E. Manova, V. Vega, M. Hernandez-Velez, P. Aranda, K. R. Pirota, M. Vazquez, E. Ruiz-Hitzky, 2007. *Temperature in fluence on the*

- anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays.* J. Magn. Mater. 316, 110-113.
- [53] J. Wang, Z. Lin, 2008. *Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization.* Chem. Mater. 20, 1257-1261.
- [54] X. Meng, T. Y. Lee, H. Chen, D. W. Shin, K. W. Kwon, S. J. Kwon, J. B. Yoo, 2010. *Fabrication of freestanding anodic titanium oxide membranes with clean surface using recycling process.* J. Nanosci. Nanotechnol. 10, 4259-4265.
- [55] D. A. Wang, L. F. Liu, 2010. *Continuous fabrication of freestanding TiO₂ nanotube array membranes with controllable morphology for depositing interdigitated heterojunctions.* Chem. Mater. 22, 6656-6664.
- [56] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, 2005. *Smooth anodic TiO₂ nanotube.* Angew. Chem. Int. Ed. 44, 7463-7465.
- [57] C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, C. A. Grimes 2005. *Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte.* J. Phys. Chem. B 109, 15754–15759.
- [58] C. M. Teh, A. R. Mohamed, 2011. *Role of titanium dioxide and ion doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenol 151 compounds and dyes) in aqueous solutions: A review.* J. Alloy. Compd. 509, 1648-1660.
- [59] Y. Yalcin, M. Kilic, Z. Cina, 2010. *Fe³⁺ - doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity.* Appl. Catal., B 99, 469-477.
- [60] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, 2004. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide.* Prog. Solid State Chem. 32, 33-177.
- [61] K. E. Karakitsou, X. E. Verykios, 1993. *Effects of altrivalent cation doping of TiO₂ on its performance as a photocatalyst for water cleavage.* J. Phys. Chem. 97, 1184-1189.
- [62] A. R. Bally, E. N. Korobeinikova, P. E. Schmid, F. Levy, F. Bussy, 1998. *Structural and electrical properties of Fe-doped TiO₂ thin films.* J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 1149-1154.

- [63] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, 2005. *A transparent metal: Nb doped anatase TiO₂*. Appl. Phys. Lett. 86, 252101.
- [64] C. Fan, P. Xue, Y. Sun, 2006. *Preparation of nano-TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity*. J. Rare Earth. 24, 309-313.
- [65] Z. M. El-Bahy, A. A. Ismail, R. M. Mohamed, 2009. *Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct blue)*. J. Hazard. Mater. 166, 138-143.
- [66] V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, 2009. *Preparation and photocatalytic activity of rare earth-doped TiO₂ nanoparticles*. Mater. Chem. Phys. 114, 217-226.
- [67] J. W. Shi, J. T. Zheng, P. Wu, 2009. *Preparation, characterization and photocatalytic activities of holmium-doped titanium dioxide nanoparticles*. J. Hazard. Mater. 161, 416-422.
- [68] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffman, 1994. *The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics*. J. Phys. Chem. 98, 13669-13679.
- [69] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, 2001. *Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*. Science 293, 269-271.
- [70] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, 2002. *Effects of F- Doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders*. Chem. Mater. 14, 3808-3816.
- [71] M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, 2006. *Carbon-doped anatase TiO₂ obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation*. Mater. Lett. 60, 693-697.
- [72] R. Asahi, T. Morikawa, 2007. *Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible light sensitized photocatalysis*. Chem. Phys. 339, 57-63.
- [73] F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, H. Wang, 2008. *Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method*. J. Phys. Chem. Solids 69, 1657-1664.

- [74] Y. Guo, X. W. Zhang, W. H. Weng, G. R. Han, 2007. *Structure and properties of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition*. Thin Solid Films 515, 7117-7121.
- [75] Y. Ao, J. Xu, D. Fu, C. Yuan, 2009. *A simple method to prepare N doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light*. J. Hazard. Mater. 167, 413-417.
- [76] Y. Chen, X. Cao, B. Lin, B. Gao, 2013. *Origin of the visible-light photoactivity of NH₃-treated TiO₂: effect of nitrogen doping and oxygen vacancies*. Appl. Surf. Sci. 264, 845-852.
- [77] N. T. Nolana, D. W. Synnotta, M. K. Seeryb, S. J. Hinderc, A. V. Wassenhovend, S. C. Pillai, 2012. *Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂*. J. Hazard. Mater. 211-212, 88-94.
- [78] S. Clouser, A. C. S. Samia, E. Navok, J. Alred, C. Burda, 2008. *Visible-light photodegradation of higher molecular weight organics on N-doped TiO₂ nanostructured thin films*. Top Catal 47, 42-48.
- [79] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, N. K. Labhsetwar, 2005. *Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde*. J. Fluorine Chem. 126, 69-77.
- [80] A. Hattori, K. Shimota, H. Tada, S. Ito, 1999. *Photoreactivity of sol-gel TiO₂ films formed on soda-lime glass substrates: effect of SiO₂ underlayer containing fluorine*. Langmuir 15, 5422-5425.
- [81] H. Haneda, D. Li, S. Hishita, N. Ohashi, 2005. *Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants*. Mater. Sci. Eng. 117, 67-75.
- [82] Способ получения фотокаталитического диоксида титана: пат. 2317947 Рос. Федерация. № 2006121871/15; заявл. 19.06.2006; опубл. : 27.02.2008 Бюл. № 6. 11 с.

- [83] D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, J. Zhu, D. Yang, 2009. *A facile method to synthesize nitrogen and fluorine co-doped TiO₂ nanoparticles by pyrolysis of (NH₄)₂TiF₆*. *J. Nanopart. Res* 11, 303-313.
- [84] N. Ohashi, D. Li, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda, 2005. *Origin of visible-lightdriven photocatalysis: a comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations*. *J. Solid State Chem.* 178, 3293-3302.
- [85] A. V. Rupa, D. Divakar, T. Sivakumar, 2009. *Titania and noble metals deposited titania catalysts in the photodegradation of tartrazine*. *Catal. Lett.* 132, 259-267.
- [86] M. Turner, V. B. Golovko, O. P. H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, B. F. G. Johnson, R. M. Lambert, 2008. *Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters*. *Nature* 454, 981-983.
- [87] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, 2004. *Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst*. *Water Res.* 38, 3001-3008.
- [88] J. Papp, H. S. Shen, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, 1993. *Titanium(IV) oxide photocatalysts with palladium*. *Chem. Mater.* 5, 284-288.
- [89] K. R. Thampi, J. Kiwi, M. Gratzel, 1987. *Methanation and photo-methanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure*. *Nature* 327, 506-508.
- [90] K. Adachi, K. Ohta, T. Mizuno, 1994. *Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide*. *Sol. Energy* 53, 187-190.
- [91] W. K. Wong, M. A. Malati, 1986. *Doped TiO₂ for solar energy applications*. *Sol. Energy* 36, 163-168.
- [92] D. Robert, 2007. *Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications*. *Catal. Today* 122, 20-26.

- [93] H. Zhang, G. Chen, D. W. Behnemann, 2009. *Photo-electrocatalytic materials for environmental applications*. J. Mater. Chem. 19, 5089-5121.
- [94] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, 2000. *Titanium dioxide photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews 1, 1-21.
- [95] A. O. Ibadon, P. Fitzpatrick, 2013. *Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications*. Catal. 3, 1-29.
- [96] R. Al-Rasheed, D. J. Cardin, 2003. *Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 2. Effect of various photocatalytic materials*. Appl. Catal. A-Gen. 246, 39-48.
- [97] N. Daneshvar, A. Niaei, S. Akbari, S. Aber, N. Kazemian, 2007. *Photocatalytic disinfection of water polluted with Pseudomonas aeruginosa*. Global NEST: The international journal 9, 132-136.
- [98] Ю. М. Артемьев, В. К. Рябчук, 1999. *Введение в гетерогенный фотокатализ*. СПб.: Изд-во СПбГУ 303 с.
- [99] А. А. Евстратов, К. Киш, А. А. Малыгин, Ж. М. Тольмез, П. Гудон, Т. Вэнсан, 2007. *Распределение свободных носителей заряда на поверхности фоточувствительных материалов*. Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева 51, 52-60.
- [100] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, 2007. *Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: design of new photocatalysts*. J. Phys. Chem. C 111, 5259-5275.
- [101] Y. Ohama, D. van Gemert, 2011. *Application of titanium dioxide photocatalysis to construction material*. London: Springer 48 p.
- [102] Б. Н. Кузык, Ю. В. Яковец, 2007. *Россия: стратегия перехода к водородной энергетике*. М.: Институт экономических стратегий, 400 с.
- [103] A. Fujishima, K. Honda, 1972. *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature 238, 37-38.
- [104] В. А. Рабинович и др., 1997. *Краткий химический справочник*. Л.: Химия 376 с.

- [105] R. A. Al-Rasheed, 2005. *Water treatment by heterogeneous photocatalysis: an overview*. Saline Water Desalination Research Institute Jeddah, Saudi Arabia, 14 p.
- [106] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, 1999. *TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications*. BKC. Tokyo, 176 p.
- [107] M. H. Xu, N. P. Huang, 1998. *Photoexcited TiO₂ nanoparticles through OH radicals induced malignant cells to necrosis*. *Supramol Sci* 5, 449-451.
- [108] A. Zhang, Y. Sun, 2004. *Photocatalytic killing effect of TiO₂ nanoparticles on Ls174t human*. *World J. Gastroenterol.* 10, 3191-3193.
- [109] E. E. Barto, D. M. Rampulla, A. B. Bocarsly, 2008. *Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell*. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 6342-6344.
- [110] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, 1979. *Photoelectrocatalytic reduction of carbon-dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders*. *Nature* 277, 637-638.
- [111] S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, 2010. *Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons*. *Nano Lett.* 4, 1259-1278.
- [112] T. W. Woolerton, S. Sheard, E. Reisner, E. Pierce, S. W. Ragsdale, F. A. Armstrong, 2010. *Efficient and clean photoreduction of CO₂ to CO by enzyme modified TiO₂ nanoparticles using visible light*. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 2132-2133.
- [113] I. Zerazua, E. De la Rosa, T. Lopez-Luke, J. Reyes-Gomez, S. Ruiz, C. Ageles Cxhavez, Z. Jin Zhang, 2011. *Photovoltaic conversion enhancement of CdSe quantum dot-sensitized TiO₂ decorated with Au nanoparticles and P3OT*. *J Phys. Chem. C* 115, 23209–23220.
- [114] A. Corma, H. Garcia, 2013. *Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: possibilities and challenges*. *J. Catal.* 308, 168-175.
- [115] S. Kaneco, H. Kurimoto, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno, 1999. *Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in supercritical fluid CO₂*. *Energy* 24, 21-30.

- [116] C.-C. Lo, C.-H. Hung, C.-S. Yuan, J.-F. Wu, 2007. *Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor*. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 91, 1765-1774.
- [117] C. L. Li, J. Yuan, B. Y. Han, L. Jiang, W. F. Shangguan, 2010. *TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation*. Int. J. Hydrogen Energy 35, 7073–7079.
- [118] M. Anpo, H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fuji, S. G. Zhang, Y. Ichihashi, D. R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano, T. Tatsumi, 1998. *Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts*. Catal. Today 44, 327-332.
- [119] H. Yamashita, H. Nishiguchi, N. Kamada, M. Anpo, Y. Teraoka, H. Hatano, S. Ehara, K. Kikui, L. Palmisano, A. Sclafani, M. Schiavello, M. A. Fox, 1994. *Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts*. Res. Chem. Intermediat 20, 815-823.
- [120] A. Huczko, 2000. *Template-based synthesis of nanomaterials*. Appl. Phys. A 70, 365-376.
- [121] B. White, et al., 2006. *Complete CO oxidation over Cu₂O nanoparticles supported on silica gel*. Nano Lett. 6, 2095-2098.
- [122] J. Zhang, et al., 2006. *Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: preparation and applications for sensitive gas sensors*. Chem. Mater. 18, 867-871.
- [123] A. Jagminas, R. Tomašiūnas, A. Krotkus, R. Juškėnas, G. Aleksejenko, 2009. *Fabrication and phase variation in annealed Cu₃Se₂ nanowire arrays*. Appl. Surf. Sci. 255, 7739-7742.
- [124] K. Chen, et al., 2014. *Polymorphic crystallization of Cu₂O compound*. Cryst. Eng. Comm. 16, 5257-5267.
- [125] I. Perelshtein, et al., 2009. *CuO–cotton nanocomposite: formation, morphology, and antibacterial activity*. Surf. Coat. Tech. 204, 54-57.
- [126] G. Ren, et al., 2009. *Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications*. Int. J. Antimicrob. Ag. 33, 587-590.

- [127] S. Sun, Z. Yang, 2014. *Recent advances in tuning crystal facets of polyhedral cuprous oxide architectures*. Roy. Soc. Chem. Advan. 4, 3804-3822.
- [128] S. Sun, et al., 2013. *A facile strategy for the synthesis of hierarchical CuO nanourchins and their application as non-enzymatic glucose sensors*. Roy. Soc. Chem. Advan. 3, 13712-13719.
- [129] L. Gou, C. J. Murphy, 2003. *Solution-phase synthesis of Cu₂O nanocubes*. Nano Lett. 3, 231-234.
- [130] W. Wang, et al., 2013. *Preparation of p-n junction Cu₂O/BiVO₄ heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental 134–135, 293-301.
- [131] M.A. Mahmoud, W. Qian, M.A. El-Sayed, 2011. *Following charge separation on the nanoscale in Cu₂O–Au nanoframe hollow nanoparticles*. Nano Lett. 11, 3285-3289.
- [132] N. Meir, et al., 2013. *Studying the chemical, optical and catalytic properties of noble metal (Pt, Pd, Ag, Au)-Cu₂O core-shell nanostructures grown via a general approach*. J. Mater. Chem. A 1, 1763-1769.
- [133] H. You, et al., 2012. *Interface synthesis of gold mesocrystals with highly roughened surfaces for surface-enhanced Raman spectroscopy*. J. Mater. Chem. 22, 1998-2006.
- [134] A.-J. Wang, et al., 2012. *Solvothermal synthesis of Cu/Cu₂O hollow microspheres for non-enzymatic amperometric glucose sensing*. Cryst. Eng. Comm. 14, 1289-1295
- [135] C.-Y. Lin, et al., 2012. *Cu₂O/NiOx nanocomposite as an inexpensive photocathode in photoelectrochemical water splitting*. Chem. Sci. 3, 3482-3487.
- [136] G. Ghadimkhani, et al., 2013. *Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid CuO-Cu₂O semiconductor nanorod arrays*. Chem. Commun. 49, 1297-1299.
- [137] L. Liu, et al., 2012. *In situ loading of ultra-small Cu₂O particles on TiO₂ nanosheets to enhance the visible-light photoactivity*. Nanoscale 4, 6351-6359.

- [138] Y. Yamada, K. Yano, S. Fukuzumi, 2012. *Catalytic application of shape-controlled Cu₂O particles protected by Co₃O₄ nanoparticles for hydrogen evolution from ammonia borane*. Energy Environ. Sci. 5, 5356-5363.
- [139] G. Guerguerian, et al., 2012. *ZnO/Cu₂O heterostructure nanopillar arrays: synthesis, structural and optical properties*. J. Phys. D: Appl. Phys. 45, 245301.
- [140] P. D. Tran, et al., 2012. *A cuprous oxide-reduced graphene oxide (Cu₂O-rGO) composite photocatalyst for hydrogen generation: employing rGO as an electron acceptor to enhance the photocatalytic activity and stability of Cu₂O*. Nanoscale 4, 3875-3878.
- [141] Z. Li, J. Liu, D. Wang, Y. Gao, J. Shen, 2012. *Cu₂O/Cu/TiO₂ nanotube Ohmic heterojunction arrays with enhanced photocatalytic hydrogen production activity*. Int. J. Hydrogen Energy 37; 6431-6437.
- [142] V. M. García, P. K. Nair, M. T. S. Nair, 1999. *Copper selenide thin films by chemical bath deposition*. J. Cryst. Growth 203, 113-124.
- [143] L. F. Buldhaupt, R. A. Mickelson, J. M. Stewart, W. S. Chen, 1980. *Emerging materials systems for solar cell applications – Cu_{2-x}Se*. Boeing Aerospace Company, Final Report DE-AC04-79Et-23005.
- [144] K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, A. J. Frank 2007. *Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotube arrays*. Nano Lett. 7, 69-74.
- [145] I. Sondi, B. Salopek-Sondi, 2004. *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*. J. Colloid Interface Sci. 275, 177-182.
- [146] L.-S. Zhang, et al., 2010. *Effective photocatalytic disinfection of E. coli K-12 using AgBr–Ag–Bi₂WO₆ nanojunction system irradiated by visible light: the role of diffusing hydroxyl radicals*. Environ. Sci. Technol. 44, 1392-1398.
- [147] M. Bosetti, et al., 2002. *Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity*. Biomaterials 23, 887-892.

- [148] U. Samuel, J. P. Guggenbichler, 2004. *Prevention of catheter-related infections: the potential of a new nano-silver impregnated catheter*. Int. J. Antimicrob. Agents 23, 75-78.
- [149] S. Ohashi, S. Saku, K. Yamamoto, 2004. *Antibacterial activity of silver inorganic agent YDA filler*. J. Oral Rehabil. 31, 364-367.
- [150] T. Yuranova, et al., 2003. *Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver*. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 161, 27-34.
- [151] A. Jagminas, et al., 2015. *Design, optical and antimicrobial properties of extremely thin alumina films colored with silver nanospecies*. Dalton Trans. 44, 4512-4519.
- [152] I. Jang, J. H. Park, K. Song, S. Kim, Y. Lee, 2014. *Synthesis of micro-sized hierarchical TiO₂ particles of nano-scale effectiveness and their photocatalytic activities at various surface hydroxyl concentrations*. Mater. Chem. Phys. 147, 691-700.
- [153] J. Yu, G. Dai, B. Cheng, 2010. *Effect of crystallization method on morphology and photocatalytic activity of anodized TiO₂ nanotube array films*. J. Phys. Chem. C 114, 19378-19385.
- [154] H. Pang, F. Gao, Q. Lu, 2009. *Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide*. Chem. Commun. 9, 1076-1078.
- [155] G. S. Theja, et al., 2014. *Synthesis of Cu₂O micro/nanocrystals with tunable morphologies using coordinating ligands as structure controlling agents and antimicrobial studies*. Cryst. Eng. Comm. 16, 9866-9872.
- [156] H. Pang, Q. Gaob, Q. Lu 2009. *Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide*. Chem. Commun. 9, 1076-1078.
- [157] U. Roland, T. Braunscheig, F. Roessner 1997. *On the nature of spilt-over hydrogen*. J. Molec. Catal. A 127, 61-84.
- [158] M. Boudart 1969. *Catalysis by supported metals*. Adv. Catal. 20, 153-166.
- [159] C. Kemball, D.A. Dowden 1980. *Catalysis 3*. The Chemical Society, London, 136.

- [160] W. C. Conner, G. M. Pajonk, S. J. Teichner 1986. *Spillover of sorbed species*. Adv. Catal. 34, 1-79.
- [161] C. Conner, in: Z. Paal, P. G. Menon (Eds.), M. Dekker 1988. *Hydrogen effects in catalysis*. New York, p. 311.
- [162] B. Delmon, 1994. *The control of reaction selectivity and stability of catalysts by spillover processes*. Heterogen. Chem. Rev. 1, 219-230.
- [163] L. T. Weng, B. Delmon, 1992. *Phase cooperation and remote control effects in selective oxidation catalysts*. Appl. Catal. A 81, 141–213.
- [164] Z. Knor, C. Edelmann, J. Rudny, J. Stachurski, 1986. *Nitrogen spill-over effect in the palladium-tungsten system*. Appl. Surf. Sci. 25, 107–117.
- [165] B. Sen, J. L. Falconer, T.-F. Mao, M. Yu, R. L. Flesner, 1990. *Spillover of CO and H₂ onto Al₂O₃ surfaces*. J. Catalysis 126, 465-476.
- [166] B. Chen, J. L. Falconer, 1992. *Spillover rate from Pd to Al₂O₃*. J. Catalysis 134, 737-741.
- [167] F. Solymosi, L. Volgyesi, J. Sarkany, 1978. *The effect of the support on the formation and stability of surface isocyanate on platinum*. J. Catal. 54, 336-344.
- [168] G. Webb, J. I. Macnab, 1972. *The hydroisomerization of n-butenes: 2. The reaction of 1-butene over mercury-poisoned rhodium-silica catalysts*. J. Catalysis 26, 226-232.
- [169] W.C. Conner (Ed.), 1983. Proc. 1st Int. Conf. Spillover, Lyons, France, Volume of Discussion, University of Claude Bernard, Lyon – Villeurbanne, 1984, 71.
- [170] J. C. Kuriacose , 1957. Ind. J. Chem 5, 646.
- [171] S. Khoobiar, 1964. *Particle to particle migration of hydrogen atoms on platinum—alumina catalysts from particle to neighboring particles*. J. Phys. Chem. 68, 411-412.
- [172] D.H. Lenz, W.C. Conner, J.P. Fraissard, 1989. *Hydrogen spillover on silica. 3. Detection of spillover by proton NMR*. J. Catal., 117, 281-289.

- [173] D. Bianchi, M. Lacroix, G.M. Pajonk, S.J. Teichner, 1981. *Spilled-over hydrogen transport from platinum-on-alumina catalyst to methoxylated silica aerogel*. J.Catal. 68, 411-418.
- [174] J.E. Benson, H.W. Kohn, M. Boudart, 1966. *On the reduction of tungsten trioxide accelerated by platinum and water*. J.Catal. 5, 307-313.
- [175] M.A. Vannice, M. Boudart, J.J. Fripiat, 1970. *Mobility of hydrogen in hydrogen tungsten bronze*. J. Catal. 17, 359-365.
- [176] P.A. Sermon, G.C. Bond, 1976. *Studies of hydrogen spillover. Part 1.— Study of the rate, extent and products of hydrogen spillover from platinum to the trioxides of tungsten and molybdenum*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 72, 730-744.
- [177] P.A. Sermon, G.C. Bond, 1980. *Studies of hydrogen spillover. Part 4.— Factors affecting hydrogen spillover and its reversal*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 76, 889-900.
- [178] P.G. Dickens, R.H. Jarman, R.C.T. Slade, C.J. Wright, 1982. *On the attachment of hydrogen in H_xMoO_3* . J.Chem.Phys. 77, 575-577.
- [179] N. Sotoni, K. Eda, M. Kunitomo, 1990. *Nuclear magnetic resonance and differential thermal analysis studies of hydrogen molybdenum bronzes, H_xMoO_3* . J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86, 1583-1588.
- [180] S.J Teichner, 1990. *Recent studies in hydrogen and oxygen spillover and their impact on catalysis*. Appl. Catal. 62, 1-10.
- [181] J.P. Nogier, J.L. Bonardet, J.P. Fraissard, 1983. *Silica activation by hydrogen plasma original research*. Stud. Surf. Sci. Catal. 17, 233-240
- [182] K.I. Lundstrom, M.S. Shivaraman, C.M. Svensson, 1975. *Hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor*. J. Appl. Phys. 46, 3876-3881.
- [183] K.I. Lundstrom, T. DiStefano, 1976. *Hydrogen induced interfacial polarization at Pd—SiO₂ interfaces*. Surf. Sci. 59, 23-32.
- [184] G.F. Ortiz, I. Hanzu, P. Lavela, P. Knauth, J.L. Tirado, T. Djenizian, 2010. *Nanoarchitected TiO₂/SnO: A future negative electrode for high power density Li-ion microbatteries?* Chem. Mater. 22, 1926-1932.

- [185] J.E. Benson, H.W. Kohn, M. Boudart, 1966. *On the reduction of tungsten trioxide accelerated by platinum and water* J. Catal. 5, 307-313.
- [186] J.M. Herrmann, P. Pichat, 1983. *Evidence by electrical conductivity measurements for hydrogen spill over on Pt, Rh and Ni/TiO₂ catalysts*. Stud. Surf. Sci. Catal. 17, 77-87.
- [187] J. Disdier, J.M. Herrmann, P. Pichat, 1983. *Platinum/titanium dioxide catalysts. A photoconductivity study of electron transfer from the ultraviolet-illuminated support to the metal and of the influence of hydrogen*. J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 79, 651-660.
- [188] R. Huck, U. Bottger, D. Kohl, G. Heiland, 1989. *Spillover effects in the detection of H₂ and CH₄ by sputtered SnO₂ films with Pd and PdO deposits*. Sensors Actuators 17, 355-359.
- [189] N.E. Lobashina, N.N. Sawin, I.A. Myasnikov, 1983. *Mechanism of hydrogen spillover on supported metal-catalysts. I. Novel investigation method*. Kinet. Catal. 24, 634-638.
- [190] G. Munuera, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Munoz, A. Fernandez, J. Soria, J. Conesa, J. Sanz, 1989. *Mechanism of hydrogen gas-sensing at low temperatures using Rh/TiCh systems*. Sensors Actuators 18, 337-348.
- [191] A. Jagminas, G. Niaura, J. Kuzmarskytė, R. Butkienė, 2004. *Surface enhanced Raman scattering effect for copper oxygenous compounds array within the alumina template pores synthesized by ac deposition from Cu(II) acetate solution*. Appl. Surf. Sci. 225, 302-308.
- [192] M. Nanu, J. Schoonman, A. Groossens, 2005. *Solar energy conversion in TiO₂/CuInS₂ nanocomposites*. Adv. Func. Mat. 15, 95-100.
- [193] L. Huang, S. Zhang, F. Peng, H. Wang, H. Yu, J. Yang, S. Zhang, H. Zhao, 2010. *Electrodeposition preparation of octahedral-Cu₂O-loaded TiO₂ nanotube arrays for visible light-driven photocatalysis*. Scripta Mater. 63, 159-161.
- [194] A.R. Zainun, S. Tomoya, U.M. Noor, M. Rusop, I. Masaya, 2012. *New approach for generating Cu₂O/TiO₂ composite films for solar cell applications*. Mater. Lett. 66, 254-256.

- [195] D. Li, C.J. Chien, S. Deora, P.C. Chang, E. Moulin, J.G. Lu, 2011. *Prototype of a scalable core-shell Cu₂O/TiO₂ solar cell*. Chem. Phys. Lett. 501, 446-450.
- [196] S. Hussain, C. Cao, Z. Usman, Z. Chen, G. Nabi, W.S. Khan, Z. Ali, F.K. Butt, T. Mahmood, 2012. *Fabrication and photovoltaic characteristics of Cu₂O/TiO₂ thin film heterojunction solar cell*. Thin Solid Films 522, 430-434.
- [197] A. Jagminas, J. Kovger, A. Rėza, G. Niaura, J. Juodkazytė, A. Selskis, R. Kondrotas, B. Šebeka, J. Vaičiūnienė, 2014. *Decoration of the TiO₂ nanotube arrays with copper suboxide by AC treatment*. Electrochim. Acta 125, 516-523
- [198] A. Jagminienė, G. Valinčius, A. Riaukaitė, A. Jagminas, 2005. *The influence of alumina barrier-layer thickness on the subsequent AC growth of copper nanowires*. J. Crys. Growth 247, 622-631.
- [199] M. Mikami, S. Nakamura, 2002. *Dynamics and dielectric properties of TiO₂ anatase: A first-principles study*. Phys. Rev. B 66, 1-6.
- [200] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, 1978. *Raman spectrum of anatase, TiO₂*. J. Raman Spectr. 7, 321-324.
- [201] M. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, 2004. *Li interaction in TiO₂ anatase: Raman spectroscopy and lattice dynamic studies*. J. Chem. Phys. 121, 2348-2355.
- [202] G. Niaura, 2000. *Surface-enhanced Raman spectroscopic observation of two kinds of adsorbed OH⁻ ions at copper electrode*. Electrochim. Acta 45, 3507-3519.
- [203] A. Jagminas, G. Niaura, J. Kuzmarskyte, R. Butkiene, 2004. *Surface-enhanced Raman scattering effect for copper oxygeneous compounds array within the alumina template pores synthesized by ac deposition from Cu(II) acetate solution*. Appl. Surf. Sci. 225, 302-308.
- [204] K. Huang, 1963. *The long wave modes of Cu₂O lattice*. Z. Physik 171, 213-225.
- [205] P.Y. Yu, Y.R. Shen, 1975. *Resonance Raman studies in Cu₂O. I. The phonon-assisted 1s yellow excitonic absorption edge*. Phys. Rev. B 12, 1377-1394.

- [206] C. Carabatos, B. Prevot, 1971. *Rigid ion model lattice dynamics of cuprite (Cu_2O)*. Phys. Status Solidi B 44, 701-712.
- [207] C. Carabatos, 1970. *Lattice vibrations of Cu_2O at the long wave limit*. Phys. Status Solidi 37, 773-779.
- [208] S. Eisermann, A. Kronenberger, A. Laufer, J. Bieber, G. Haas, S. Lautenschläger, P.J. Klar, B.K. Meyer, 2012. *Copper oxide thin films by chemical vapor deposition: Synthesis, characterization and electrical properties*. Phys. Status Solidi A 209, 531-536.
- [209] I.H. Campbell, P.M. Fauchet, 1986. *The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors*. Solid State Commun. 58, 739-741.
- [210] L. Debbichi, M.C. Marco de Lucas, J.F. Pierson, P. Krüger, 2012. *Vibrational properties of CuO and Cu_4O_3 from first-principles calculations, and Raman and infrared spectroscopy*. J. Phys. Chem., C 116, 10232-10237.
- [211] H.H. Strehblow, V. Maurice, Ph. Marcus, 2001. *Initial and later stages of anodic oxide formation on Cu, chemical aspects, structure and electronic properties*. Electrochim. Acta 46, 3755-3766.
- [212] J.M. Macak, B.G. Gong, M. Hueppe, P. Schmuki, 2007. *Filling of TiO_2 nanotubes by self-doping and electrodeposition*. Adv. Mater. 19, 3027-3031.
- [213] L.G. Sillen., A.E. Martel (Eds.), 1964. *Stability constants of metal-ion complexes*. Special Publications. Chemical Society, London no. 17.
- [214] G.F. Ortiz, I. Hanzu, P. Lavela, J.L. Tirado, P. Knauth, T. Djenizian, 2010. *Anovel architecture electrode based on titania nanotube and iron oxide nanowire composites for Li-ion microbatteries*. J. Mater. Chem. 20, 4041-4046.
- [215] K.S. Choi, 2010. *Shapeeffect and shape control of polycrystalline semiconductor electrodes for use in photoelectrochemical cells*. J. Phys. Chem. Lett. 1, 2244-2250.
- [216] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T.F. Jaramillo, S.H. Baeck, E.W. McFarland, 2003. *A $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis*. Sol. Energ. Mater. Sol Cells 77, 229-237.

- [217] A. Jagminas, R. Juškėnas, I. Gailiūtė, G. Statkutė, R. Tomašiūnas 2006. *Electrochemical synthesis and optical characterization of copper selenide nanowire arrays within the alumina pores*. J. Crys. Growth 294, 343–348.
- [218] F. Scotognella, G.D. Valle, A.R.S. Kandada, D. Dorfs, M. Zavelani-Rossi, M. Conforti, K. Miszta, A. Comin, K. Korobchevskaya, G. Lanzani, L. Manna, F. Tassone 2011. *Plasmon dynamics in colloidal Cu_{2-x}Se nanocrystals*. Nano Lett 11, 4711-4717.
- [219] Statkutė G, Jagminas A, Tomašiūnas R (2007) Copper selenide nanowires and nanocrystallites in alumina: carrier relaxation, recombination, and trapping. J Appl Phys 101:113715–113721.
- [220] G. Statkutė, I. Mikulskas, A. Jagminas, R. Tomašiūnas, 2008. *Photo-induced transmittance in copper-selenide nanowires*. Optical Mater. 30, 743–745.
- [221] G. Statkutė, I. Mikulskas, R. Tomašiūnas, A. Jagminas, 2009. *NearIR absorption and picosecond recovery dynamics of copper selenide nanostructures in alumina*. J. Appl. Phys.105, 113519, 1-8.
- [222] Nanopowder XRD Processor Demo. <http://science24.com/xrd/> (accessed March 10, 2016).
- [223] J.M. Herrmann, P. Pichat, 1982. *Metal-support interactions: an in situ electrical conductivity study of Pt/TiO₂ catalysts*. J. Catal. 78, 425–435.
- [224] T. Braunschweig, U. Roland, H. Winkler, 1993. *Electrical conductivity study of hydrogen spillover on TiO₂*. Stud. Surf. Sci. Catal. 77, 183–186.
- [225] V. Gentili, S. Brutti, L.J. Hardwick, A.R. Armstrong, S. Panero, P.G. Bruce, 2012. *Lithium insertion into anatase nanotubes*. Chem. Mater. 24, 4468–4476.
- [226] D. Dorfs, T. Haertling, K. Miszta, N.C. Bigall, M.R. Kim, A. Genovese, A. Falqui, M. Povia, L. Manna, 2011. *Reversible tunability of the near-infrared valence band plasmon resonance in Cu_{2-x}Se nanocrystals*. J. Amer. Chem. Soc. 133, 11175-11180.
- [227] T. Wolkenstein, 1963. *The electron theory of catalysis on semiconductors*. Adv. Catal. 12, 189-264.

- [228] Z. Lu, W. Zhu, X. Yu, H. Zhang, Y. Li, X. Sun, X. Wang, H. Wang, J. Wang, J. Luo, X. Lei, L. Jiang, 2014. *Ultra-high hydrogen evolution performance of under-water “superaerophobic” MoS₂ nanostructured electrodes*. Adv. Mater. 26, 2683-2687.
- [229] H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, B.K. Tay, T.H.T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, 2012. *From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering*. Adv. Funct. Mater. 22, 1385-1390.
- [230] P.A. Bertrand, 1991. *Surface-phonon dispersion of MoS₂*. Phys. Rev. B 44, 5745-5749.
- [231] L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J.C. Lassegues, 1995. *Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃ xH₂O molybdenum trioxide hydrates*. Spectrochim. Acta A 51, 1323-1344.
- [232] T. Wang, J. Li, G. Zhao, 2014. *Synthesis of MoS₂ and MoO₃ hierarchical nanostructures using a single-source molecular precursor*. Powder Technol. 253, 347-351.
- [233] K. Golasa, M. Grzeszczyk, K.P. Korona, R. Bozek, J. Binder, J. Szczytko, A. Wyszomolek, A. Babinski, 2013. *Optical properties of molybdenum disulfide (MoS₂)*. Acta Phys. Polon. A 124, 849-851.
- [234] A. Jagminas, G. Niaura, R. Žalneravičius, R. Trysovas, G. Račiukaitis, V. Jasulaitienė, 2016. *Laser light induced transformation of molybdenum disulfide-based nanoplatelet arrays*. Sci. Rep. 6, 37514; 1-9.
- [235] K. Golasa., M. Grzeszczyk, P. Leszczynski, C. Faugeras, A.A.L. Nicolet., 2014. *Multiphonon resonant Raman scattering in MoS₂*. Appl. Phys. Lett. 104, 092106; 1-4.
- [236] G.L. Frey, R. Tenne, M.J. Matthews, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, 1999. *Raman and resonance Raman investigation of MoS₂ nanoparticles*. Phys. Rev. B 60, 2883-2892.
- [237] J.Z. Ou, A.F. Chrimes, Y. Wang, S.Y. Tang, M.S. Strano, K. Kalantar-zadeh, 2014. *Ion-driven photoluminescence modulation of quasi-two-dimensional MoS₂ nanoflakes for applications in biological systems*. Nano Lett. 14, 857–863.

[238] M. Pourbaix, 1963. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars, Paris.

AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS

Moksliniai straipsniai

1. A. Jagminas, **J. Kovger**, G. Niaura, J. Juodkazytė, A. Selskis, R. Kondrotas, B. Šebeka, J. Vaičiūnienė, A. Rėza. Decoration of the TiO₂ nanotube arrays with copper suboxide by AC treatment. *Electrochim. Acta* 125 (2014) 516 – 523.
2. J. Juodkazytė, B. Šebeka, I. Savickaja, A. Jagminas, V. Jasulaitienė, A. Selskis, **J. Kovger** and P. Mack. Study on copper oxide stability in photoelectrochemical cell composed of nanostructured TiO₂ and Cu_xO electrodes. *Electrochimica Acta* 137 (2014) 363 – 371.
3. R. Žalnėravičius, A. Paškevičius, **J. Kovger**, A. Jagminas. Fabrication by AC Deposition and Antimicrobial Properties of Pyramidal-Shaped Cu₂O-TiO₂ Heterostructures. *Nanomaterials and Nanotechnology* 4 (2014) 31 (1 – 8).
4. A. Jagminas, **J. Kovger**, A. Selskis, A. Rėza. Effect of hydrogen doping on the loading of titania nanotube films with copper selenide species via alternating current deposition. *J Appl Electrochem* 45 (2015) 1141–1151.
5. **J. Kovger**, A. Naujokaitis, G. Niaura, J. Juodkazytė, G. Valušis, A. Jagminas. Research on hydrothermal decoration of TiO₂ nanotube films with nanoplatelet MoS₂ species. *Nanomaterials and nanotechnology* 6 (2016) 1-9.

Konferencijų tezės

1. A. Jagminas, J. Kovger, G. Niaura, J. Vaičiūnienė. *Alternating current deposition of semiconducting particles as a new prospective approach for controlled functionalization of TiO₂ nanotubed films*. “CHEMIJA 2013” 11-oji lietuvis chemikų tarptautinė konferencija P.23, Rugsėjo 27, 2013, Vilnius, Lietuva.

2. A. Jagminas, J. Kovger, A. Rėza. *Decoration of the TiO₂ nanotube films by AC treatment for enhanced photoresponse*. Proceedings of EMN Spring 2014 Meeting, pp. 201 – 202, February 27 – March 2, 2014, Las Vegas, JAV.
3. J. Kovger. *TiO₂ nanovamzdelinių plėvelių elektrocheminio dekoravimo vario junginių nanodariniiais tyrimas*. “Doktorantų ir jaunujų mokslininkų konferencija“, spalio 28-29, 2014, Vilnius, Lietuva.
4. J. Kovger, R. Karpič, I. Vrubleisky, K. Chernyakova, A. Jagminas. *Effect of Low-Energy Oxygen Plasma Treatment on Photoluminescence of Carbon-Bearing Porous Alumina*. Conference “Interaction of Radiation with Solids”, September 23-25, 2015, Minsk, Belarus.

PADĖKA

Širdingai dėkoju disertacijos vadovui dr. Arūnui Jagminui už suteiktą galimybę dirbti Nanostruktūrų laboratorijoje, už perteiktas žinias ir patirtį, už supratimą ir kantrybę, už neišsenkantį idėjų srautą ir už pagalbą atliekant eksperimentinius matavimus bei rašant šį darbą.

Dėkoju oponentams prof. habil. dr. R. Ramanauskui ir prof. dr. R. Raudoniui už skirtą laiką ir vertingus patarimus bei diskusijas.

Dėkoju Lietuvos mokslų tarybai už doktorantūros studijų metu skirtas stipendijas.

Dėkoju prof. habil. dr. Gediminui Niaurai už pagalbą, atliekant Ramano spektroskopijos tyrimus.

Dėkoju dr. Jurgai Juodkazytei už pagalbą, atliekant elektrochemijos tyrimus.

Dėkoju dr. Jūratei Vaičiūnienei už pagalbą, atliekant ICP-OES tyrimus.

Dėkoju dr. Algirdui Selskiui už pagalbą, atliekant SEM tyrimus.

Dėkoju dr. Vidui Pakštui už atliktus XRD tyrimus.

Esu be galo dėkinga Nanostruktūrų laboratorijos kolektyvui už visokeriopą pagalbą ruošiant šį darbą bei už jaukią, draugišką darbo atmosferą ir gerą nuotaiką.

Nuoširdžiausiai dėkoju savo šeimai – už meilę, rūpestį, supratimą, kantrybę ir atlaidumą, o taip pat visiems artimiesiems ir draugams už palaikymą doktorantūros studijų metu.

Jelena