

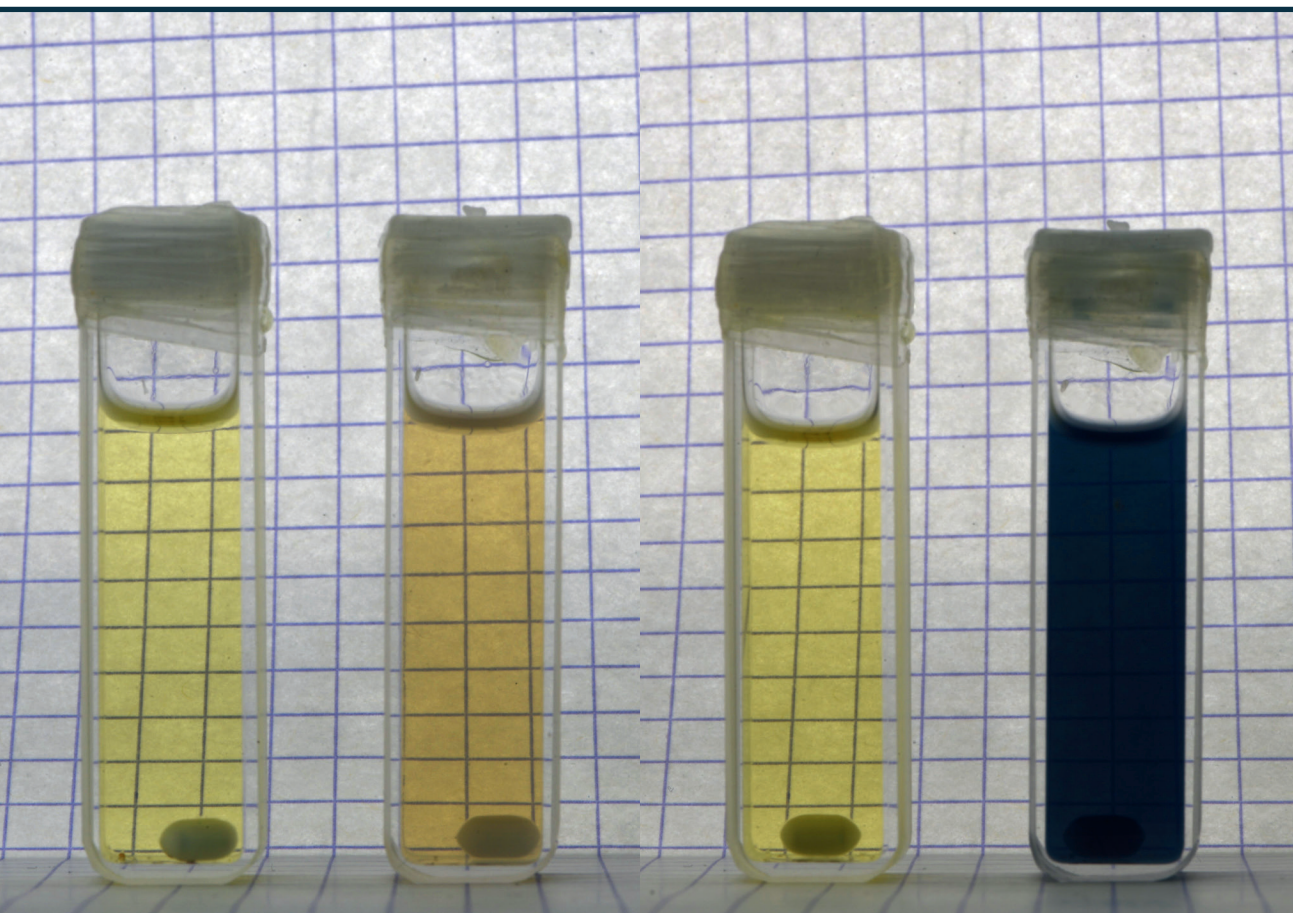


RĪGAS TEHNISKĀ
UNIVERSITĀTE

Raivis Eglītis

UZ ULTRA MAZĀM TITĀNA DIOKSĪDA NANODAĻIŅĀM BALSTĪTI FOTOHROMIE MATERIĀLI

Promocijas darba kopsavilkums



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātņu un lietišķās ķīmijas fakultāte

Materiālu un virsmas tehnoloģiju institūts

Raivis Eglītis

Doktora studiju programmas “Materiālzinātne” doktorants

**Uz ultra mazām titāna dioksīda nanodaļiņām balstīti
fotohromie materiāli**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
profesors *Dr. sc. ing.*
ANDRIS ŠUTKA

RTU Izdevniecība
Rīga 2023

Eglītis R. Uz ultra mazām titāna dioksīda nanodaļiņām balstīti fotohromie materiāli. Promocijas darba kopsavilkums – Rīga: RTU Izdevniecība, 2023. – 45 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-02” 2022. gada 16. septembra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2.2/10.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu darbības programmas “Izaugsme un nodarbinātība” 8.2.2. specifiskā atbalsta mērķa “Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās” projekta Nr. 8.2.2.0/20/I/008 “Rīgas Tehniskās universitātes un Banku augstskolas doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās” ietvaros.



NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Pētījums tapis ar Rīgas Tehniskās universitātes Doktorantūras grantu programmas atbalstu.

Vāka attēla autors – Raivis Eglītis

<https://doi.org/10.7250/9789934228629>

ISBN 978-9934-22-862-9 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2023. gada 2. martā Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Dr. chem. Donāts Erts,
Latvijas Universitāte, Latvija

Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis,
Latvijas Universitāte, Latvija

Ph. D. Gemma García Mandayo,
Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa, Spānija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Raivis Eglītis (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 79 attēli, 4 tabulas, kopā 141 lappuse. Literatūras sarakstā ir 376 nosaukumi.

Saturs

Darbā izmantotie saīsinājumi	5
1. Literatūras apskats	10
2. Metodiskā daļa	13
2.1. TiO ₂ un dopēto TiO ₂ nanodaļiņu sintēze.....	13
2.2. Fotohromo īpašību noteikšana, izmantojot UV-Vis spektroskopiju	13
3. Rezultāti	15
3.1. Titāna dioksīda fotohromās īpašības	15
3.2. Titāna dioksīda plāno kārtiņu elektrisko īpašību izmaiņas caurumus ķērāju tvaiku klātbūtnē un UV apgaismojumā	18
3.3. Fotoelektronu akumulācija titāna dioksīda plānajās kārtiņās, kas iemērkta caurumu ķērājā UV gaismas ietekmē.....	21
3.4. Nb ⁵⁺ dopēšanas ietekme uz titāna dioksīda fotohromajām īpašībām.....	22
3.5. Fotohromi titāna dioksīda polimēra gēli	32
3.6. Secinājumi	41
Izmantotā literatūra	42

DARBĀ IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI

RSD	reaģētspējīgas skābekļa daļiņas
SPR	virsmas plazmonu rezonanse
4-DBBSA	4-dodecilbenzil sulfonskābe
EtOH	etanols
MeOH	metanols
<i>i</i> PrOH	izopropanols
<i>n</i> PrOH	<i>n</i> -propanols
<i>n</i> BuOH	<i>n</i> -butanols
<i>n</i> AmOH	<i>n</i> -pentanols
<i>n</i> HexOH	<i>n</i> -heksanols
MEOA	monoetanolamīns
DEOA	dietanolamīns
TEOA	trietanolamīns
AcacH	acetilacetons
Acac	acetilacetona ligands
(<i>n</i> BuO) ₄ Ti	tetra (<i>n</i> -butoksi) titanāts
TiO ₂	titāna dioksīds
CaH ₂	kalcija hidrīds
Nb(OEt) ₅	niobija penta etoksīds
TMO	pārejas metāla oksīds
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamīds
PEGDA	polietilēna glikola diakrilāts
TCO	caurspīdīgs vadošs oksīds
ITO	ar alvu dopēts indija oksīds
IS	infrasarkan

ANOTĀCIJA

Mūsdienās klimata pārmaiņas izraisa lēnu, bet ievērojamu gada vidējās gaisa temperatūras pieaugumu, tāpēc daudzās valstīs arvien vairāk novērojamas ekstremāli karstas dienas. Lai nodrošinātu komfortablus darba un dzīves apstākļus arī šādās situācijās, jāizmanto apsildīšanas, ventilācijas un gaisa kondicionēšanas sistēmas. Taču šādas sistēmas ir ar augstu enerģijas patēriņu un var veidot līdz trešdaļai no kopējā elektroenerģijas patēriņa ēkās, īpaši biroju ēkās. Lai samazinātu to izmantošanu, nepieciešams samazināt ienākošās gaismas un tās radītā siltuma daudzumu.

Tehnoloģija, kas lēnām attīstās, ir viedie logi, kas var modulēt ienākošo gaismu, dinamiski mainot tās optisko caurlaidību. Galvenā viedo logu tehnoloģija ir elektrochromie materiāli, kas maina optiskās īpašības, kad uz tiem iedarbojas elektriskais lauks. Taču tiem nepieciešama elektroenerģijas, kā arī citu sastāvdaļu (elektrodi, elektrolīts) izmantošana, lai nodrošinātu jebkādu autonomu darbību. Turklāt fotochromie materiāli var darboties pilnīgi autonomi, mainot savu caurlaidību ienākošās gaismas ietekmē.

Promocijas darba gaitā pētītas titāna dioksīda nanodaļiņu fotochromās īpašības dažādās vidēs. Darbā aplūkota arī nanodaļiņu pārveide, izmantojot katjonu dopēšanu un tā ietekmi uz fotochromām īpašībām. Papildus pētītas un sniegtas arī nanodaļiņu elektriskās īpašības. Izpētes rezultātā novērots, ka vide, kurā nanodaļiņas ir izkliedētas, un nanodaļiņu dopēšana rada ievērojamu ietekmi uz fotochromām īpašībām un var mainīt ne tikai fotoaptumšošanās kinētiku, bet arī atkrāsošanās kinētiku. Papildus īstenota nanodaļiņu iekļaušana organiskajos gēlos, saglabājot augstu gaismas caurlaidību un nanodaļiņu fotochromās īpašības. Visbeidzot, novērots arī tas, ka fotochromo procesu papildina izmaiņas nanodaļiņu elektriskajās īpašībās un to var izmantot, lai noteiktu fotoakumulēto elektronu nesēju daudzumu nanodaļiņās.

IEVADS

Hromisms ir materiāla īpašība mainīt savu krāsu ārējas ietekmes rezultātā, un kolorimetriski termometri, tonējošas brilles un pat viedie loģi mūsdienās ir neatņemama sastāvdaļa. Pateicoties savai pasīvajai darbībai un iespējai to savietot ar citiem hromisma veidiem, fotohromisms neapšaubāmi ir viens no svarīgākajiem hromisma veidiem. No visiem hromisma veidiem fotohromisms izceļas, pateicoties savai pasīvajai darbībai.

Galvenokārt visi mūsdienās izmantotie fotohromie materiāli ir balstīti organiskos materiālos. Lai gan ir zināmi arī neorganiskie fotohromie materiāli, mūsdienās to lietojums ir ierobežots salīdzinoši lēnā hromisma dēļ. Papildus tam vairums neorganisko fotohromo materiālu ir klasificēti kā toksiski, dārgi vai reti. Savukārt titāna dioksīdam nepiemīt neviens no šiem trūkumiem. Taču tā fotohromās īpašības nav tikt izteiktas, salīdzinot ar tādiem labi zināmiem neorganiskajiem materiāliem kā volframa oksīds. Lai gan materiālu īpašības parasti tiek apskatītas tikai attiecībā pret pašu materiālu, tomēr tās lielā mēra ietekmē arī apkārtējā vide. Tas nozīmē, ka ir jābūt iespējai neitralizēt titāna dioksīda trūkumus. Šajā darbā izmantotā frāze "ultra-mazas" nozīmē, ka nanodaļiņu izmērs ir zem 10 nm. Tas ir svarīgi, jo, ņemot vērā to, ka fotohromisms ir virsmas process, mazākām nanodaļiņām, salīdzinot ar lielākām, būtu jābūt novērojami paātrinātiem aptumšošanās un atkrāsošanās ātrumiem.

Promocijas darba mērķis

Sintezēt ultra-mazas TiO_2 nanodaļiņas ar augstu gaismas absorbciju, izpētīt šo daļiņu fotohromās īpašības un ievietot šīs daļiņas gēla matricā.

Galvenie uzdevumi

- Izpētīt apkārtējās vides ietekmi uz TiO_2 nanodaļiņu fotohromām īpašībām.
- Sintezēt dopētas TiO_2 nanodaļiņas ar augstu akceptora dopanta daudzumu (piemēram Nb^{5+}).
- Izpētīt dopēto TiO_2 nanodaļiņu fotohromās īpašības.
- Ievietot TiO_2 nanodaļiņas polimēra matricā, saglabājot matricas gaismas caurlaidību.

Zinātniskais nozīmīgums

Ir parādīta caurumu ķērāju kā arī dopantu ietekme uz TiO_2 fotohromām īpašībām. Ir parādīts, ka šie parametri ļoti stipri ietekmē fotohromās īpašības, kā arī tas, ka pirms šī promocijas darba izstrādes caurspīdīgi TiO_2 fotohromie gēli zinātniskajā literatūrā vēl nebija atspoguļoti.

Praktiskais nozīmīgums

Fotohromos materiālus var izmantot Saules gaismas modulējošu viedo loģu izgatavošanai. Tas tos padara par salīdzinoši lētām alternatīvām citām viedo loģu tehnoloģijām, kurās galvenokārt izmanto volframa oksīdu vai organiskos materiālus. Fotohromo materiālu ievietošana polimēru gēlā ļauj izveidot fotohromas gēla plēves, kas balstītas stabilos neorganiskos fotohromos materiālos.

Aizstāvamās tēzes

1. Fotohromismu ierobežo caurumu ķeršana uz fotohromā materiāla virsmas, tāpēc titāna dioksīda fotohromās īpašības ir cieši saistītas ar tā apkārtējo vidi.
2. Fotohromisma laikā notiek elektronu fotoakumulēšanās, tāpēc fotohromo efektu titāna dioksīdā var noteikt, izmantojot arī elektrisko īpašību mērīšanu.
3. Titāna dioksīda dopēšana būtiski ietekmē tā fotohromās īpašības.

4. Ir iespējams ievietot titāna dioksīda nanodaļiņas caurspīdīga gēla matricā, vienlaikus saglabājot šīs matricas gaismas caurlaidību, ja tiek izmantotas pietiekami mazas daļiņas. Šādi var iegūt caurspīdīgus fotohromos gēlus.

DARBA APROBĀCIJA

Raksti zinātniskajos žurnālos

1. Eglītis, R., Šutka, A. Photochromic TiO₂/PEGDA organogels. *Photochem Photobiol Sci* (2022). DOI: 10.1007/s43630-022-00183-6.
2. Šutka, A., Eglītis, R., Kuzma, A., Smits, K., Zukuls, A., Prades, J. D., Fàbrega, C. Photodoping-Inspired Room-Temperature Gas Sensing by Anatase TiO₂ Quantum Dots *ACS Applied Nano Materials* 2021 4 (3), pp. 2522–2527 DOI: 10.1021/acsnm.0c03089.
3. Eglītis, R., Joost, U., Zukuls, A., Rubenis, K., Ignatāns, R., Avotiņa, L., Baumann, L., Šmits, Krišjānis., Hirsimäki, M., Käämbre, T., Šutka, A. Strong, Rapid, and Reversible Photochromic Response of Nb Doped TiO₂ Nanocrystal Colloids in Hole Scavenging Media *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020 12 (51), 57609–57618. DOI: 10.1021/acsmi.0c17902.
4. Eglītis, R., Zukuls, A., Viter, R., Šutka, A. Kinetics of TiO₂ photochromic response in different hole scavenging solvents *Photochemical and Photobiological Sciences* 2020 19 (8), pp. 1072-1077.

Patenti

1. Latvijas patents: P-19-57 Andris Šutka, Anzelms Zukuls, Raivis Eglītis. Metode elektriskās vadāmības uzlabošanai deģenerētu oksīdu pusvadītājos. Apstiprināts 05.04.2022.
2. Latvijas patents: P-19-86 Andris Šutka, Kaspars Mālnieks, Raivis Eglītis. Fotoaktīva ierīce selektīvai spirtu detektēšanai. Apstiprināts 03.05.2022.

Konferences

1. R. Eglītis, A. Šutka, Photochromism of titanium dioxide in various forms. 5th International conference of Applied Surface Science 25.04.2022.–28.04.2022.
2. R. Eglītis, Photochromic TiO₂/PEGDA organogels. 62nd RTU konference “Materials Science and Applied Chemistry” 22.10.2021.
3. R. Eglītis, A. Šutka, An adaptive smart window device based on the photochromic effect and capable of electricity generation. 61st RTU konference “Materials Science and Applied Chemistry” 23.10.2020.
4. R. Eglītis, A. Šutka, A. Zukuls, Synthesis and photochromic properties of Nb-doped TiO₂ colloidal nanoparticles. 16th Zsigmondy Colloquium “Soft Colloids” 09.03.2020.–11.03.2020.
5. R. Eglītis, A. Šutka, Photochromic properties of TiO₂. 60th RTU konference “Materials Science and Applied Chemistry” 24.10.2019.
6. R. Eglītis, A. Šutka, A. Zukuls, R. Viter, A Study of the TiO₂ photochromic response kinetics in different solvents. 6th Nano Today conference 16.06.2019.–19.06.2019.

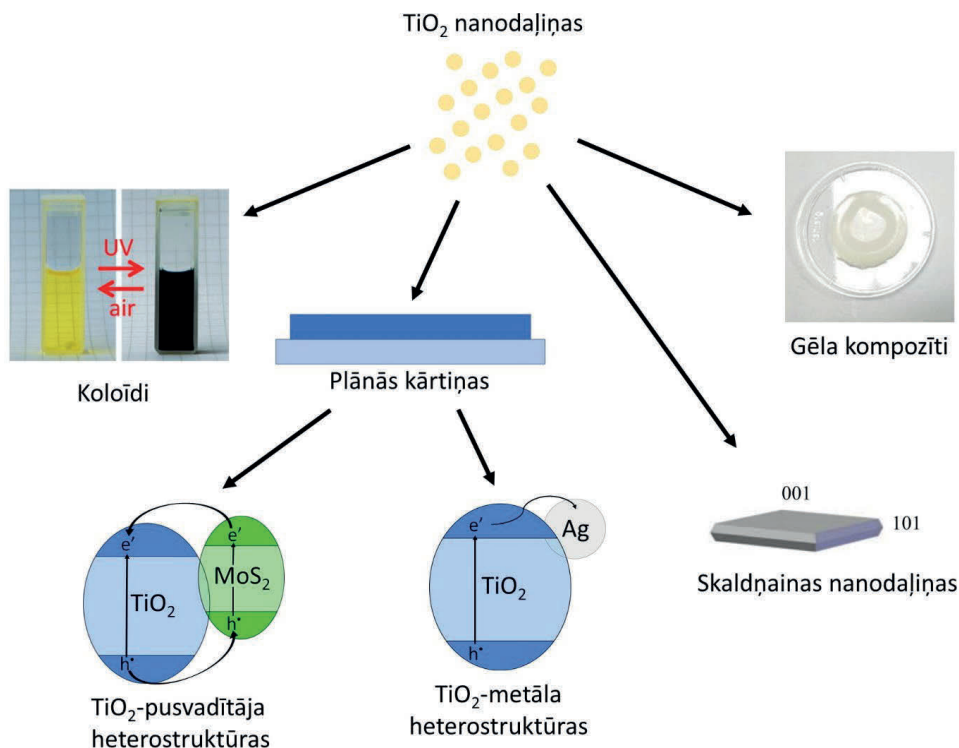
1. LITERATŪRAS APSKATS

Valstīs ar vidējo gaisa temperatūru virs 15–20 °C trešdaļu no elektrības patēriņa veido gaisa kondicionēšanas sistēmu izmantošana. Lai samazinātu šo patēriņu, var izmantot žalūzijas, kas samazinātu telpā ienākošo infrasarkanā starojumu un līdz ar to arī siltumu. Taču šādā gadījumā ir jāizmanto maksimālais apgaismojums, lai nodrošinātu atbilstošu gaismas līmeni telpā. Vēl ir iespējams izmantot tonētas plēves. Tomēr šādam risinājumam nav iespējams mainīt optiskās īpašības pēc uzstādīšanas. Visjaunākā iespēja ir uzstādīt viedos logus, kas ļautu mainīt gan redzamo, gan infrasarkanā starojumu ārēja stimula ietekmē.¹ Patlaban galvenais viedo logu veids ir balstīts elektrochromajos materiālos, lai gan to automatizācijai ir nepieciešami mikrokontrolieri un papildu aprīkojums.

Fotochromos materiālus, kas ir otra lielākā hromomateriālu grupa, var izmantot līdzīgi kā elektrochromos materiālus. Neskatoties uz to, galvenie šo materiālu lietojumi ir paštonējošās brilles un stikli. Pirmajos šādos materiālos tika izmantoti sudraba halīdi, kas laika gaitā tika aizvietoti ar organiskiem materiāliem, kas izkļiedēti polikarbonātā.² Pie citiem plietojumiem var pieskaitīt viedos logus, gaismas jutīgas lakas un drēbju krāsvielas, kolorimetriski skābekļa un UV sensori,³ kā arī datu nesēji.⁴ Piemēram, TiO₂, kas ir labi zināms kā platā aizliegtās zonas pusvadītājs, ko galvenokārt izmanto pozitīva fotochromisma realizēšanai. Taču, ja TiO₂ tiek apvienots ar metilēnzilo bezskābekļa vidē, iespējams realizēt negatīvu fotochromismu, kas izraisa balināšanu UV gaismas ietekmē.³ TiO₂ piemīt vairākas labas īpašības: piemēram, tas nav toksisks, ir biosaderīgs un tam ir labas optiskās un elektriskās īpašības.⁵ TiO₂ absorbē UVA gaismu, tāpēc to var izmantot fotokatalīzē,⁶ fotoelektriskajās šūnās,⁷ fotoelektroķīmijā⁸ un fotochromismā.⁹ Galvenais TiO₂ trūkums ir tā platā aizliegtā zona (anātāze kristāliskajai fāzei tā ir 3,2 eV) un mazā kvantu efektivitāte ātrās gaismas ierosināto lādiņnesēju rekombinācijas dēļ.¹⁰ Šī iemesla dēļ TiO₂ ierosināšanai nepieciešama UVA gaisma. Lai samazinātu šo aizliegto zonu, materiālu ir iespējams dopēt ar citu elementu joniem (gan katjoniem, gan anjoniem) ar tādu pašu (izovalentā dopēšana) vai citu valenci (aliovalentā dopēšana) kā pamatmateriāla joniem. Ja dopantam ir lielāka valence, tad šādus dopanta jonus sauc par akceptora dopantiem, kas pamatmateriāla aizliegtajā zonā izveido elektrona akceptora līmeņus. Savukārt, ja dopanta jonam ir zemāka valence, tad tas tiek uzskatīts par donora dopantu, kas aizliegtajā zonā izveido elektronu donoru līmeņus. Materiāla dopēšana ar citu elementu joniem arī rada kristāliskā režģa deformācijas.

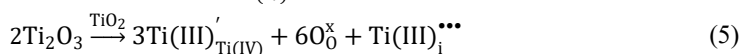
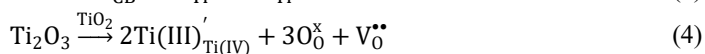
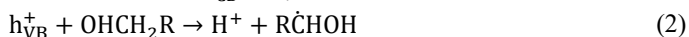
TiO₂ fotochromās īpašības ir iespējams novērot dažādās sistēmās (1.1. att). Vienkāršākais veids ir disperģēt TiO₂ nanodaļiņas caurumos ķerošā šķīdinātājā.¹¹ Ja tas nav iespējams, tad nākamā iespēja ir veidot heterostruktūras – vai nu TiO₂-pusvadītājs, vai TiO₂-metāls.¹² Šādām struktūrām nav nepieciešams izmantot caurumu ķērājus fotochromisma realizācijai un tos var izmantot plāno kārtiņu izgatavošanai. Nemodificēta TiO₂ plānajām kārtiņām jābūt iemērkām caurumu ķērājā, lai tām būtu iespējams novērot fotochromismu. Taču, ja nanodaļiņas ir ar izteiktām kristāliskajām skaldnēm, tad iespējams novērot elektronu-caurumu segregāciju. Pēc literatūras datiem elektroni un caurumu migrē un uzkrājas uz atšķirīgām kristāliskā režģa skaldnēm.¹³ Visbeidzot, TiO₂ nanodaļiņas ir iespējams izkļiedēt polimēra matricā, kas piesūcināta ar caurumu ķērāju, tādējādi iegūstot fotochromus gēlus. Šādi varētu izveidot kompozītus, kas no fotochromisma skatpunkta uzvedas tāpat kā koloīdi, taču tiem nepiemīt

koloīdu trūkumi (šķīdinātāja iztvaikošana un potenciāla sūču veidošanās), vienlaikus arī izvairoties no plāno kārtiņu trūkumiem.

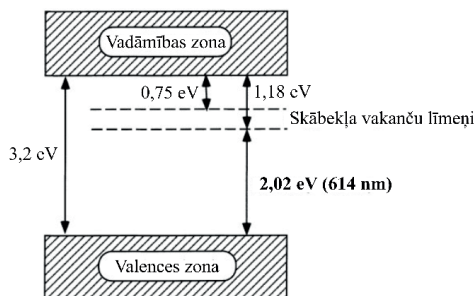


1.1. att. TiO_2 nanodaļiņu izmantošanas veidi fotohromo materiālu izgatavošanai: koloīdi,¹⁴ plānās kārtiņas, skaldņaini nanokristāli¹⁵ un gēli.¹⁶

Kad materiāls tiek apstarots ar UV gaismu, kuras enerģija ir lielāka par materiāla aizliegtās zonas platumu, tas ierosina elektronus, kas pāriet no valences zonu uz vadāmības zonu, atstājot valences zonā caurumus (1. vienādojums). Ja šis process notiek skābekļa klātienē un/vai ūdenī, skābeklis un ūdens spēj saķert attiecīgi elektronus un caurumus, kas veido RSD. Taču, ja elektroni tiek ierosināti bezskābekļa un bezūdens vidē ar klātesošu caurumu ķērāju,¹⁷ elektronu atstātie caurumi tiek aizpildīti, radot elektronu uzkrāšanās (2. vienādojums).¹⁸ Daļa no uzkrātajiem elektroniem reducē Ti^{4+} uz Ti^{3+} (3. vienādojums), veidojot Ti_2O_3 . Tas savukārt izraisa defektu veidošanos un atkarībā no reakcijas apstākļiem var radīt skābekļa vakancu (4. vienādojums) vai starpmezglu Ti atomu izveidošanos (5. vienādojums).^{19,20} Šo parādību sauc par fotodopēšanos.



Fotodopēšanas laikā izveidotie defekti TiO₂ kristālrežģī izveidoja elektronu donoru un akceptoru līmeņus zem TiO₂ vadāmības zonas. Ti³⁺ izveido sekus donoru līmeņus apmēram 1,25 eV zem vadāmības zonas minimuma.²¹ Savukārt skābekļa vakanču veidošanās izveido elektronu akceptoru līmeņus 0,75 eV līdz 1,18 eV zem vadāmības zonas minimuma (1.2. att).^{20, 22} Šie defektu līmeņi ļauj materiālam absorbēt daļu redzamās gaismas, kas makroskopiski ir novērojams kā krāsas maiņa no baltas uz zilu. Šo parādību redzamās krāsas maiņas dēļ sauc par fotohromismu.



1.2. att. Anatāza TiO₂ zonu struktūra, ja materiālā ir skābekļa vakances.²⁰

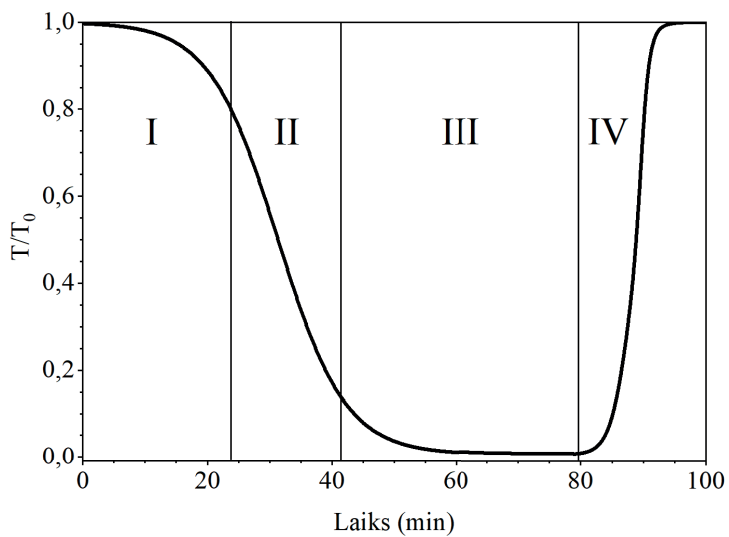
2. METODISKĀ DAĻA

2.1. TiO₂ un dopēto TiO₂ nanodaļiņu sintēze

TiO₂ nanodaļiņas tika sintezētas, izmantojot metodi, ko pirmoreiz aprakstīja *Scolan* un *Sanchez*²³, vēlāk *Joost* u. c.¹⁴ modifīcēja šo metodi. 12,4 mL *n*-BuOH (kas iepriekš ticis žāvēts ar CaH₂) tika injicēti divkaku kolbā, kas ir izskalota ar N₂. Šķīdinātājam klāt tiek pievienots 8,368 mL AcacH. Šim šķīdumam tiek klāt injicēts 9,05 mL Ti(*n*BuO)₄, kas lēnām reaģē ar AcacH, izveidojot Ti(*n*BuO)_{4-x}(acac)_x kompleksu.²⁴ Pēc tam maisījums tika uzsildīts līdz viršanas temperatūrai un tam tika pilienveidā pievienots 4-DDBSA ūdens maisījums. Sintēze tika atstāta vārīties apt. 17 stundas. Pēc tam sintēzes šķīdums tika lēnām atdzesēts, veidojot dzeltenas nogulsnes. Šīs nogulsnes tika atdalītas no sintēzes šķīduma, izmantojot centrifūgu (2000 g, vienu stundu) un mazgātas ar MeOH. Visbeidzot attīrītās nanodaļiņas tika disperģētas attiecīgajā šķīdinātājā (EtOH, *n*-PrOH, *i*-PrOH, *n*-Pentanolā or *n*-Heksanolā vai DMF). Dopētās nanodaļiņas tika sintezētas pirms 4-DDBSA ūdens šķīduma, sintēzei pievienojot dopanta izejvielas un AcacH šķīdumu *n*-BuOH. Pēc sintēzes atdzesētais šķīdums tika pārliets 50 mL autoklāvā ar teflona serdi un pakļauts solvotermāliem apstākļiem 150 °C 24 stundas. Pēc šīs apstrādes nanodaļiņas tika attīrītas tāpat kā nedopēto TiO₂ nanodaļiņu gadījumā.

2.2. Fotohromo īpašību noteikšana, izmantojot UV-Vis spektroskopiju

Novērotajam fotohromajam procesam piemita nelineāra kinētika (2.1. att). Caurlaidības izmaiņu laikā varēja iedalīt četrās stadijās (I)–(IV). I stadijā notika adsorbētā ūdens un skābekļa fotokatalīze. Šajā stadijā fotohromais process norisinās lēni, lēnām uzņemot ātrumu. II stadijā gaismas caurlaidības samazināšanās noris lineāri. III stadijā nanodaļiņu absorbcija sasniegusi tādus apmērus, ka sāk izpausties absorbcijas – caurlaidības nelineārā sakarība, kā arī nanodaļiņu piesātinājums ar fotoakumulētajiem elektroniem, un palēninās aptumšošanās ātrums. Atrāsosāšanās ierosināšanai koloīdos tiem cauri tika barbotēts gaiss ar vienmērīgu ātrumu. Tā rezultātā tika oksidēti ierosinātie defekti un aizpildītas skābekļa vakances, izraisot caurlaidības atjaunošanos (IV stadija). Lai labāk salīdzinātu aptumšošanās un atjaunošanās kinētiku, caurlaidības laika izmaiņām tika izrēķināts laika atvasinājums un savstarpēji salīdzinātas šo atvasinājumu maksimālās un vidējās vērtības.

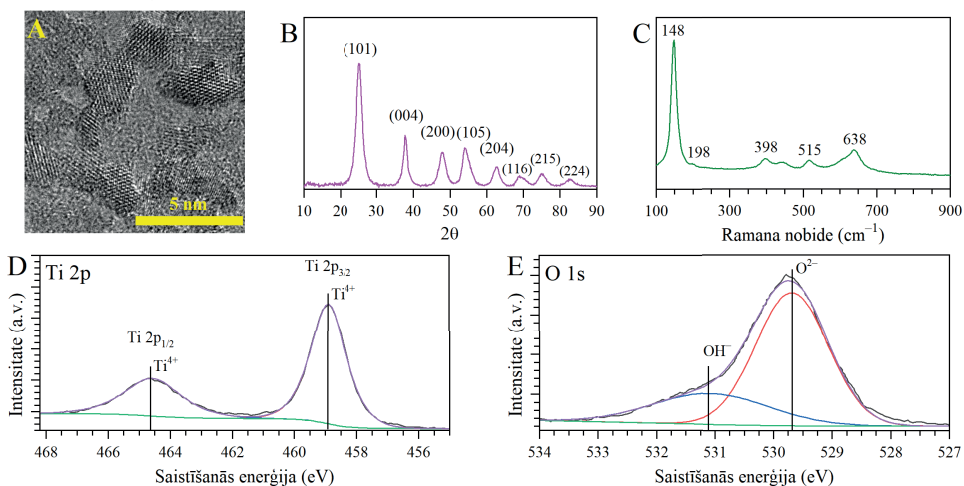


2.1. att. Dažādas fotohromisma stadijas TiO_2 nanodaļiņu koloīdos pie 900 nm.

3. REZULTĀTI

3.1. Titāna dioksīda fotohromās īpašības

Pēc TEM un rtg datiem, sintezētās TiO₂ nanodaļiņas bija kristāliskas ar izmēru 3,6 ± 0,5 nm (3.1. att. A un B). Morfoloģiski šīs nanodaļiņas sastāvēja no anatāzes (JCPDS 21-1272). Ramana spektrā redzami nobīdes signāli ir šādi: 148 cm⁻¹ (galvenais E_g signāls); 198 cm⁻¹ (sekundārais E_g signāls); 398 cm⁻¹ (B_{1g} signāls); 515 cm⁻¹ (A_{1g} signāls) un 638 cm⁻¹ (papildu E_g signāls). Visi šie signāli ir batohromi nobīdīti, salīdzinot ar literatūras datiem (144 cm⁻¹, 197 cm⁻¹, 399 cm⁻¹, 513 cm⁻¹ un 639 cm⁻¹).²⁵ Šīs nobīdes iemesls ir mazo nanodaļiņu izmēra radītie kvantu ierobežojuma efekti.²⁶ No XPS spektriem (3.1. att. D un E) redzams, ka sintezētās nanodaļiņas sastāv tikai no Ti⁴⁺ (pēc Ti 2p signāla pie 464,6 eV un 458,9 eV) un O²⁻ skābekļa (saistīšanās enerģija 529,7 eV). Skābekļa O 1s signāla plecs pie 531,2 eV liecina par virsmas skābekļa un hidroksilgrupu klātbūtni.²⁷

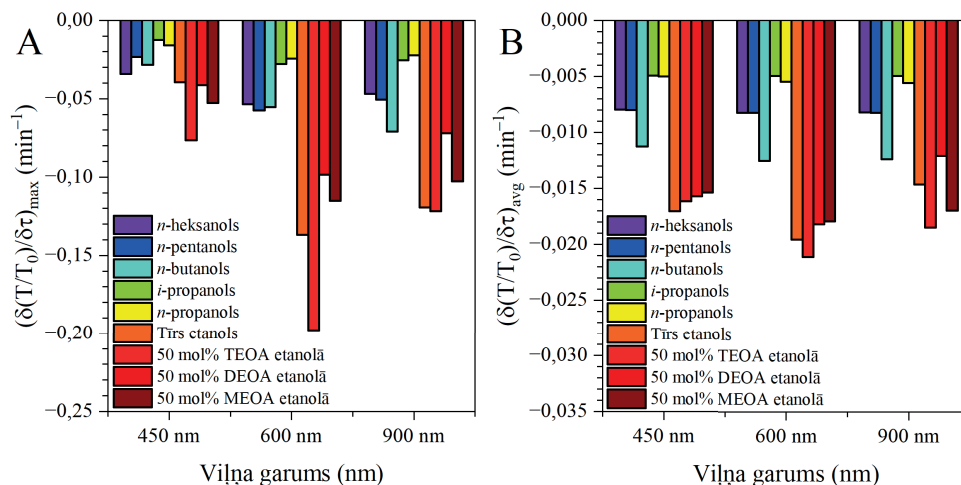


3.1. att. A) TiO₂ nanodaļiņu TEM mikrogrāfija; B) nanodaļiņu XRD difraktogramma; C) nanodaļiņu Ramana spektrs; D) un E) nanodaļiņu augstas izšķirtspējas Ti 2p un O 1s XPS spektri.

TiO₂ nanodaļiņu fotohromās īpašības tika pētītas dažādos caurumu ķerošos šķīdinātajos, no kuriem galvenā šķīdinātāju kategorija ir spirti, kas viegli spēj adsorbēties uz nanodaļiņu virsmas un atdot elektronus (saķert caurumus).²⁸ Apskatīti tika nanodaļiņu koloīdi etanolā, *n*-propanolā, *i*-propanolā, *n*-butanolā, *n*-pentanolā un *n*-heksanolā. Papildus tika arī apskatīta MEOA, DEOA un TEOA ietekme uz nanodaļiņu koloīdiem etanolā. Nanodaļiņu koncentrācija visos koloīdos bija 100 g/L, etanolamīnu koncentrācija bija 50 mol% attiecībā pret TiO₂. Koloīdi metanolā netika apskatīti, jo šajā šķīdinātāja iegūtie koloīdi nebija dzidri. Visiem eksperimentiem nanodaļiņas tika apstarotas ar UVA (365 nm) gaismu.

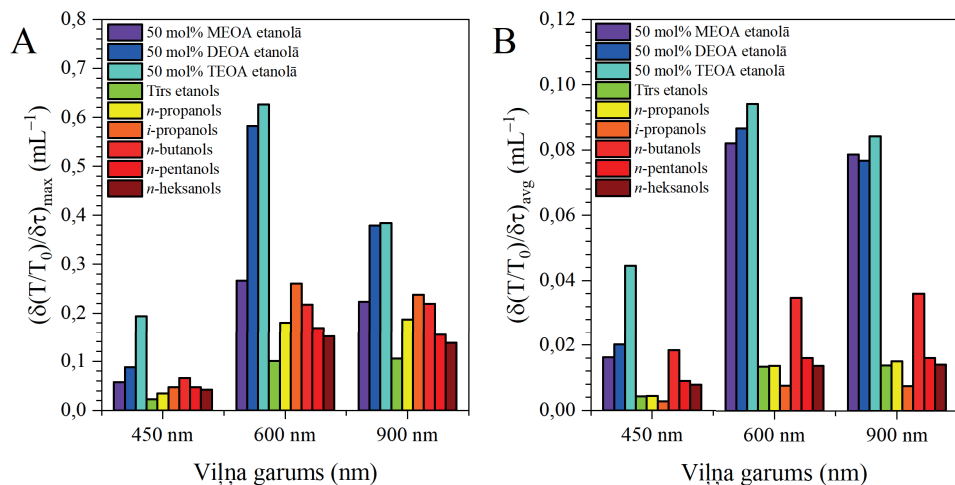
Aprēķinātie aptumšošanās ātrumi (3.2. att.) bija atšķirīgi pie dažādiem viļņa garumiem, jo dažādie defekti ir atbildīgi par absorbciju pie dažādiem viļņa garumiem. Pie 450 nm galvenais absorbcijas iemesls bija skābekļa vakanču radītā absorbcija ar defektu līmeņiem starp 0,75 eV un 1,18 eV zem vadāmības zonas,²⁹ savukārt pie 600 nm cēlonis bija Ti³⁺ defektu radītā

absorbciņa ar defektu līmeņiem pie 1,25 eV zem vadāmības zonas.¹⁴ Pie lielākiem viļņa garumiem (900 nm) absorbciņas cēlonis bija fotoakumulēto elektronu plazmonu rezonanse.¹ No aprēķiniem ir redzams, ka aptumšošanās ātrums pie 600 nm uzrādīja līdzīgas vērtības arī pie 900 nm. Savukārt pie 450 nm aptumšošanās ātrumi bija uz pusi zemāki nekā pie 600 nm. Tas ir izskaidrojams, jo pēc defektu vienādojuma (4. vienādojums) katra skābekļa vakance rodas kopā ar diviem Ti^{3+} defektiem. Augstākie aptumšošanās ātrumi tika novēroti nanodaļiņu koloīdiem etanolā un *n*-butanolā ar $-0,039 \text{ min}^{-1}$, $-0,137 \text{ min}^{-1}$ un $-0,120 \text{ min}^{-1}$ ātrumiem koloīdiem etanolā un $-0,028 \text{ min}^{-1}$, $-0,055 \text{ min}^{-1}$ un $-0,070 \text{ min}^{-1}$ ātrumiem koloīdiem *n*-butanolā pie attiecīgi 450 nm, 600 nm un 900 nm viļņa garumiem. Etanolamīna pievienošana koloīdiem izmainīja novērotos aptumšošanās ātrumus. Šajā gadījumā ātrākā aptumšošanās tika novērota, kad koloīdam tika pievienots TEOA ar $-0,077 \text{ min}^{-1}$, $-0,198 \text{ min}^{-1}$ un $-0,122 \text{ min}^{-1}$ ātrumiem pie attiecīgi 450 nm, 600 nm un 900 nm viļņa garumiem. Tas ir izskaidrojams ar lielāku hidroksilgrupu daudzumu uz vienu caurumu ķērāju molekulu, kā arī ar slāpekļa atoma klātbūtni, kas spēj papildus atdot elektronus.³⁰ Caurumu ķērājs ļoti ietekmē koloīdu fotokrāsošanos. Galvenie iemesli tam ir ķērāja redoksa potenciāls³⁰ kā arī adsorbciņas/desorbciņas ātrums un fotooksidētā radikāļa stabilitāte. Galvenie radikāļu veidošanās centri ir Ti^{4+} atomi uz nanodaļiņas virsmas, kam blakus atrodas virsmas skābeklis. Uz šī Ti^{4+} caurumu ķērājs spēj adsorbēties un disociēt, veidojot hidroksilgrupu ar blakus esošo virsmas skābekļa atomu.²⁸ Lai notiktu strauja aptumšošanās, nepieciešams, lai caurumu ķērāji pēc elektrona atdošanas desorbējas pēc iespējas ātrāk, tāpēc var uzskatīt, ka aptumšošanās process ir desorbciņas ierobežots. Tādi fotooksidācijas produkti kā acetons (*i*-propanola fotooksidācijas produkts) ir stabilāki, salīdzinot ar acetaldehīdu (etanola fotooksidācijas produkts), sazarotās struktūras rezultātā izklīdētā lādiņa dēļ.³¹ Tas ļauj izskaidrot lēno aptumšošanās ātrumu koloīdiem *i*-propanolā. Vēl viena caurumu ķērāja īpašība, kas ietekmē aptumšošanos, ir caurumu ķērāja molmasa, spirtiem ar mazāku molmasu piemītot labākai virsmas pārklāšanas spēja.³² Šis kombinācijā ar zemo fotooksidācijas produktu stabilitāti ļauj izskaidrot augsto fotooksidācijas ātrumu koloīdiem etanolā.



3.2. att. A) Maksimālais aptumšošanās ātrums; B) vidējais aptumšošanās ātrums TiO_2 nanodaļiņu koloīdiem dažādos caurumu ķērājos.

Aptumšotie koloīdi atkrāsojās, kad tiem cauri tika barbotēts gaiss. Visu eksperimentu laikā tika saglabāts konstants gaisa barbotēšanas ātrums, tāpēc nepieciešamo gaisa daudzumu varēja pārrēķināt par atkrāsošanās ātrumu (3.3. att.). Ir pieņemts, ka atkrāsošanās ātrums ir atkarīgs no skābekļa šķīdības. Ar šo pieņēmumu ir iespējams novērot sakarību starp atkrāsošanās ātrumu un skābekļa šķīdību augošā secībā etanols < *i*-propanols < *n*-propanols < *n*-butanols. Tam sekoja neliels kritums šķīdībā *n*-pentanola un *n*-heksanola gadījumā.³³ Salīdzinot atkrāsošanās ātrumu pie dažādiem viļņa garumiem, novērojams, ka Ti³⁺ defektu oksidācija notiek ātrāk nekā skābekļa vakancu aizpildīšanās vai delokalizēto elektronu aizvākšana. Skābekļa vakances tika aizpildītas vidēji divas reizes ātrāk, jo pēc defektu ķīmijas par katru aizpildīto skābekļa vakanci nepieciešams oksidēt divus Ti³⁺ defektus. Tas nozīmē, ka atkrāsošanās ātrumam pie 600 nm (Ti³⁺ defekti) un 900 nm (delokalizētie elektroni) būtu jābūt vidēji divas reizes augstākam nekā pie 450 nm (skābekļa vakances), un tas arī ir novērots, piemēram, etanola koloīdu gadījumā ar 0,004 min⁻¹, 0,016 min⁻¹ un 0,014 min⁻¹ atkrāsošanās ātrumiem pie attiecīgi 450 nm, 600 nm un 900 nm. Etanolamīnu pievienošana palielināja atkrāsošanās ātrumu vairākas reizes. No šiem TEOA paaugstināja maksimālo un vidējo atkrāsošanās ātrumu attiecīgi sešas un 7,2 reizes. Tas izskaidrojams ar to, ka etanolamīni satur amino grupu, kas fotooksidācijas ceļā var oksidēties par nitrogrupu, kas spēj ķert elektronus.³⁴



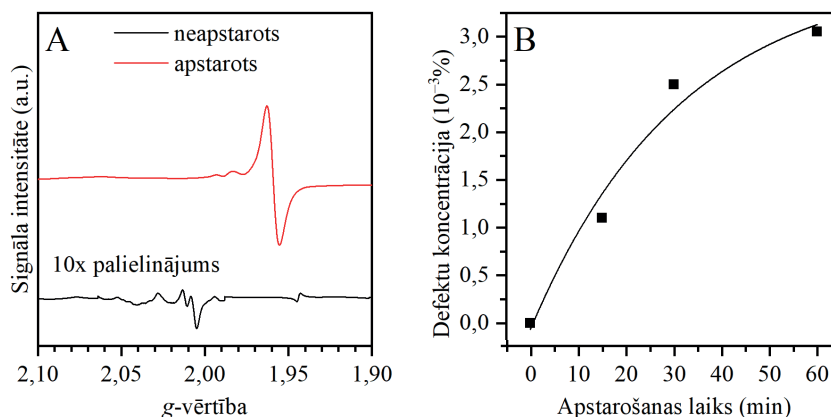
3.3. att. A) Maksimālais atkrāsošanās ātrums; B) vidējais atkrāsošanās ātrums TiO₂ nanodaļiņu koloīdiem dažādos caurumu ķērajās.

Fotoaptumšošanās laikā nanodaļiņās tika akumulēti elektroni, kas izraisīja absorbciju IS diapazonā. Ķīmiski šos elektronus iespējams aizvākt, izmantojot Fe(acac)₃. Šīs vielas šķīdumu izmantoja fotometriskajā titrēšanā, lai noteiktu fotoakumulēto elektronu koncentrāciju. Nanodaļiņām visos šķīdinātāju koloīdos noteiktās elektronu koncentrācijas bija līdzīgas ar ļoti nelielu šķīdinātāja ietekmi. Visiem paraugiem elektronu koncentrācija bija robežās 2,01 × 10²⁰–2,60 × 10²⁰ cm⁻³ un pieauga secībā *n*-propanols < etanols < *n*-heksanols < *n*-pentanols < *i*-propanols < *n*-butanols (1. tab.), un tā ir līdzīga literatūrā atrodamajai, kā arī līdzīga vērtībām,³⁵ kas noteiktas oglekļa dopētam TiO₂.³⁶ Tas parāda, ka fotodopēšanu var izmantot, lai uzlabotu TiO₂ lādiņnesēju koncentrāciju, līdzīgi kā tas ir ķīmiskās dopēšanas rezultātā.

Elektronu koncentrācija nanodaļiņās dažādos šķīdinātājos

Šķīdinātājs	Elektronu koncentrācija (cm^{-3})
etanols	$(2,10 \pm 0,168) \times 10^{20}$
<i>n</i> -propanols	$(2,01 \pm 0,168) \times 10^{20}$
<i>i</i> -propanols	$(2,52 \pm 0,168) \times 10^{20}$
<i>n</i> -butanols	$(2,60 \pm 0,168) \times 10^{20}$
<i>n</i> -pentanols	$(2,26 \pm 0,168) \times 10^{20}$
<i>n</i> -heksanols	$(2,18 \pm 0,168) \times 10^{20}$

Punktveida defektus, kas veidojās TiO_2 UV apstarošanas laikā, noteica, izmantojot EPR spektroskopiju. EPR spektri tika uzņemti TiO_2 koloīdiem *n*-butanolā pirms un pēc UV apstarošanas. Pirms UV apstarošanas nanodaļiņām bija novērojami vairāki signāli pie *g*-vērtībām 2,0238, 2,0098 un 2,0036 (3.4. att. A). Šie signāli atbilst Ti^{4+} un O^{2-} .³⁷ UV apstarošanas laikā tika novērota jauna signāla izveidošanās pie *g*-vērtībām 1,957 ar signāla platumu $\Delta H = 12,9$ G un ir attiecināms Ti^{3+} defektam.³⁸ Šī signāla intensitāte pieauga apstarošanas laikā, sasniedzot maksimālo vērtību pēc 60 min (3.4. att. B). Ti^{3+} defektu koncentrācija tika aprēķināta, izmantojot iekšējo standartu (*Bruker ER 4119HS-2100*) ar zināmu spinu koncentrāciju. Maksimālā Ti^{3+} koncentrācija bija $3,01 \times 10^{-3} \%$ jeb $1,812 \times 10^{21}$ spini/mol pēc 60 min apstarošanas. Tas parāda, ka galvenie defekti fotodopētajā TiO_2 bija Ti^{3+} . Taču tikai ļoti maza daļa no fotoakumulētajiem elektroniem (0,34 %) piedalījās Ti^{3+} veidošanā.

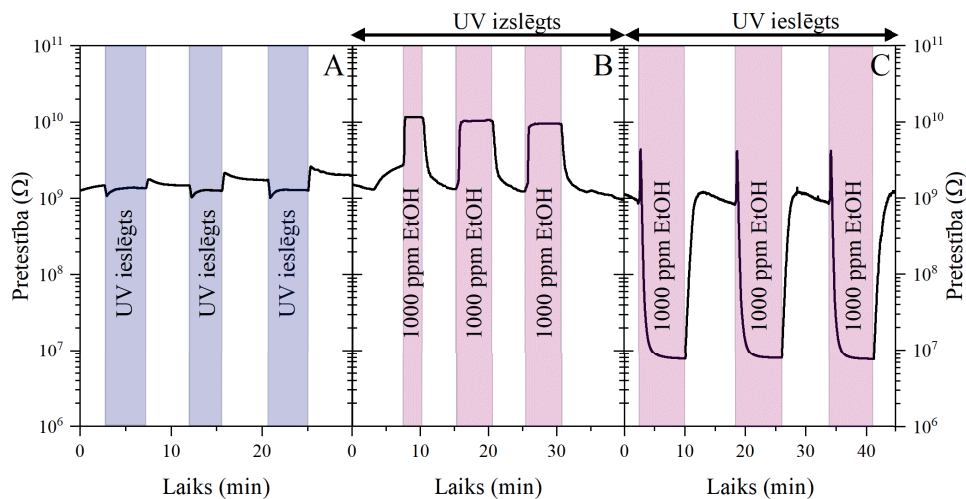


3.4. att. A) EPR spektrs TiO_2 nanodaļiņu koloīdam *n*-BuOH pirms un pēc UV apstarošanas; B) Ti^{3+} defektu koncentrācijas izmaiņa apstarošanas laikā.

3.2. Titāna dioksīda plāno kārtiņu elektrisko īpašību izmaiņas caurumus ķērāju tvaiku klātbūtnē un UV apgaismojumā

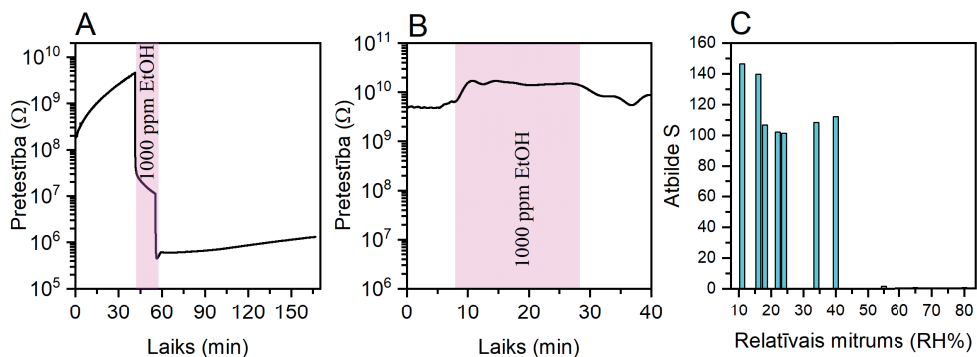
TiO_2 nanodaļiņās notiek elektronu uzkrāšanās fotodopēšanas laikā, tāpēc iespējams, ka fotodopēšanas laikā mainās šo nanodaļiņu elektriskā pretestība. Lai to pārbaudītu, tika izgatavotas TiO_2 plānās kārtiņas uz ITO elektrodiem, izmantojot rotācijas uznešanas metodi.

Šīm kārtiņām novēroja pretestības kritumu no $1,5 \times 10^9 \Omega$ līdz $1,1 \times 10^9 \Omega$, kas atbilst atbildes reakcijai $S = 1,36$ (3.5. att. A). Šis pretestības samazinājums skaidrojams ar fotovadāmību, kas tiek ierosināta TiO₂ kārtiņā UV apstarošanas laikā.³⁹ Apstarotā TiO₂ kārtiņa reaģē ar skābekli gaisā, kas saķer elektronus un izraisa pretestības samazināšanos. Ja šo kārtiņu tumsā pakļauj caurumu ķērāja tvaikiem ar koncentrāciju 1000 ppm, novērojams pretestības pieaugums no $1,5 \times 10^9 \Omega$ līdz $1,17 \times 10^{10} \Omega$, kas atbilst atbildes reakcijai $S = 7,8$ (3.5. att. B). Šajā gadījumā etanola molekulas adsorbējas uz nanodaļiņu virsmas,⁴⁰ palielinot barjeras augstumu starp nanodaļiņām. Tas samazina elektronu tunelēšanās iespējas, palielinot pretestību.⁴¹ Ja šajos šķīdinātāja tvaikos kārtiņa arī tiek apstarota ar UV gaismu, novērojams pretestības samazinājums par vairākām kārtām – no $1,1 \times 10^9 \Omega$ līdz $7,8 \times 10^6 \Omega$, kas atbilst atbildes reakcijai $S = 141$ (3.5. att. C).



3.5. att. A) Elektriskās pretestības izmaiņas paraugam, ieslēdzot un izslēdzot UV gaismu ar intensitāti 46 mW/cm^2 ; B) elektriskās pretestības izmaiņas paraugam, kad tas tika pakļauts EtOH tvaikiem (1000 ppm) tumsā; C) elektriskās pretestības izmaiņas paraugam, kad tas tika pakļauts EtOH tvaikiem (1000 ppm) ar ieslēgtu UV gaismu.

Šis samazinājums elektriskajā pretestībā UV gaismā un pie 1000 ppm EtOH skaidrojams ar etanola caurumus ķerošo dabu, kas aprakstīta iepriekšējā nodaļā. Uz nanodaļiņu virsmas adsorbētās EtOH molekulas saķer caurumus, kas veidojās UV apstarošanas laikā, radot elektronu uzkrāšanos un vadītspējas pieaugumu. Kad testa kambaris tika izvēdināts, gaisā esošās skābeklis savāca uzkrātos elektronus, izraisot elektriskās pretestības kāpumu līdz sākotnējai vērtībai. Skābekļa nepieciešamību apliecināja tas, atkārtojot eksperimentu N₂ atmosfērā (3.6. att. A), pēc sākotnējā pretestības krituma EtOH tvaiku dēļ un to aizvākšanas ar N₂ plūsmu pretestība vairs neatgriezās līdz savai sākotnējai vērtībai. Nākamo 100 min laikā tika novērots neliels pretestības pieaugums termiskās relaksācijas dēļ (skābekļa klātbūtnē pretestība atjaunojās 3 min laikā). Šāds efekts ir novērots jau iepriekš, un tas nosaukts par paliekošo fotovadāmību.⁴² Tas parāda, ka skābeklis var tikt izmantots, lai noteiktu fotoakumulēto lādiņnesēju koncentrāciju.



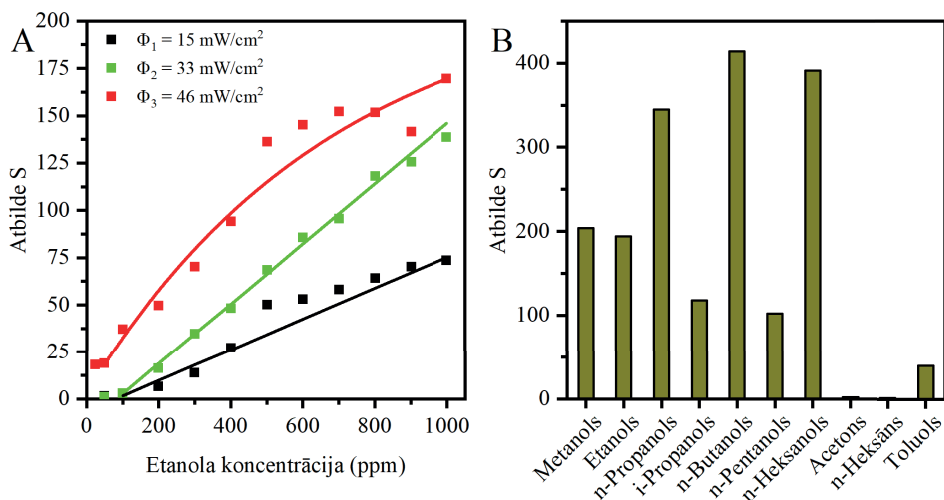
3.6. att. A) Elektriskās pretestības izmaiņas paraugam N_2 atmosfērā UV apstarošanas laikā; B) elektriskās pretestības izmaiņas, kad UV LED tika aizstāts ar 10 W baltu LED lampu; C) atbildes reakcija S pie dažādiem relatīvajiem gaisa mitrumiem pie UV gaismas intensitātes 33 mW/cm^2 un EtOH tvaiku koncentrācijas 1000 ppm.

Lai pārbaudītu, vai šī pretestības izmaiņai nepieciešams apstarot paraugu ar UV gaismu, UV LED tika aizvietots ar 10 W komerciāli pieejamu LED lampu ar viļņa garumiem spektrā 410 nm līdz 750 nm. Kad šajā gadījumā paraugs tika pakļauts EtOH tvaikiem (1000 ppm), elektriskā pretestība pieauga līdzīgi kā paraugam EtOH tvaikos tumsā, parādot, ka UV gaisma ir nepieciešama fotoelektronu uzkrāšanai (3.6. att. B). Apskatot elektronu uzkrāšanos pie dažāda gaisa mitruma redzams, ka relatīvajam mitrumam bija ietekme uz pretestības izmaiņu un līdz ar to – elektronu uzkrāšanos (3.6. att. C). Pie 10–16 % relatīvā mitruma bija novērojama atbildes reakcija 140–146, savukārt 18–40 % relatīvā mitruma atbildes reakcija nedaudz samazinājās līdz 101–112. Virs 40 % relatīvā mitruma atbildes reakcijas nokritās līdz 1,6. Šis straujais kritums ir izskaidrojams ar ūdens molekulu adsorbāta slāņa izveidošanos uz plānās kārtiņas virsmas, ekranējot elektronu akumulāciju, pateicoties Grothusa protonvadāmībai.⁴³

Novērotā pretestības izmaiņa bija atkarīga no vairākiem faktoriem. Pirmkārt, bija iespējams izmainīt atbildes reakcijas lielumu, mainot UV gaismas intensitāti (3.7. att. A). Tas nozīmē, ka plānās kārtiņas piesātināšanai nepieciešams liela etanola tvaiku koncentrācija, lai kārtiņu piesātinātu ar fotoakumulētiem elektroniem. Atbildes reakcija arī bija atkarīga no etanola tvaiku koncentrācijas. Pie zemas UV gaismas intensitātes (15 mW/cm^2), mainot EtOH tvaiku koncentrāciju no 100 ppm līdz 1000 ppm, atbildes reakcijas palielinājās lineāri no 1,6 līdz 75. Pie vidējas gaismas intensitātes (33 mW/cm^2) atbildes reakcija mainījās robežās no 2,8 līdz 138. Tika nomērīta arī atbildes reakcija (1,34) pie 50 ppm koncentrācijas. Pie augstākās izmantotās gaismas intensitātes (47 mW/cm^2) atbildes reakcija mainījās no 37 līdz 170 100–1000 ppm tvaika koncentrācijas diapazonā. Atbildes reakcija bija 18,4 un 18 pie attiecīgi 50 ppm un 25 ppm EtOH tvaika koncentrācijas. Pie šīs gaismas intensitātes atbildes reakcijas izmaiņas vairs nav lineāras, liecinot par to, ka etanola adsorbēcija kļūst par limitējošo faktoru.

Līdzīgi kā koloīdu gadījumā, pretestības izmaiņas tika novērotas arī tad, ja paraugi tika pakļauti citu caurumu ķērāju tvaikiem. Salīdzinot atbildes reakciju dažādos šķīdinātāju tvaikos (gan polāros, gan nepolāros, 3.7. att. B), atbildes reakcija bija dažāda. Izmaiņas elektriskajā pretestībā uzrādīja līdzīgu savstarpējo sakarību kā titrēšanas rezultātos. Zemā atbildes reakcija acetona gadījumā ir skaidrojama ar zemo caurumu ķeršanas spēju. Vēl viens skaidrojums būtu

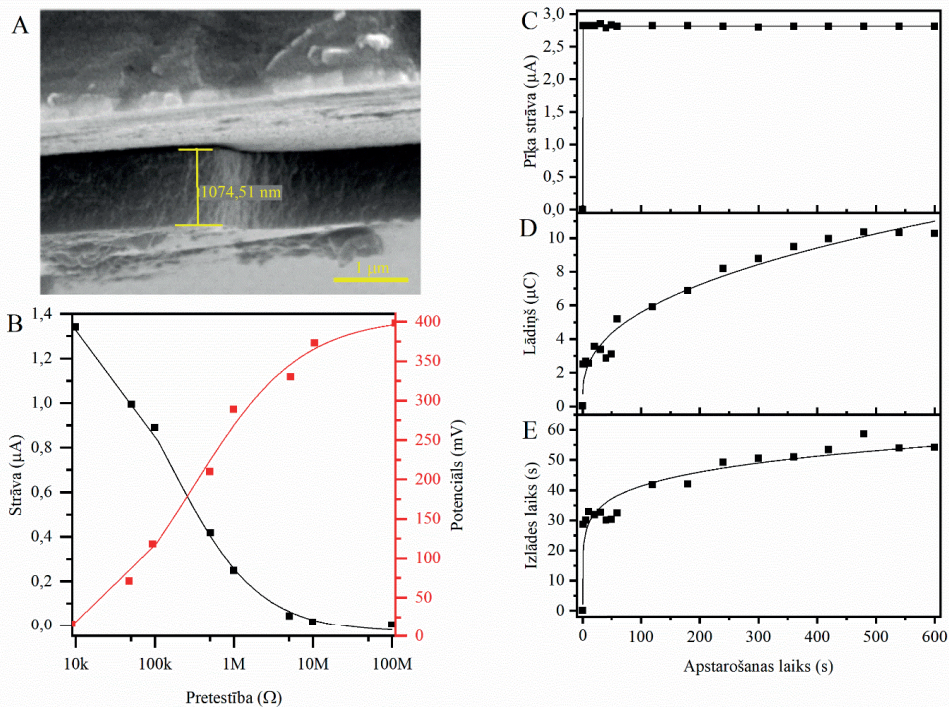
tas, ka acetons eksistē ļoti mazā koncentrācijā enola formā, kurai ir hidroksilgrupa, ar kuras palīdzību tas spēj adsorbēties uz TiO₂ virsmas.³¹ Toluolam un *n*-heksānam nav šādu funkcionālo grupu, tāpēc atbildes reakcija šo šķīdinātāju tvaikos ir salīdzinoši niecīga. Pretestības izmaiņa samazinājās secībā *n*-butanols > *n*-heksanols > *n*-propanols > metanols > etanols > *i*-propanols > *n*-pentanols > acetons. *N*-butanols ir zināms kā labs caurumu ķērājs.¹⁴ Caurumu ķeršanas procesa rezultātā veidojas alkoksi radikāļi.³¹ Radikāļu stabilitāte palielinās, ja radikāļa struktūra ir sazarota,³¹ kas nozīmē, ka sekundāriem un smagākiem spirtiem ir stabilāki radikāļi. Tā kā *i*-propanola un acetona fotooksidācijas produkti ir stabili pie 300 K⁴⁴, caurumu ķērāji uz virsmas vairāk nespēj adsorbēties, samazinot fotoakumulēto elektronu koncentrāciju.



3.7. att. A) Atbildes reakcija *S* pie dažādām EtOH tvaiku koncentrācijām un dažādas UV gaismas intensitātes; B) atbildes reakcija pie dažādu šķīdinātāju tvaikiem ar koncentrāciju 1000 ppm un ieslēgtu UV gaismu ar intensitāti 46 mW/cm².

3.3. Fotoelektronu akumulācija titāna dioksīda plānajās kārtiņās, kas iemērkta caurumu ķērājā UV gaismas ietekmē

TiO₂ nanodaļiņu plānās kārtiņas uzkrāj elektronus, ja tā tiek pakļauta caurumu ķērāju tvaikiem, tāpēc nākamā iespēja ir šīs kārtiņas iemērkta caurumu ķērājā. Tas tika darīts plānajai kārtiņai ar biezumu 1075 nm (3.8. att. A), kas iemērkta *n*-butanolā. Šajā gadījumā tika mērīta fotoģenerētā strāva un spriegums, kā pretelektrodu izmantojot Pt stiepli. Paraugu UV apstarošanas laikā spēja ģenerēt 1,35 μA nepārtraukti un 2,6 μA impulsu veidā (3.8. att. B un C). Šūnas ķēdē ieslēdzot pakāpeniski lielāku sekundāro pretestību, strāva pakāpeniski tika pārveidota spriegumā, sasniedzot 398 mV. Šīs šūnas ģenerētā jauda sasniedza 0,023 μW/cm², ar ko potenciāli varētu darbināt zema patēriņa sensorus.



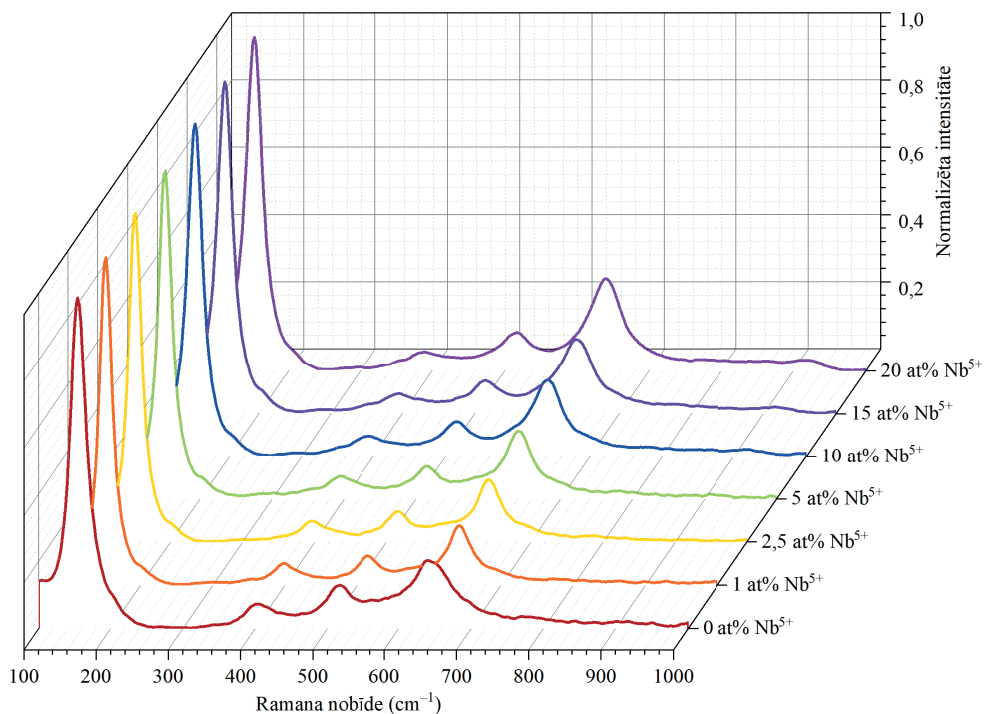
3.8. att. A) izmantotās plānās kārtiņas SEM mikrogrāfija; B) strāvas un spriegums pie nemainīga apstarojuma; C–E) plānās kārtiņas elektriskās īpašības atkarībā no apstarošanas (uzlādes) laika.

Kad ķēde nebija noslēgta, plānajā kārtiņā tika uzkrāti elektroni bez redzamas krāsas maiņas. Pīka strāva tika sasniegta jau pēc 1 UV apstarošanas sekundes, uzkrātais lādiņš un izlādes laiks pakāpeniski palielinājās, palielinot apstarošanas laiku, sasniedzot maksimālo vērtību pēc 5 min apstarošanas. Tas liecina, ka pietiek ar 5 min apstarošanu, lai varētu uzlādēt paraugu ar fotoģenerētiem elektroniem. Maksimālais lādiņš, ko bija iespējams iegūt no parauga, bija $10,2 \mu\text{C}$ (3.8. att. D), kas atbilst $6,4 \times 10^{13}$ elektroniem. Pēc pārrēķināšanas uz lādiņnesēju koncentrāciju vērtība bija $1,17 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, kas ir vairākas kārtas mazāks nekā tika noteikts, izmantojot titrēšanu ($2,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). To var izskaidrot ar to, ka plānai kārtiņai elektronu akumulācija notiek tikai kārtiņas virsējā slānī.

3.4. Nb⁵⁺ dopēšanas ietekme uz titāna dioksīda fotohromajām īpašībām

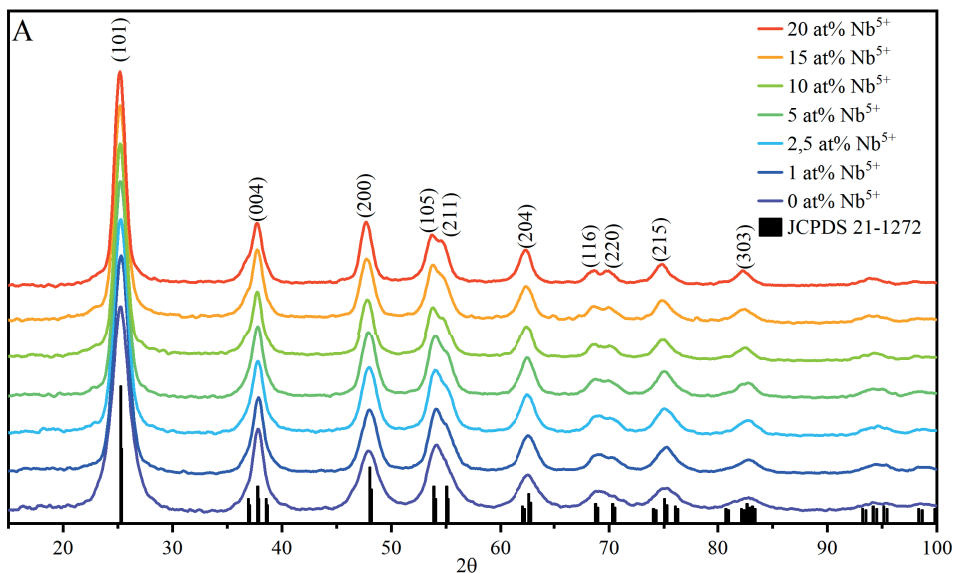
Niobijs Nb⁵⁺ tika izvēlēts, jo tā jona rādiuss bija ļoti tuvs Ti⁴⁺ (Nb⁵⁺ (78 pm) un Ti⁴⁺ (75 pm)), kā arī tā elektronu akceptoru dabas dēļ. Citi potenciālie kandidāti (V⁵⁺ vai Ta⁵⁺) netika izvēlēti, jo to rezultātā bija novērojama paliekama redzamās gaismas absorbcija vai arī samazināta ietekme uz nanodaļiņu fotohromismu. Nb⁵⁺ saturs nanodaļiņas tika mainīts no 1 at% līdz 20 at%. Pēc Ramana, rgt un SAED rezultātiem redzams, ka visas sintezētās nanodaļiņas ietvēra tikai anatāza kristālisko fāzi (JCPDS 21-1272),⁴⁵ parādot, ka Nb⁵⁺ dopēšana nerada sekundārās fāzes. Nb⁵⁺ dopēšana izraisīja Ramana signālu nobīdi no 152 cm^{-1} uz 150 cm^{-1} ,

402 cm^{-1} uz 388 cm^{-1} un no 642 cm^{-1} uz 639 cm^{-1} . 152 cm^{-1} signāla pusplatums pieauga Nb-O-Ti saišu veidošanās,⁴⁶ Ti apakšrežģa deformācijas un Ti-O saišu izstiepšanās dēļ.²⁶ Arī 402 cm^{-1} signāls nobīdījās Ti-O saišu izstiepšanās dēļ.⁴⁷ 642 cm^{-1} signāls nobīdījās un tā intensitāte palielinājās Nb-O saišu veidošanās dēļ.



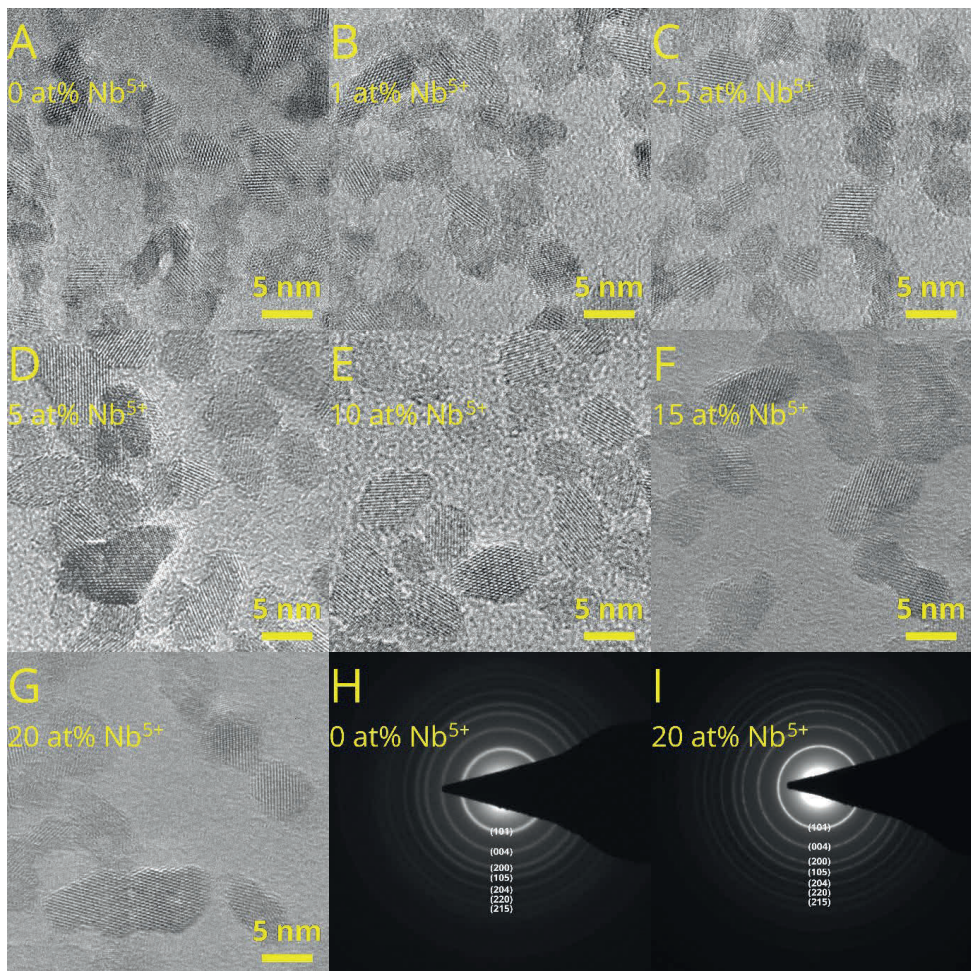
3.9. att. Ramana spektri TiO_2 nanodaļiņām ar dažādu Nb^{5+} saturu.

Pēc rtg rezultātiem (3.10. att.), palielinot Nb^{5+} saturu, novērojama nobīde anatāzes (101) difrakcijas maksimumā no 25,305 līdz 25,188 2θ vērtībām.²⁶ Tas skaidrojams ar starplakņu attāluma pieaugumu, ko veicināja lielākā Nb^{5+} katjona ievietošana kristālrežģī (78 pm), aizvietojot Ti^{4+} (75 pm).⁴⁸ Līdzīgu nobīdi bija iespējams novērot arī (211) un (220) difrakcijas maksimumiem. Pēc Ritvilda metodes datiem, salīdzinot nedopēta TiO_2 un TiO_2 ar 20 at% Nb^{5+} paraugus, redzams, ka dopēšana ar Nb^{5+} palielināja kristālrežģa elementāršūnas parametrus a un c attiecīgi no $3,791 \pm 0,001$ Å līdz $3,807 \pm 0,001$ Å un no $9,506 \pm 0,002$ Å līdz $9,554 \pm 0,001$ Å. Rezultātā pieauga arī elementāršūnas tilpums no $136,618$ Å³ līdz $138,493$ Å³.



3.10. att. Nb⁵⁺ dopēto TiO₂ un nedopētā TiO₂ parauga rtg.

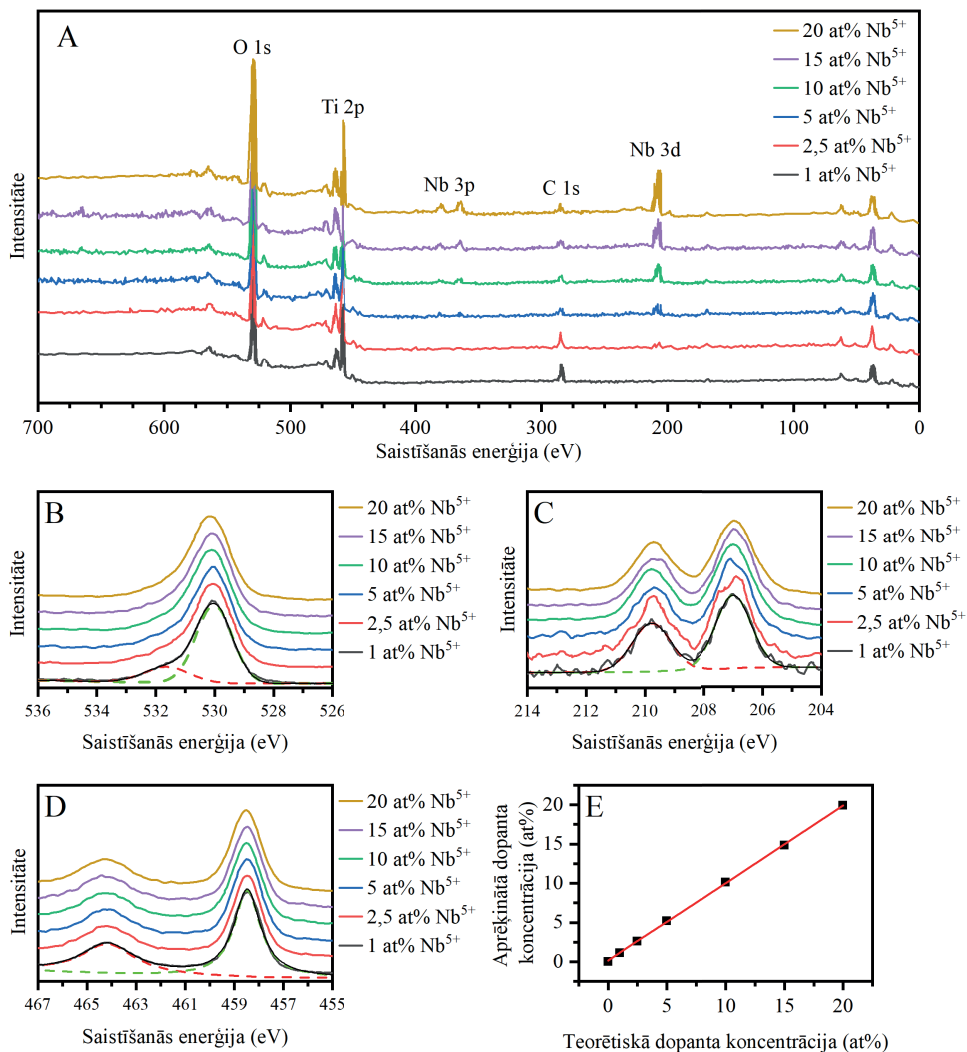
TEM mikrogrāfijās (3.11. att. A–G) redzams, ka visas sintezētās nanodaļiņas bija monokristāliskas, bez amorfām fāzēm vai arī serdes-čaulas struktūras. Nanodaļiņas bija vienmērīga izmēra bez redzamiem aglomerātiem. Anatāza kristālisko fāzi parādīja arī SAED difrakcijas ainās (3.11. att. H–I). Difrakcijas ainās redzamie gredzeni liecina par polikristālisku paraugu un virzienā no centra uz ārpalu atbilst (101), (004), (200), (105), (204), (220) un (215) kristāliskajām plaknēm.⁴⁹ No TEM attēliem aprēķinātais nanodaļiņu izmērs $d(50)$ (izmantojot *ImageJ* programmatūru) pieauga, pieaugot Nb⁵⁺ saturam no $3,6 \pm 0,5$ nm nedopētajām TiO₂ nanodaļiņām līdz $6,7 \pm 1,0$ nm Nb⁵⁺ dopētajām TiO₂ nanodaļiņām ar 20 at% Nb⁵⁺.



3.11. att. A–G) Augstas izšķirtspējas TEM mikrogrāfijas sintezētajām TiO_2 nanodaļiņām ar dažādu Nb^{5+} daudzumu; H) un I) SAED difrakcijas ainās nedopētam TiO_2 un TiO_2 ar 20 at% Nb^{5+} .

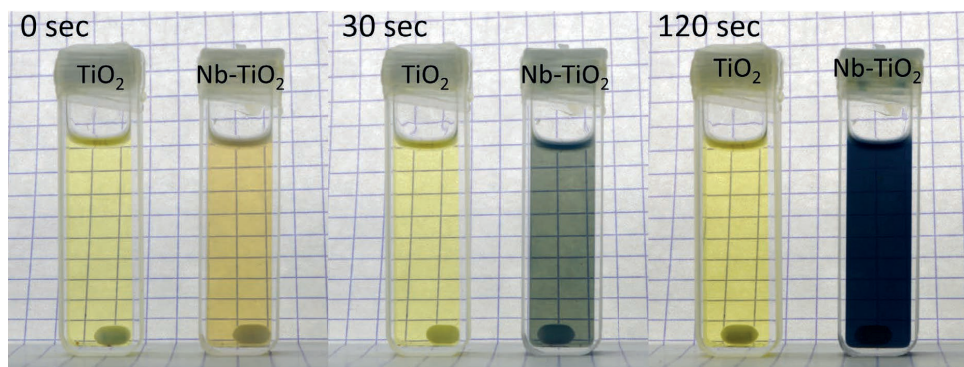
Pilna spektra XPS spektri visiem TiO_2 paraugiem (3.12. att. A) uzrādīja, ka tie satur tika O, Ti un dopēto paraugu gadījumā Nb. 3d un C 1s signāli nāk no attiecīgi no paraugu turētāja un vides piesārņojuma. Ti 2p 3/2 un 2p 1/2 signālu saistīšanās enerģijas bija attiecīgi 458,5 eV un 464,2 eV (3.12. att. D), kas liecina par to, ka paraugi saturēja tikai Ti^{4+} . Nb 3d signāli ar saistīšanās enerģijām 207 eV un 209,9 eV arī liecina par pilnībā oksidēta Nb^{5+} esamību paraugos, bet citu Nb oksidācijas pakāpju klātbūtnes (3.12. att. C). Skābekļa O 1s signāls pie 530 eV ar plecu pie 531 eV liecina attiecīgi par kristālrežģa skābekli O^{2-} un uz virsmas esošo skābekli, kā arī par virsmas hidroksilgrupām (3.12. att. B). Salīdzinot ar citu autoru pētījumiem, nav konstatēti Ti^{3+} vai skābekļa vakances.⁵⁰ Tas skaidrojams ar atšķirīgas sintēzes metodes izmantošanu. Palielinātais spiediens darbā izmantotās solvotermālās sintēzes gadījumā kavētu apgrūtinātu skābekļa vakancu veidošanos. Pēc Ti 2p un Nb 3d signālu attiecības bija iespējams izrēķināt faktisko Nb^{5+} saturu nanodaļiņās (3.12. att. E). Tika noskaidrots, ka faktiskais Nb^{5+}

saturs principā bija identisks teorētiskajam, sasniedzot 99–100 % dopēšanas efektivitāti. Augstās efektivitātes iemesls ir mazā Ti^{4+} un Nb^{5+} jonu izmēru atšķirība.



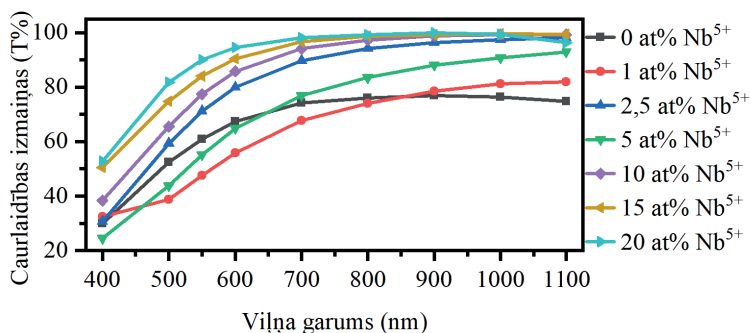
3.12. att. A) XPS spektrs TiO_2 nanodaļiņu paraugiem ar dažādu Nb^{5+} saturu; B, C, D) augstas izšķirtspējas XPS spektri O 1s, Nb 3d un Ti 2p saistīšanās enerģiju apgabaliem; E) aprēķinātā dopanta koncentrācija pret teorētisko dopanta koncentrāciju.

Koloīdi uzrādīja daudz ātrāku caurlaidības maiņu, salīdzinot ar 3.1. nodaļā aprakstīto. Tas ir skaidrojams ar to, ka šajos eksperimentos tika izmantots UVA gaismas avots ar lielāku gaismas intensitāti (47 mW/cm^2), salīdzinot ar iepriekš izmantoto UV lampu ar 25 mW/cm^2 gaismas intensitāti. Nb^{5+} dopēšana izraisīja daudz ātrāku aptumšošanas, caurlaidībai samazinoties jau pēc vienas minūtes (3.13. att.). Tas skaidrojams ar zemāku elektronu/caurumu rekombinācijas ātrumu un intensīvāku *red-oks* procesu norisi uz nanodaļiņu virsmas.



3.13. att. TiO₂ un ar Nb⁵⁺ dopētu (20 at%) TiO₂ nanodaļiņu koloīdi *n*-butanolā pirms apstarošanas un pēc 30 un 120 sekunžu UV apstarošanas.

Lai noteiktu Nb⁵⁺ dopēšanas ietekmi uz absolūto caurlaidības izmaiņu fotohromisma laikā, tika apskatīta caurlaidības izmaiņa atšķaidītiem (2 g/L) koloīdiem (3.14. att.). Neapstarotā stāvoklī visi koloīdi bija ar līdzīgu caurlaidību. Aptumšotā stāvoklī paraugi ar 1–5 at% Nb⁵⁺ dopanta uzrādīja nelielu samazinājumu absorbcijā pie 400–550 nm un lielāku absorbciju IS viļņa garumu apgabalā (700–1100 nm). Pie augstākām Nb⁵⁺ dopanta koncentrācijām bija novērojams samazinājums caurlaidībā pie 400–550 nm, un šie paraugi sasniedza gandrīz pilnīgu aptumšošanas IS apgabalā. Absolūtās caurlaidības izmaiņas nedopētam TiO₂ koloīdam svārstījās no 30 % pie 400 nm līdz 76 % 800–1100 nm diapazonā. Paraugiem ar zemu Nb⁵⁺ dopanta saturu (1–5 at%) caurlaidības izmaiņa pieauga IS apgabalā līdz pat 98 % pie 1000 nm. Paraugiem ar augstāko Nb⁵⁺ koncentrāciju caurlaidības izmaiņa palielinājās līdz 38 % pie 400 nm un IS apgabalā sasniedz 99 %.



3.14. att. Absolūtās caurlaidības izmaiņas paraugiem ar dažādu Nb⁵⁺ dopanta saturu.

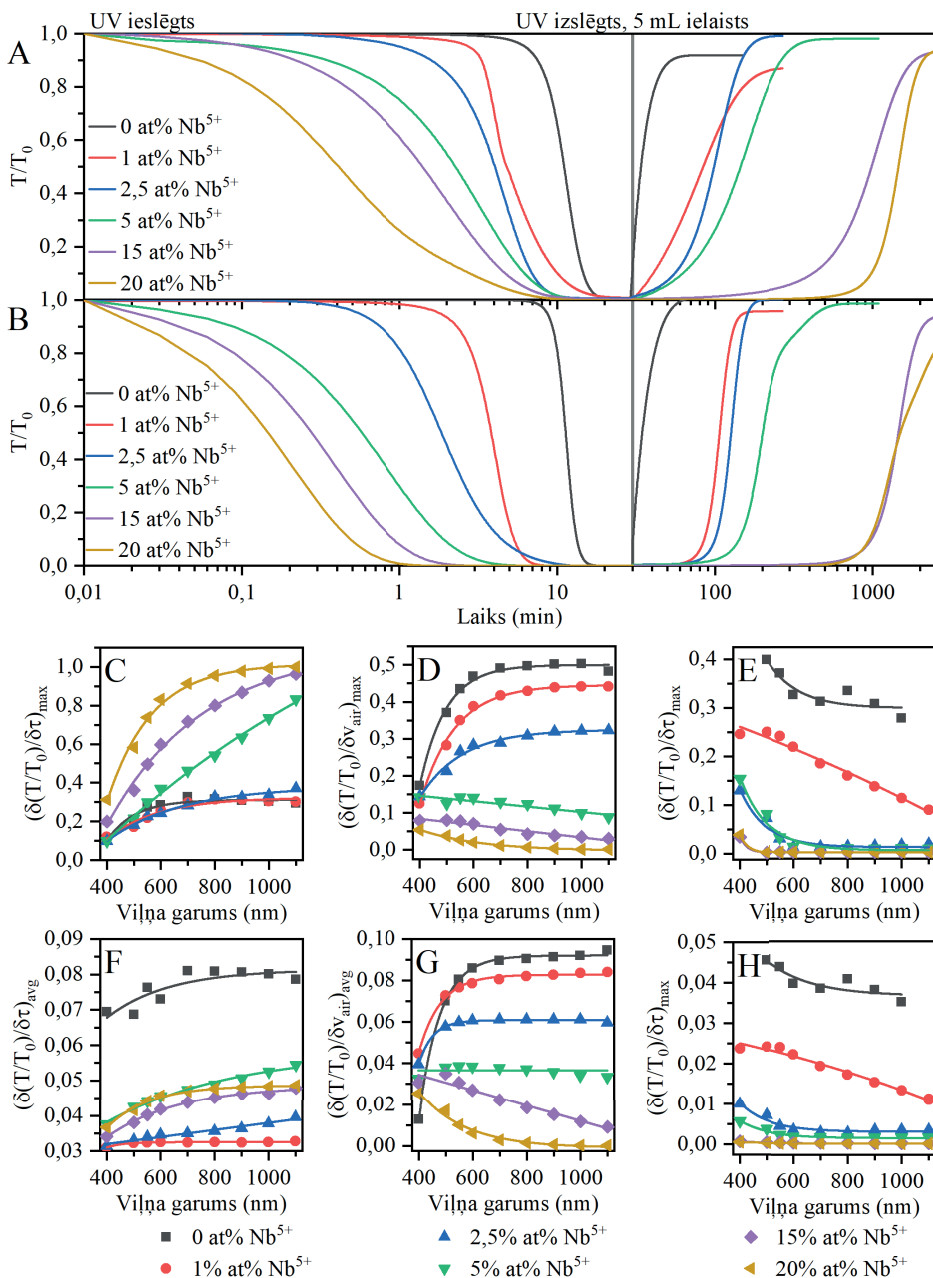
TiO₂ nanodaļiņu dopēšana ar Nb⁵⁺ palielina absorbciju IS diapazonā palielinātā fotoakumulēto elektronu daudzuma dēļ. Par to arī liecināja fotometriskās titrēšanas rezultāti. No titrēšanas rezultātiem aprēķinātās elektronu koncentrācijas pakāpeniski pieauga no $1,74 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ līdz $4,03 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, pieaugot Nb⁵⁺ dopanta saturam no 0 at% līdz 20 at% (2. tab.). Iegūtie rezultāti ir salīdzināmi ar literatūrā aprakstītām nanodaļiņām, kas ir dopētas elektroķīmiski.⁵¹

Fotoakumulēto elektronu koncentrācija paraugos ar dažādu Nb⁵⁺ saturu

Nb ⁵⁺ saturs (at%)	Fotoakumulēto elektronu koncentrācija (cm ⁻³)
0	$(1,74 \pm 0,168) \times 10^{20}$
1	$(1,94 \pm 0,168) \times 10^{20}$
2,5	$(2,11 \pm 0,168) \times 10^{20}$
5	$(2,53 \pm 0,168) \times 10^{20}$
10	$(3,32 \pm 0,168) \times 10^{20}$
15	$(3,80 \pm 0,168) \times 10^{20}$
20	$(4,03 \pm 0,168) \times 10^{20}$

Nb⁵⁺ dopēšanai bija ievērojama ietekme gan uz fotoaptumšošanās intensitāti, gan uz fotoaptumšošanās ātrumu. Tas ir skaidrojams ar papildu pozitīvo lādiņu, ko TiO₂ kristālrežģī ienesa Nb⁵⁺, un sekundārajiem defektiem, kas veidojās TiO₂ nanodaļiņās, piemēram, elektroniem, titāna vakancēm vai arī skābekļa atomiem starpmezglu telpā. Nedopētajā TiO₂ ierosinātie elektroni reducē Ti⁴⁺ uz Ti³⁺ un veido skābekļa vakances, savukārt Nb⁵⁺ dopētajos TiO₂ paraugos Nb⁵⁺ reducējas uz Nb⁴⁺. Aptumšošanās ātrums (3.15. att. C un F) pakāpeniski pieauga, palielinoties Nb⁵⁺ dopanta saturam, sasniedzot teorētiski maksimālo vērtību -1 min^{-1} pie 1000 nm paraugam ar Nb⁵⁺ dopanta saturu 20 at%.

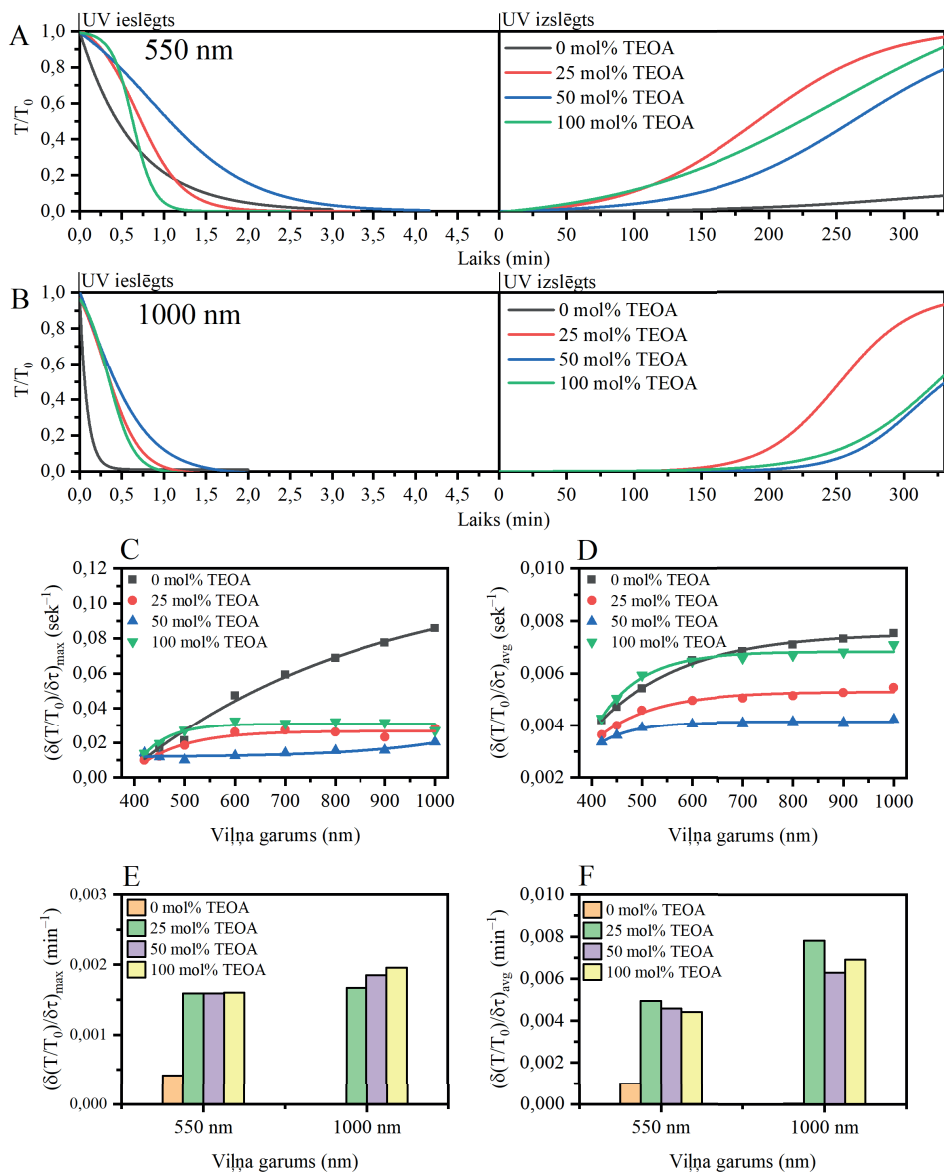
Atkrāsošanās laikā bija novērojama pakāpeniska atkrāsošanās palēnināšanās, pieaugot Nb⁵⁺ saturam. Paraugam ar 5 at% Nb⁵⁺ dopanta saturu atkrāsošanai bija nepieciešami vairāk nekā 20 mL gaisa jeb 6,7 reizes vairāk gaisa nekā paša parauga tilpums. Savukārt paraugam ar augstāko Nb⁵⁺ dopanta saturu nebija iespējams sasniegt sākotnējo caurlaidību. Augstākais caurlaidības atkrāsošanās ātrums dinamiskajos atkrāsošanās eksperimentos (3.15. att. D un G) bija nedopēto TiO₂ nanodaļiņu koloīdam ar maksimālo un vidējo ātrumu attiecīgi $0,502 \text{ mL}^{-1}$ un $9,46 \times 10^{-2} \text{ mL}^{-1}$ IS diapazonā, un tas bija atkarīgs no viļņa garuma. Ātrums pakāpeniski samazinājās, palielinoties Nb⁵⁺ dopanta saturam, sasniedzot maksimālo un vidējo ātrumu attiecīgi $1,38 \times 10^{-3} \text{ mL}^{-1}$ un $2,65 \times 10^{-4} \text{ mL}^{-1}$ koloīdam ar nanodaļiņām, kurās bija augstākā Nb⁵⁺ dopanta koncentrācija (20 at%).



3.15. att. T/T_0 līknes caurlaidības izmaiņas UV apstarošanas laikā un miera stāvokļa atkrāsošanās laikā pie: A) 550 nm; B) 1000 nm; C), D), E) maksimālās ātruma vērtības aptumšošanās (C); dinamiskās atkrāsošanās (D); miera stāvokļa laikā (E); F), G), H) vidējās ātruma vērtības aptumšošanās (F); dinamiskās atkrāsošanās (G); miera stāvokļa laikā (H).

Līdzīgu ainu uzrādīja arī miera stāvokļa atkrāsošanās ātrumi (3.15. att. A un B). Aptumšotajos koloīdos miera stāvokļa eksperimentos tika cauri barbotēts gaiss 5 mL, novērojot paraugu atkrāsošanās. Nedopētā koloīda paraugs atkrāsojās visātrāk (tikai 25 min). Koloīdiem ar Nb⁵⁺ dopētajām TiO₂ nanodaļiņām atkrāsošanās noritēja vismaz trīs reizes lēnāk (1 at% Nb⁵⁺

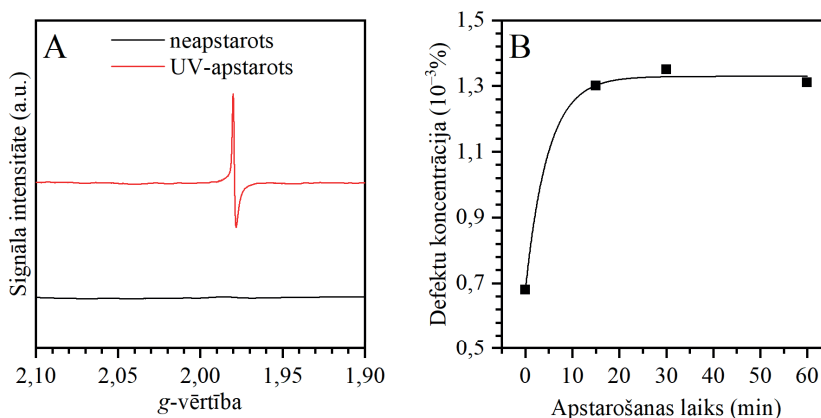
paraugam atkrāsošanās noritēja 76 min). Laiks, kas bija nepieciešams, lai paraugi atkrāsotos, pieauga eksponenciāli, un paraugiem ar augstāko Nb⁵⁺ dopanta koncentrāciju bija nepieciešamas 35 stundas, lai atkrāsotos redzamajā apgabalā, un 40–48 stundas, lai atkrāsotos IS apgabalā. Lēnā atkrāsošanās ir skaidrojama ar vairākiem efektiem. Pirmkārt, lēnā sākotnēja atkrāsošanās var tikt skaidrota ar nelineāro caurlaidības absorbcijas sakarību pie zemas caurlaidības. Otrkārt, Nb⁵⁺ dopētajās nanodaļiņas veidojas stabili Nb⁴⁺-V_O-Ti⁴⁺ kompleksie defekti. Atkrāsošanās ātrums (maksimālais un vidējais ātrums) (3.15. att. E un H) parādīja, ka TiO₂ dopēšana ar 20 at% Nb⁵⁺ samazina atkrāsošanās ātrumu par vairāk nekā divām kārtām (samazinājums 359 reizes) pie 700 nm. Palielināta defektu stabilitāte rada paātrinātu nokrāsošanos un palēninātu atkrāsošanos, kā tas redzams, ņemot vērā rezultātus. Lai Nb⁵⁺ dopēto nanodaļiņu koloīdus padarītu praktiski lietojamus, nepieciešams paātrināt atkrāsošanās ātrumu. Iedvesmojoties no iepriekšējiem rezultātiem, koloīdiem tika izmantotas etanolamīnu piedevas. 20 at% dopētajam Nb⁵⁺ TiO₂ paraugam tika pievienots TEOA dažādos daudzumos (25 mol%, 50 mol% un 100 mol% attiecībā pret TiO₂ daudzumu koloīdā, 3.16. att.). Miera stāvokļa atkrāsošanās eksperimentos tika novērots, ka ar 25 mol% TEOA piedevu atkrāsošanās ātrums pieauga 7,42 reizes, koloīdam atkrāsojoties 330 minūtēs. Turklāt šajā gadījumā atkrāsošanās notika bez sākotnējās gaisa barbotēšanas pilnīgi bezskābekļa apstākļos.



3.16. att. T/T_0 grafiki caurlaidības izmaiņai UV apstarošanas un miera stāvokļa atkrāsošanās laikā Nb^{5+} dopētā (20 at%) TiO_2 koloīda paraugam ar dažādu TEOA saturu pie: A) 550 nm; B) 1000 nm; C) maksimālais aptumšošanās ātrums; D) vidējais aptumšošanās ātrums Nb^{5+} dopētā TiO_2 koloīdam ar dažādu TEOA saturu; E) maksimālais atkrāsošanās ātrums pie 550 nm un 1000 nm; F) vidējais atkrāsošanās ātrums pie 550 nm un 1000 nm.

Kā minēts iepriekš, ievērojamais aptumšošanās ātruma pieaugums Nb^{5+} dopēto TiO_2 nanodaļiņu koloīdiem, salīdzinot ar nedopēto TiO_2 nanodaļiņu koloīdiem, rodas no defektu kompleksa $\text{Nb}^{4+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ti}^{4+}$. To apliecina EPR spektroskopijas rezultāti Nb^{5+} dopētu TiO_2 nanodaļiņu koloīdam ar 20 at% Nb^{5+} (3.17. att.). Pirms UV apstarošanas šim paraugam bija novērojami tie paši signāli, kas bija nedopēto TiO_2 nanodaļiņu koloīdiem. Pēc UV apstarošanas bija redzamas atšķirības. Pirmkārt, nav redzams iepriekš novērotais Ti^{3+} signāls. Otrkārt, ir

konstatēts jauns EPR signāls pie g -vērtības 1,977 ar $\Delta H = 4$ G, kura intensitāte pieauga, paraugu turpinot apstarot ar UV gaismu. Pēc literatūras datiem šis signāls liecina par Nb^{4+} defektu kompleksā $\text{Nb}^{4+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ti}^{4+}$.⁵² Lai gan Nb^{4+} signāls EPR spektros ir novērojams tikai temperatūrās līdz 77K, šis signāls bija novērojams istabas temperatūrā defektu kompleksa dēļ. Šie rezultāti parāda, ka Nb^{5+} dopētie TiO_2 paraugi satur cita veida defektus, salīdzinot ar nedopētā TiO_2 . Pēc defektu koncentrācijas aprēķiniem redzams, ka arī piesātinājums tiek sasniegts ātrāk – jau pēc 30 min. Šis novērojums arī ir saskaņā ar UV-vis spektroskopijas rezultātiem.

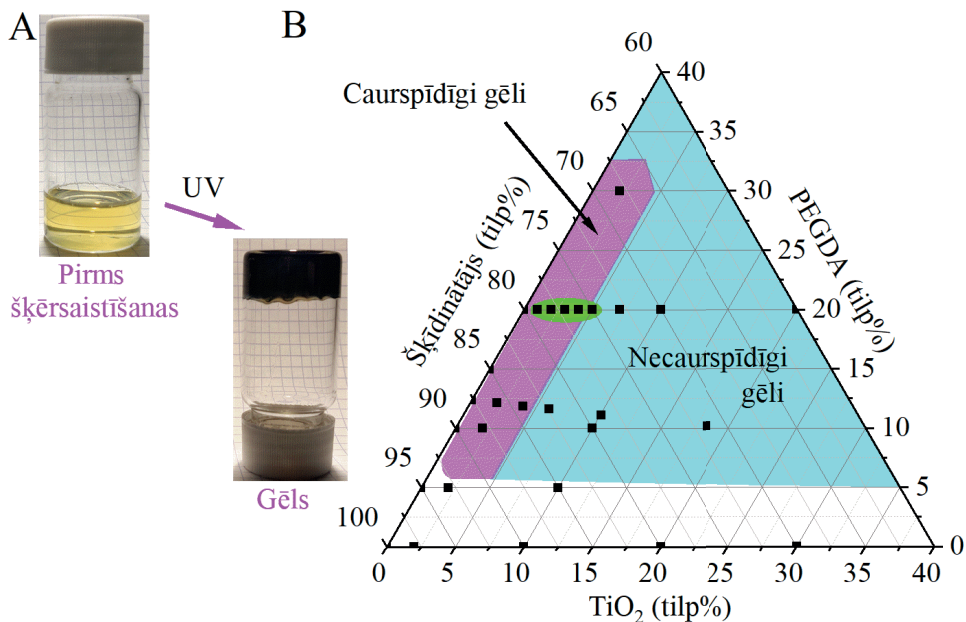


3.17. att. A) EPR spektrs 20 at% Nb^{5+} dopētām TiO_2 nanodaļiņu koloīdam pirms un pēc UV apstarošanas; B) defekta koncentrācijas izmaiņa apstarošanas laikā.

3.5. Fotohromi titāna dioksīda polimēra gēli

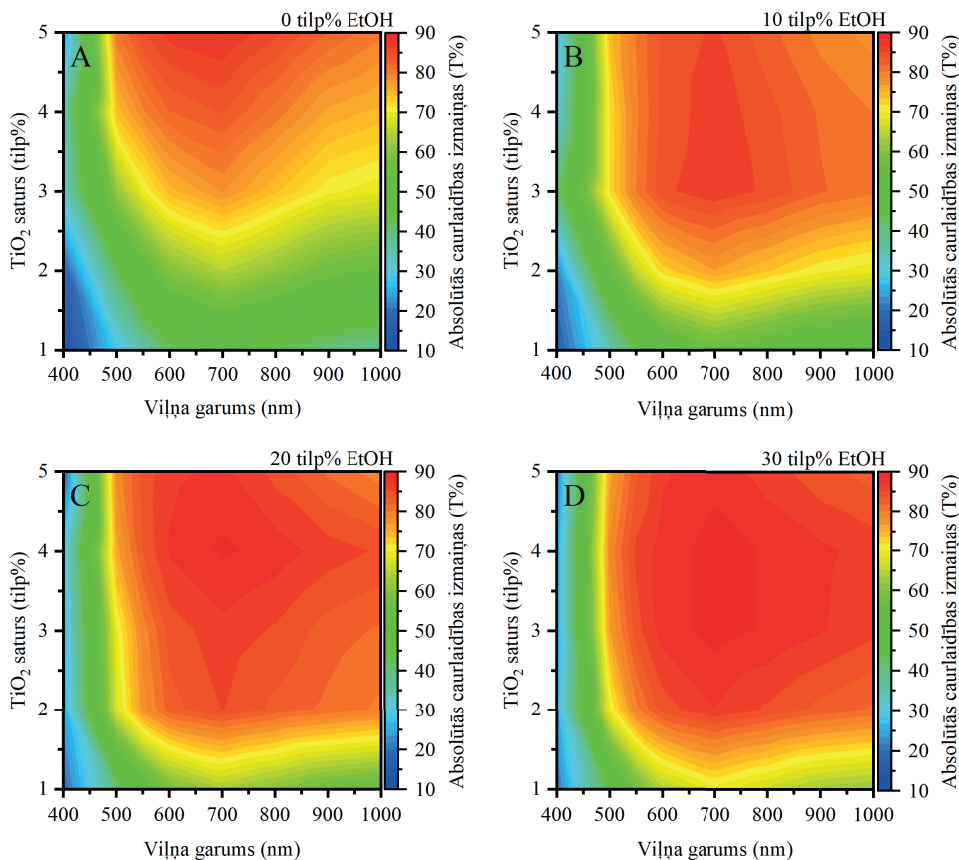
TiO_2 nanodaļiņu koloīdus ir iespējams potenciāli izmantot fotohromiem lietojumiem. Diemžēl reāliem lietojumiem koloīdi nav īpaši piemēroti, jo iztvaikošanas dēļ slēgtās sistēmās tie var radīt spiediena palielināšanos, kas var sabojāt sistēmu. Savukārt plānajām kārtiņām ir daudz mazāka absorbcijas, un, lai sasniegtu gaismas caurlaidības izmaiņu, kas būtu salīdzināma ar koloīdiem, nepieciešama vismaz 8 μm bieza kārtiņa. Tik biezu kārtiņu iegūšana ir apgrūtināta, un šajās kārtiņās tikai virsējais slānis būtu kontaktā ar caurumu ķērājiem, papildus samazinot fotohromisma efektivitāti. Zelta vidusceļš starp šiem abiem variantiem (plānās kārtiņas un koloīdi) būtu gēli, kas ļautu apvienot plāno kārtiņu stabilitāti ar koloīdu augsto absorbcijas spēju, samazinot šķīdinātāja iztvaikošanas radītās sekas un ļaujot caurumu ķeršanai notikt visā gēla tilpumā. Šajā darbā aprakstītie gēli ir caurspīdīgi neapstarotā stāvoklī, bet aptumšotajā stāvoklī tiem piemīt ļoti zema gaismas caurlaidība ar veiktspēju, kas ir salīdzināma ar koloīdiem. Gēli tika veidoti šķērssaistot PEGDA molekulas ar TiO_2 nanodaļiņu palīdzību (3.18. att. A). TiO_2 kalpoja kā ar gaismu ierosināts šķērssaistītājs, kas ļāva polimerizēt PEGDA molekulas, izmantojot to galos esošajām vinilfunkcionālās grupāsm. Lai gēls būtu stabils, bija nepieciešams DMF. Tika apskatīts liels skaits kompozīta sastāvu un izveidota aptuvena sastāva trīsstūra diagramma (3.18. att. B). Tika novērots, ka gēla iegūšanai nepieciešams, lai sastāvā ir vismaz 5 tilp% PEGDA. Izņēmums ir pie ļoti augstas TiO_2 nanodaļiņu koncentrācijas (virs 17 tilp%), pie kurām bija iespējams iegūt gēlu arī bez PEGDA izmantošanas. Diemžēl šiem augstas

koncentrācijas gēliem fotohromais efekts ir maz izteikts, jo DMF nav labs caurumu ķērājs. Papildus tika apskatīta arī EtOH ietekme uz šī fotohromā gēla veiktspēju.



3.18. att. A) TiO₂ / PEGDA gēla kompozīcijas fotogrāfijas (3 tilp% TiO₂ un 20 tilp% EtOH) pirms un pēc UV apstarošanas; B) trīsstūra diagramma, atainojot sastāvu apgabalu, kurā iespējams iegūt caurspīdīgu gēlu. Zaļais aplis norāda sastāvu apgabalu, kas tika pētīts padziļinātāk.

Caurlaidības izmaiņa starp neaptumšoto un aptumšoto stāvokli bija atkarīga no TiO₂ un EtOH koncentrācijas. Vislielākā atšķirība starp paraugiem ar dažādu TiO₂ saturu to aptumšošanās efektivitātē tika novērota paraugos bez EtOH. Šiem paraugiem gaismas caurlaidības izmaiņas (pie 700 nm) svārstījās no 11,2 % paraugam ar 1 tilp% TiO₂ līdz 89,8 % paraugam ar 5 tilp% TiO₂ (3.19. att. A). Pie maziem TiO₂ saturiem (1–3 tilp%) caurlaidības izmaiņu pieaugums bija lineārs, pie lielākiem TiO₂ saturiem (4–5 tilp%) caurlaidības izmaiņu pieaugums pakāpeniski samazinājās. Tas ir skaidrojams ar absorbcijas un caurlaidības nelineāro sakarību, kad pie augstas absorbcijas lielas izmaiņas absorbcijā tikai nedaudz izmaina caurlaidību. Vēl viens skaidrojums ir piesātinājuma izveidošanās, kas arī ir iemesls, kāpēc Lambēra likums ir attiecināms tikai uz mazām koncentrācijām. Kad kompozīta sastāvā daļa DMF tika aizstāta ar EtOH, tika novērota caurlaidības izmaiņu palielināšanās visā aplūkotajā viļņa garumu diapazonā (3.19. att. B–D). Šis pieaugums ir skaidrojams ar labo etanola caurumu ķērāja veiktspēju, kā tas bija parādīts iepriekš. Tas savukārt ļāva ķert lielāku daudzumu caurumu, palielinot fotoaptumšošanās efektivitāti. Etanola pievienošana daudz labāku rezultātu uzrādīja paraugos ar mazāku TiO₂ saturu, salīdzinot ar augstāku TiO₂ saturu. EtOH pievienošana (30 tilp%) ļāva paraugiem ar mazu TiO₂ saturu sasniegt vismaz 80 % caurlaidības izmaiņu.

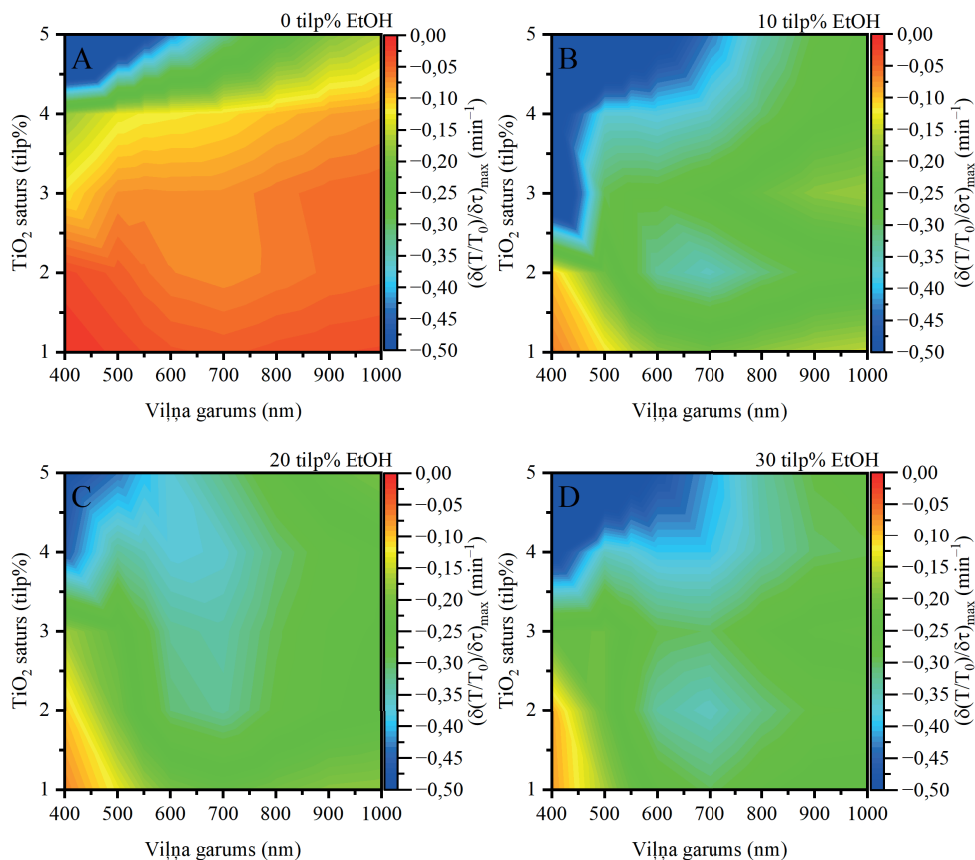


3.19. att. Absolūtās caurlaidības izmaiņas paraugiem ar dažādu TiO₂ saturu pie dažādiem viļņa garumiem ar EtOH saturu: A) 0 tilp%; B) 10 tilp%; C) 20 tilp%; D) 30 tilp%.

Caurleidības izmaiņas pieaugums liecina par metastabilu kompozīta sistēmu, jo paraugs nepārtraukti lēni atkrāsojās. Savukārt etanola piedevas, fotoaptumšošanās un atkrāsošanās sasniedz līdzsvaru pie zemākas absorbcijas. Etanols šajā sistēmā pildīja katalizatora lomu, nobīdot līdzsvaru augstākas absorbcijas virzienā. Par to liecina arī aptumšošanās ātruma izmaiņas. Bez etanola piedevas (3.20. att. A) paraugi nokrāsojās lēni, un bija nepieciešamas 120 min, lai sasniegtu piesātinājumu. Aptumšošanās ātrums mainījās no $-1,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ paraugam ar 1 tilp% pie 400 nm līdz $-0,93 \text{ min}^{-1}$ paraugam ar 5 tilp% TiO₂ pie 400 nm. Ātrākā aptumšošanās tika novērota paraugam ar 5 tilp% TiO₂. Tas skaidrojams ar augsto TiO₂ saturu. Vēl viens lielā aptumšošanās ātruma iemesls bija tas, ka gēls sāka izkļiedēt gaismu nanodaļiņu aglomerēšanās dēļ. Par to liecina arī tas, ka aptumšošanās ātrums bija lielāks pie īsākiem viļņa garumiem nekā pie lielākiem, jo pēc izkļiedes teorijas nanodaļiņu aglomerāti vairāk izkļiedēs īsāka viļņa garuma gaismu.

Pēc etanola pievienošanas paraugi aptumšojās daudz ātrāk. Tiem bija nepieciešams vairs tikai 30 min, lai sasniegtu piesātinājumu, salīdzinot ar 120 min, kas bija nepieciešamas paraugiem bez etanola. Vidējais aptumšošanās ātruma pieaugums paraugiem ar mazu TiO₂ saturu (1–2 tilp%) bija 362 % neatkarīgi no viļņa garuma, kad etanola saturs bija 10 tilp% (3.20. att. B). Paraugiem ar lielāku TiO₂ saturu (3–4 tilp%) bija novērojams nedaudz mazāks

pieaugums (vidēji 248 %). Savukārt paraugam ar augstāko aplūkoto TiO₂ saturu (5 tilp%) aptumšošanās ātruma pieaugums bija salīdzinoši neliels – vidēji tikai 29 %. Šī parauga mazais pieaugums skaidrojams ar jau tā augsto aptumšošanās ātrumu un to, ka šim paraugam aptumšošanās ātrumu galvenokārt ietekmēja aglomerācijas radītā izkliede. Palielinot etanola saturu līdz 20 tilp%, vairs netika novērots tik liels pieaugums – vairs vidēji tikai 6 % (3.20. att. C). Palielinot etanola saturu līdz 30 tilp%, tika novērots vēl papildu aptumšošanās ātruma pieaugums – vidēji 10 %. Paraugiem ar zemu TiO₂ saturu (1–2 tilp%) pieaugums vēl joprojām bija visizteiktākais, sasniedzot 29 %, bet augstāka TiO₂ satura paraugiem pieaugums bija tikai 2 %. Rezultātā etanola pievienošana gēlam palielināja aptumšošanās ātrumu paraugiem ar zemu TiO₂ saturu no $-7,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ līdz $-5,2 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, kas ir 465 % pieaugums. Ieguvuma sarukums, ko sniedza etanola satura palielināšana, ir skaidrojams ar to, ka jau pie mazākā etanola satura etanola caurumu ķeršana ir gandrīz sasniegusi piesātinājumu.



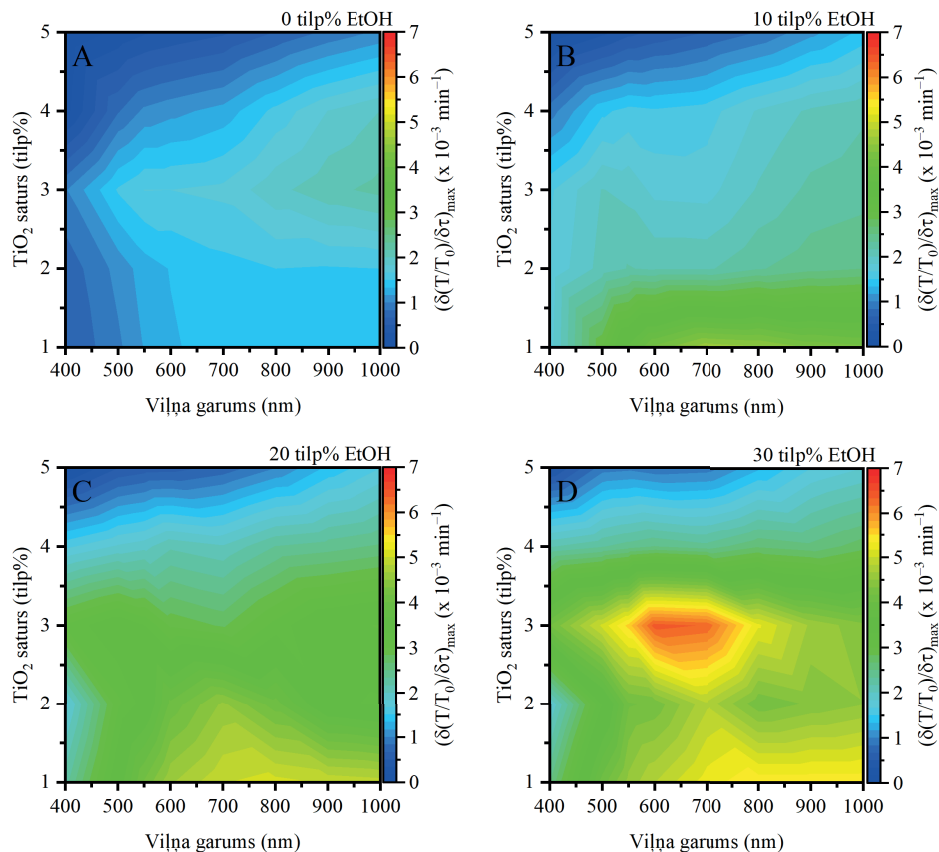
3.20. att. Fotoaptumšošanās ātrums paraugiem ar dažādu TiO₂ saturu pie dažādiem viļņa garumiem ar EtOH saturu: A) 0 tilp%; B) 10 tilp%; C) 20 tilp%; D) 30 tilp%.

Paraugi atkrāsojās, kad tika izslēgta UV gaisma. Atkrāsošanās ātrums bija daudz lēnāks, sasniedzot vērtības starp $2,4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ un $2,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, visātrāko atkrāsošanos novērojot paraugam ar TiO₂ saturu 3 tilp% IS apgabalā (3.21. att. A). Paraugiem ar lielāku TiO₂ saturu atkrāsošanās noritēja lēnāk, jo bija nepieciešams tikt galā ar lielāku skaitu fotoakumulēto

elektronu un defektu. Iemesls, kāpēc atkrāsošanās varēja notikt, varētu tikt skaidrots ar fotoreducēšanos. Tas ir pretējs process fotooksidācijai un var tikt novērots sistēmās, kurās ir liels skaits uzkrātu elektronu. Šādi būtu iespējams reducēt fotooksidācijas laikā izveidotos organiskos savienojumus.

Kad kompozītam tika pievienots 10 tilp% etanola, atkrāsošanās ātrums pieauga vidēji par 90 % (3.21. att. B). Līdzīgi kā iepriekš, arī šeit paraugiem ar mazāku TiO₂ saturu (1–2 tilp%) bija novērojams lielāks atkrāsošanās ātruma pieaugums (139 %). Paraugam ar mazāko TiO₂ saturu (1 tilp%) šis pieaugums vidēji bija 204 %. Tā rezultātā atkrāsošanās ātrums pieauga no $1,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ uz $3,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pie 550 nm un no $1,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ uz $4,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pie 1000 nm. Pārējiem paraugiem vidējais atkrāsošanās ātruma pieaugums bija tikai 62 %. Kad etanola saturs tika palielināts līdz 20 tilp% (3.21. att. C), tika novērots atkrāsošanās ātruma pieaugums par papildu 43 % ar daudz vienmērīgāku sadalījumu starp paraugiem. Lielākais atkrāsošanās ātrums tika novērots paraugiem ar zemu TiO₂ saturu (1–2 tilp%), un tas bija $4,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pie 550 nm un $4,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pie 1000 nm paraugam ar 1 tilp% TiO₂ un $3,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pie 550 nm un $3,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pie 1000 nm paraugam ar 2 tilp% TiO₂. Tālāka etanola satura palielināšana līdz 30 tilp% izraisīja atkrāsošanās ātruma palielināšanos par papildu 33 %. Ātrākā atkrāsošanās tika novērota paraugiem ar TiO₂ saturu 2 tilp% un 3 tilp%, paraugam ar 3 tilp% TiO₂ uzrādot atkrāsošanās ātrumu $5,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pie 550 nm un $4,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pie 1000 nm.

Atjaunošanās ātruma palielināšanās ar palielinātu etanola saturu ir skaidrojama ar oksidācijas produktiem. Kad etanols ir gēla sastāvā, pēc caurumu ķeršanas jeb fotooksidācijas produkti, kas veidojas, ir acetaldehīds vai etiķskābe. Savukārt fotodopētās TiO₂ nanodaļiņas, kas ir ar uzkrātiem elektroniem, var reducēt acetaldehīdu atpakaļ par etanolu. Acetaldehīds reducējas vieglāk par citiem oksidācijas produktiem (acetilacetona, PEGDA vai DMF). Šīs molekulas fotooksidācijas reakcijas laikā var sašķelt savas intramolekulārās saites, padarot reakcijas neatgriezeniskas. Piemēram, acetilacetons var *Baeyer-Villiger* oksidācijas ceļā oksidēties par etiķskābi un skudrskābi.⁵³ PEGDA molekulai ir vairākas pozīcijas, kurās šī molekula var tikt oksidēta un sašķelta: gan karboksi fragmentos molekulas galos, gan arī etilēnglikola fragmentos, kas veido molekulas mugurkaulu.⁵⁴ DMF var tikt oksidēts, ja reakcijā arī piedalās hidroksilgrupa, kas var arī nākt no TiO₂ virsmas.⁵⁵ Šīs oksidācijas reakcijas rezultātā tiek šķelta C-N saite, kā rezultātā DMF tiek demetilēts. Acetaldehīds savukārt var tikt fotoreducēts par etanolu, tam pildot elektronu ķērāja lomu.⁵⁶⁻⁵⁸

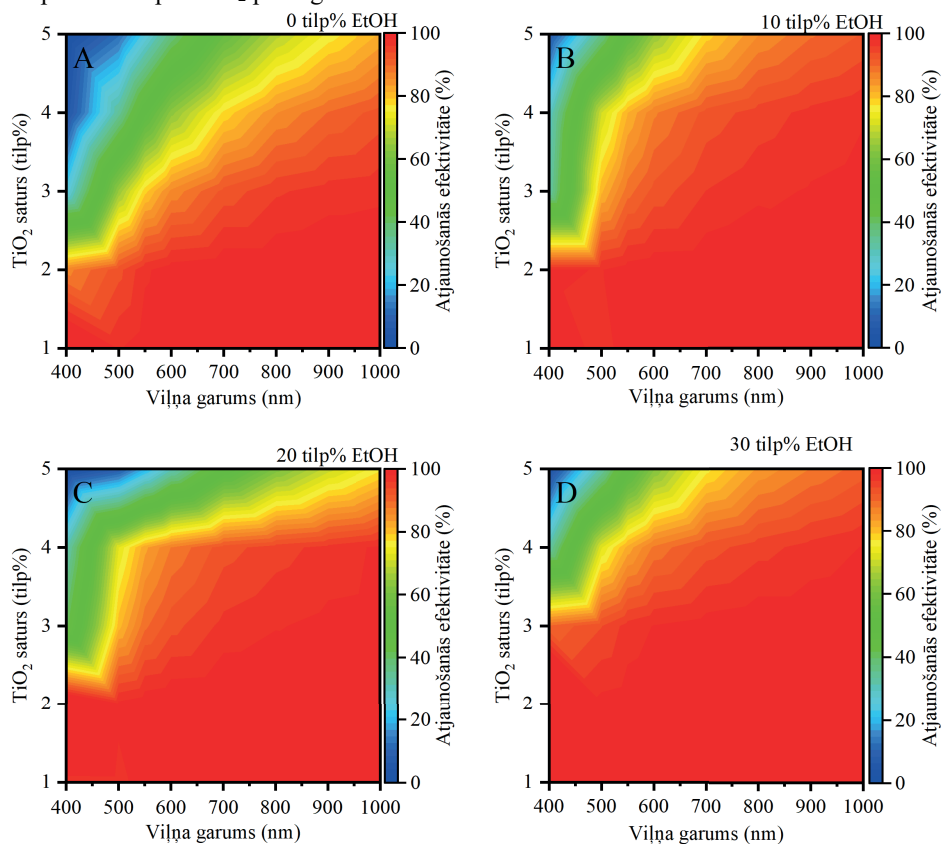


3.21. att. Atrkārošanās ātrums paraugiem ar dažādu TiO_2 saturu pie dažādiem viļņa garumiem ar EtOH saturu: A) 0 tilp%; B) 10 tilp%; C) 20 tilp%; D) 30 tilp%.

Bez etanola (3.22. att. A) visi paraugi ar TiO_2 saturu virs 1 tilp% neatkrāsojās pilnībā. Tas bija īpaši izteikti pie īsākiem viļņa garumiem. Paraugam ar TiO_2 saturu 2 tilp% atjaunošanās efektivitāte palielinājās no 86,6 % pie 400 nm līdz 99,2 % pie 600 nm un pie lielākiem viļņa garumiem bija konstanta. Paraugam ar TiO_2 saturu 3 tilp% atjaunošanās efektivitāte bija vairs tikai 24,2 % pie 400 nm, kas pakāpeniski palielinājās līdz 97 % pie 1000 nm. Paraugam ar TiO_2 saturu 4 tilp% maksimālā atjaunošanās efektivitāte (pie 1000 nm) bija 92,5 %, un 5 tilp% paraugam tā nokritās līdz 81,5 %. Iemesls šai ierobežotajai atjaunošanās spējai ir tas, ka bez noteikta caurumu ķērāja TiO_2 fotodopēšanas laikā sāk graut pašu gēlu, kas rada gaismas izkliedes. Par to liecina arī atjaunošanās efektivitātes pieaugums, palielinoties viļņa garumam.

Pēc 10 tilp% etanola pievienošanas (3.22. att. B) tika novērots uzlabojums atjaunošanās efektivitātē visiem paraugiem. Paraugam ar 2 tilp% TiO_2 ar šādu etanola piedevu daudzumu atjaunojās pilnībā (ar efektivitāti starp 97,2 % un 100 %). Augstāka TiO_2 satura paraugiem novērots atjaunošanās efektivitātes pieaugums par 9 % IS apgabalā (700–1100 nm) un vidēji par 20 % redzamās gaismas apgabalā (400–600 nm). Vislielākais ieguvums bija paraugam ar 4 tilp% TiO_2 . Šim paraugam atjaunošanās efektivitāte palielinājās par 30 % pie 550 nm. Šis vērā ņemamais pieaugums atjaunošanās efektivitātē ir saistīts ar noteikta caurumu ķērāja (etanola) ieviešanu sistēmā, kas pasargāja no fotooksidācijas pārejās gēla sastāvdaļas, ļaujot

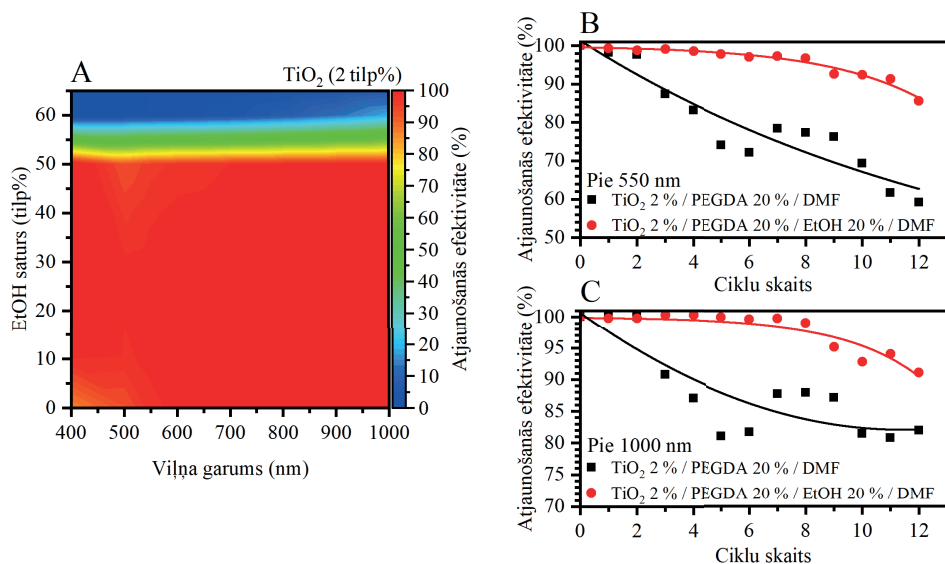
saglabāt augstu optisko caurlaidību. Etanola saturs palielināšana līdz 20 tilp% (3.22. att. C) nedeva vērā ņemamus uzlabojumus. Efektivitāte palielinājās par ~ 1 % visiem paraugiem ar viziteiktāko palielinājumu paraugam ar 3 tilp% TiO₂ (pie 400 nm atjaunošanās efektivitāte pieauga no 31,8 % līdz 40,6 %). Tālāka etanola saturs palielināšana līdz 30 tilp% (3.22. att. D) palielināja 3 tilp% TiO₂ parauga atjaunošanās efektivitāti par 49,3 % pie 400 nm un 7,7 % pie 550 nm. Rezultātā šī parauga atkrāsošanās efektivitāte ir 89,9 % pie 400 nm un pilnīga atkrāsošanās (98+) 600–1100 nm viļņa garumu diapazonā. Paraugiem ar augstāku TiO₂ saturu tika novērots vispārīgs pieaugums (salīdzinot ar paraugiem bez etanola) attiecīgi par 30,4 % un 18,6 % pie 400–600 nm un attiecīgi 9,3 % un 14,4 % IS viļņa garumu diapazonā 4 tilp% un 5 tilp% TiO₂ paraugiem.



3.22. att. Atjaunošanās efektivitāte (%) paraugiem ar dažādu TiO₂ saturu pie dažādiem viļņa garumiem ar EtOH saturu: A) 0 tilp%; B) 10 tilp%; C) 20 tilp%; D) 30 tilp%.

Novērojot, ka pieaugot etanola saturam gēlā tā fotohromās īpašības uzlabojas un ka pat ar 30 tilp% ar etanolu paraugi ar augstu TiO₂ saturu (> 3 tilp%) neatkrāsojās pilnībā, loģiski būtu pieņemt, ka papildus būtu jāpalielina etanola saturs. Diemžēl gēla izveidošanā izmantojamais etanola saturs nav neierobežots. Apskatot lielāku etanola daudzumu paraugam ar 2 tilp% TiO₂ (3.23. att. A), tika noskaidrots, ka etanola saturs augšējā robeža ir starp 40–50 tilp%. Jau pie 40 tilp% ar etanolu tika novērots neliels atjaunošanās efektivitātes kritums visa viļņa garumu diapazonā. Paraugam ar 50 tilp% ar etanolu efektivitāte samazinājās par papildu 2,8–6,8 %

redzamajā viļņa garumu diapazonā, nesamazinot atjaunošanās efektivitāti IS viļņa garumu diapazonā. Virs 50 tilp% (60 tilp%) atjaunošanās efektivitāte nokritās līdz tikai 5,9 % un 1,4 % redzamajā gaismā. Tas nozīmē, ka gēls vairs nebija stabils, liecinot par to, ka DMF ir nepieciešams, lai stabilizētu sistēmu un saglabātu gaismas caurlaidību. Tika arī noteikts, ka, lai gēls saglabātu caurspīdīgumu, minimālā DMF nanodaļiņu attiecība ir 10 : 1.



3.23. att. A) Atjaunošanās efektivitāte paraugam ar 2 tilp% TiO₂ un dažādu etanola saturu pie dažādiem viļņa garumiem; B) atjaunošanās efektivitāte pēc UV apstarošanas/atkrāsošanās cikliem pie 550 nm paraugam ar uz bez etanola; C) atjaunošanās efektivitāte pēc UV apstarošanas/atkrāsošanās cikliem pie 1000 nm paraugam ar uz bez etanola.

Visbeidzot tika apskatīta fotohromo gēlu ciklēšanās stabilitāte. Stabilitāte tika apskatīta 12 aptumšošanās-atkrāsošanās ciklos. Salīdzinot paraugus ar 2 tilp% TiO₂ (ar 20 tilp% etanola un bez etanola), ciklēšanās stabilitāte bija augstāka IS viļņa garuma diapazonā, salīdzinot ar redzamo gaismu. Redzamajā gaismā (3.23. att. B) atjaunošanās efektivitāte pakāpeniski samazinājās paraugam ar etanolu no 99 % pirmajā ciklā līdz 92 % pēc 10. cikla. Salīdzinājumam: bez etanola parauga atjaunošanās efektivitāte samazinājās no 98 % pirmajā ciklā līdz 69 % 10. ciklā. Tas nozīmē, ka atjaunošanās efektivitāte nokritās par 7 % paraugam ar etanolu un 29 % paraugam bez etanola. IS apgabalā (3.23. att. C) paraugu atkrāsošanās efektivitāte paraugam ar etanolu nokritās no 100 % pirmajā ciklā līdz 93 % 10. ciklā. Bez etanola parauga efektivitāte nokritās par 18 % 10 ciklu laikā no 100 % pirmajā cikla līdz 82 % 10. ciklā. Atšķirība starp atkrāsošanās efektivitāti redzamajā diapazonā un IS diapazonā ir skaidrojama ar nanodaļiņu aglomerēšanos un šo nanodaļiņu gaismas izkliedi pēc *Mie* teorijas.^{59, 60} Vēl viens skaidrojums ir tas, ka Ti³⁺ un skābekļa vakances, salīdzinot ar fotoakumulētiem elektroniem, lēnāk pārvietojas TiO₂ nanodaļiņās. Savukārt paraugam ar 20 tilp% ar etanolu atjaunošanās efektivitāte gan redzamajā, gan IS diapazonā sākotnēji saglabājās nemainīga un sāka kristies tikai pēc astotā cikla (91 % pirmajā ciklā un 88 % astotajā ciklā pie 550 nm un 90 % pirmajā ciklā un 89 % astotajā ciklā pie 1000 nm). Savukārt paraugam bez etanola atjaunošanās efektivitāte sāka kristies jau pēc trešā cikla (91 % pirmajā

ciklā, 90 % trešajā un 70 % astotajā ciklā pie 550 nm un 90 % pirmajā un trešajā ciklā un 79 % astotajā ciklā pie 1000 nm). Tas parāda, ka etanola pievienošanai bija visaptveroši pozitīva ietekme uz gēla fotohromajām īpašībām, kā arī uz gēla stabilitāti. Etanola klātbūtne pasargā pārējās sastāvdaļas (DMF un PEGDA) no TiO₂ fotooksidācijas, un tā oksidācijas produkti var potenciāli fotoreducēties un fotodopēties TiO₂, uzlabojot atjaunošanos.

3.6. Secinājumi

1. Titāna dioksīdam tika novērots fotohromais efekts dažādos caurumu ķērājos. Salīdzinot primāros un sekundāros spirtus, noskaidrots, ka augstākā fotohromā aktivitāte ir novērojama etanolā un citos primāros spirtos. Augstā fotohromā aktivitāte etanolā ir skaidrojama ar nestabilajiem etanola oksidācijas produktiem, kas ļauj strauji adsorbēties uz nanodaļiņu virsmas, saķert caurumu un desorbēties no nanodaļiņu virsmas.
2. Etanolamīnu pievienošana nanodaļiņu koloīdiem paātrināja atkrāsošanos, vienlaikus arī palēninot aptumšošanos. Tas saistīts ar etanolamīnu fotooksidācijas produktiem, kas satur nitro grupas un ir elektronu akceptori. Tas ļauj šiem produktiem saistīt elektronus.
3. Izmaiņa lādiņnesēju koncentrācijā plānām kārtiņām var tikt izmērīta, nosakot elektriskās pretestības izmaiņas kārtiņām, kas ir pārāk plānas, lai to fotohromās īpašības noteiktu spektroskopiski. Izmaiņas pretestībā tika konstatētas, kad plānā kārtiņa tika pakļauta caurumu ķērāju tvaikiem analogi to daļiņu suspensijām caurumu ķērājos un var tikt izmantota arī šo vielu tvaiku detektēšanai.
4. Elektronu akumulēšanas var tikt izmantota elektrības uzkrāšanai fotoelektriskās šūnās. Šāda šūna var tikt uzlādēta 5 min un spēj ģenerēt $0,0203 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Šādas šūnas var izmantot ne tikai gaismas modulācijai, bet arī mazas jaudas sensoru darbināšanai.
5. Titāna dioksīda nanodaļiņas tika veiksmīgi dopētas ar niobija katjoniem, pēc sintēzes veicot nanodaļiņu solvotermālo apstrādi. Tas ļāva iegūt dopētas titāna dioksīda nanodaļiņas ar augstu dopēšanas efektivitāti (99–100 %), ļaujot aizstāt līdz pat 20 at% titāna ar niobiju. Netika konstatētas sekundārās fāzes. Niobija dopēšana anatāza kristāliskajā režģī radīja elementāršūnas parametru palielināšanos, pateicoties lielāka katjona (Nb^{5+}) ievietošanai anatāze kristālrežģī, aizvietojojot Ti^{4+} katjonus. Tas arī izraisīja optiskās aizliegtās zonas samazināšanos, pateicoties akceptora līmeņu izveidošanai nedaudz zem vadāmības zonas minimuma.
6. Nb^{5+} ievietošana titāna dioksīda režģī radīja vārienīgu fotohromo īpašību uzlabošanu. Nb^{5+} defekti paātrina fotokrāsošanos, pie 20 at% satura ļaujot pilnībā nokrāsoties nanodaļiņu koloīdam vienas minūtes laikā. Tādos pašos apstākļos nedopētu nanodaļiņu koloīds nokrāsojās 20 minūšu laikā. Ņemot vērā Nb^{5+} slazdu dabu, ievērojami tika paildzināts atkrāsošanās laiks. Ar 20 at% Nb^{5+} koloīds atkrāsojās divu dienu laikā, savukārt nedopēto nanodaļiņu koloīds atkrāsojās 30 minūšu laikā. Nb^{5+} dopētajās nanodaļiņās galvenie defekti bija Nb^{4+} - V_O - Ti^{4+} un netika veidots Ti^{3+} . Nedopēto nanodaļiņu gadījumā galvenie defekti ir Ti^{3+} .
7. Nedopētās nanodaļiņas tika veiksmīgi integrētas fotohromos gēlos, kas tika izveidoti no polietilēnglikola diakrilāta un *N,N*-dimetilformamīda. Gēlu caurspīdīgums tika saglabāts *N,N*-dimetilformamīda stabilizējošo īpašību dēļ. Lai iegūtu caurspīdīgu gēlu, titāna dioksīda nanodaļiņu saturs nevar pārsniegt 4 tilpuma%. Lai iegūtu gēlu, nepieciešamais polietilēnglikola diakrilāta saturs ir vismaz 10 tilpuma%.
8. Daļēji aizstājot *N,N*-dimetilformamīdu ar etanolu, bija iespējams ievērojami paātrināt gan fotokrāsošanās, gan atkrāsošanās ātrumu. Etanola pievienošana uzlaboja arī šo gēlu stabilitāti, etanolam kļūstot par galveno caurumu ķērāju, tādējādi pasargājot pārējās gēla sastāvdaļas no oksidācijas. Tas ļāva gēlam saglabāt tā caurspīdīgumu neaptumšotā stāvoklī astoņus nokrāsošanās/atkrāsošanās ciklus bez redzamas degradācijas.

IZMANTOTĀ LITERĀTŪRA

1. D. T. Gillaspie, R. C. Tenent and A. C. Dillon, Metal-oxide films for electrochromic applications: Present technology and future directions, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 9585–9592.
2. Y. Badour, V. Jubera, I. Andron, C. Frayret and M. Gaudon, Photochromism in inorganic crystallised compounds, *Optical Materials: X*, 2021, **12**, 100110.
3. Z. Gao, L. Liu, Z. Tian, Z. Feng, B. Jiang and W. Wang, Fast-Response Flexible Photochromic Gels for Self-Erasing Rewritable Media and Colorimetric Oxygen Indicator Applications, *ACS Applied Materials and Interfaces*, DOI:10.1016/j.jbiomech.2005.02.020.
4. V. A. Barachevsky, Negative photochromism in organic systems, *Review Journal of Chemistry*, 2017, **7**, 334–371.
5. P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa and S. Zinya, in *Titanium Dioxide – Material for a Sustainable Environment*, InTech, 2018.
6. T. Hachisu, K. Shi, T. Yokoshima, A. Sugiyama, S. Kuroiwa, T. Osaka, N. Nakajima and M. Yoshino, Preparation of anatase phase titanium dioxide film by non-aqueous electrodeposition, *Electrochemistry Communications*, 2016, **65**, 5–8.
7. T. Cottineau, L. Brohan, M. Pregelj, P. Cevc, M. Richard-Plouet and D. Arçon, Evidence of interfacial charge transfer upon UV-light irradiation in novel titanium oxide gel, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 2602–2610.
8. P. Szymanski and M. A. El-Sayed, Some recent developments in photoelectrochemical water splitting using nanostructured TiO₂: a short review, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2012, **131**, 1202.
9. H. Dürr, in *Photochromism*, Elsevier, 2003, pp. 1–14.
10. V. Likodimos, C. Han, M. Pelaez, A. G. Kontos, G. Liu, D. Zhu, S. Liao, A. A. de la Cruz, K. O’Shea, P. S. M. Dunlop, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou and P. Falaras, Anion-Doped TiO₂ Nanocatalysts for Water Purification under Visible Light, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**, 13957–13964.
11. U. Joost, A. Šutka, M. Oja, K. Smits, N. Döbelin, A. Loot, M. Järvekülg, M. Hirsimäki, M. Valden and E. Nömmiste, Reversible Photodoping of TiO₂ Nanoparticles for Photochromic Applications, *Chemistry of Materials*, 2018, **30**, 8968–8974.
12. D. K. Diop, L. Simonot, J. Martínez-García, M. Hébert, Y. Lefkir, G. Abadias, P. Guérin, D. Babonneau and N. Destouches, Spectral and Color Changes of Ag/TiO₂ Photochromic Films Deposited on Diffusing Paper and Transparent Flexible Plastic Substrates, *Applied Spectroscopy*, 2017, **71**, 1271–1279.
13. J. J. Carey and K. P. McKenna, Screening Doping Strategies to Mitigate Electron Trapping at Anatase TiO₂ Surfaces, *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**, 22358–22367.
14. U. Joost, A. Šutka, M. Oja, K. Smits, N. Döbelin, A. Loot, M. Järvekülg, M. Hirsimäki, M. Valden and E. Nömmiste, Reversible Photodoping of TiO₂ Nanoparticles for Photochromic Applications, *Chemistry of Materials*, 2018, **30**, 8968–8974.

15. F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin and C. Silva, Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 10715–10722.
16. H. Zhang, R. Shi, A. Xie, J. Li, L. Chen, P. Chen, S. Li, F. Huang and Y. Shen, Novel TiO₂/PEGDA hybrid hydrogel prepared in situ on tumor cells for effective photodynamic therapy, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, **5**, 12317–12322.
17. C. di Valentin and D. Fittipaldi, Hole scavenging by organic adsorbates on the TiO₂ surface: A DFT model study, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**, 1901–1906.
18. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov and E. Pelizzetti, Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO₂ Colloidal Sols, *Journal of Physical Chemistry*, 1995, **99**, 16655–16661.
19. T. Tachikawa, Y. Takai, S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, Probing the surface adsorption and photocatalytic degradation of catechols on TiO₂ by solid-state NMR spectroscopy, *Langmuir*, 2006, **22**, 893–896.
20. I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara and K. Takeuchi, Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **161**, 205–212.
21. N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov, Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor?, *Journal of Physical Chemistry*, 1995, **99**, 16646–16654.
22. G. Liu, F. Li, D.-W. Wang, D.-M. Tang, C. Liu, X. Ma, G. Q. Lu and H.-M. Cheng, Electron field emission of a nitrogen-doped TiO₂ nanotube array, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 025606.
23. E. Scolan and C. Sanchez, Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles, *Chemistry of Materials*, 1998, **10**, 3217–3223.
24. A. S. Attar, M. S. Ghamsari, F. Hajiesmaeilbaigi and S. Mirdamadi, Modifier ligands effects on the synthesized TiO₂ nanocrystals, *Journal of Materials Science*, 2008, **43**, 1723–1729.
25. H. C. Choi, Y. M. Jung and S. bin Kim, Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vib Spectrosc*, 2005, **37**, 33–38.
26. W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin and Q. Chen, Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, **33**, 912–916.
27. T. Cottre, M. Fingerle, M. Kranz, T. Mayer, B. Kaiser and W. Jaegermann, Interaction of Water with Atomic Layer Deposited Titanium Dioxide on p-Si Photocathode: Modeling of Photoelectrochemical Interfaces in Ultrahigh Vacuum with Cryo-Photoelectron Spectroscopy, *Advanced Materials Interfaces*, DOI:10.1002/admi.202002257.
28. C. di Valentin and D. Fittipaldi, Hole scavenging by organic adsorbates on the TiO₂ surface: A DFT model study, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**, 1901–1906.
29. X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu, N. Zhang and Y.-J. Xu, Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications, *Nanoscale*, 2013, **5**, 3601.

30. J. Garcia-Amoros, U. Banin, M. Baroncini and Y. Ben-Shahar, *Photoactive Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*, Springer International Publishing, Cham, 2017.
31. P. Y. Bruice, *Organic chemistry*, Pearson Education, Santa Barbara, 8th editio., 2016.
32. Y. Suda, T. Morimoto and M. Nagao, Adsorption of Alcohols on Titanium Dioxide (Rutile) Surface, *Langmuir*, 1987, **3**, 99–104.
33. R. Battino, *Oxygen and ozone*, Pergamon Press, 1981, vol. 7.
34. A. Rahimi Niaraki, M. R. Saraee, F. Kazemi and B. Kaboudin, Chemoselective photocatalytic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by nitromethane on titanium dioxide under violet 400 nm LED light irradiation, *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2020, **18**, 2326–2330.
35. C. Han, M. Y. Qi, Z. R. Tang, J. Gong and Y. J. Xu, Gold nanorods-based hybrids with tailored structures for photoredox catalysis: fundamental science, materials design and applications, *Nano Today*, 2019, **27**, 48–72.
36. C. S. Enache, J. Schoonman and R. V. A. N. D. E. Krol, The Photoresponse of Iron- and Carbon-Doped TiO₂ (Anatase) Photoelectrodes, 2004, **2**, 177–182.
37. U. Joost, A. Šutka, M. Oja, K. Smits, N. Döbelin, A. Loot, M. Järvekülg, M. Hirsimäki, M. Valden and E. Nömmiste, Reversible Photodoping of TiO₂ Nanoparticles for Photochromic Applications, *Chemistry of Materials*, 2018, **30**, 8968–8974.
38. Y. Yan, M. Han, A. Konkin, T. Koppe, D. Wang, T. Andreu, G. Chen, U. Vetter, J. R. Morante and P. Schaaf, Slightly hydrogenated TiO₂ with enhanced photocatalytic performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 12708–12716.
39. Y. L. Chueh, C. H. Hsieh, M. T. Chang, L. J. Chou, C. S. Lao, J. H. Song, J. Y. Gan and Z. L. Wang, RuO₂ nanowires and RuO₂/TiO₂ core/shell nanowires: From synthesis to mechanical, optical, electrical, and photoconductive properties, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 143–149.
40. U. Joost, A. Šutka, M. Visnapuu, A. Tamm, M. Lembinen, M. Antsov, K. Utt, K. Smits, E. Nömmiste and V. Kisand, Colorimetric gas detection by the varying thickness of a thin film of ultrasmall PTSA-coated TiO₂ nanoparticles on a Si substrate, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2017, **8**, 229–236.
41. M. Knite, V. Teteris, A. Kiploka and J. Kaupuzs, Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials, *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2004, **110**, 142–149.
42. Y. Li, J. K. Cooper, W. Liu, C. M. Sutter-Fella, M. Amani, J. W. Beeman, A. Javey, J. W. Ager, Y. Liu, F. M. Toma and I. D. Sharp, Defective TiO₂ with high photoconductive gain for efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells, *Nature Communications*, 2016, **7**, 1–7.
43. K. Maier, A. Helwig, G. Müller, P. Hille and M. Eickhoff, Effect of water vapor and surface morphology on the low temperature response of metal oxide semiconductor gas sensors, *Materials*, 2015, **8**, 6570–6588.
44. G. Harrison, K. Katsiev, Y. Alsalik, G. Thornton and H. Idriss, Switch in photocatalytic reaction selectivity: The effect of oxygen partial pressure on carbon-carbon bond dissociation over hydroxylated TiO₂(1 1 0) surfaces, *Journal of Catalysis*, 2018, **363**, 117–127.

45. X. Wei, G. Zhu, J. Fang and J. Chen, Synthesis , Characterization , and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles.
46. H. Su, Y. T. Huang, Y. H. Chang, P. Zhai, N. Y. Hau, P. C. H. Cheung, W. T. Yeh, T. C. Wei and S. P. Feng, The Synthesis of Nb-doped TiO₂ Nanoparticles for Improved-Performance Dye Sensitized Solar Cells, *Electrochimica Acta*, 2015, **182**, 230–237.
47. J. Yang, X. Zhang, C. Wang, P. Sun, L. Wang, B. Xia and Y. Liu, Solar photocatalytic activities of porous Nb-doped TiO₂ microspheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Solid State Sciences*, 2012, **14**, 139–144.
48. S. Parthasarathy and V. Parthasarathi, A statistical study on the measurability of Bijvoet differences in crystals with type-I and type-II degree of centrosymmetry, *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32**, 768–771.
49. N. Yu, Y. Hu, X. Wang, G. Liu, Z. Wang, Z. Liu, Q. Tian, M. Zhu, X. Shi and Z. Chen, Dynamically tuning near-infrared-induced photothermal performances of TiO₂ nanocrystals by Nb doping for imaging-guided photothermal therapy of tumors, *Nanoscale*, 2017, **9**, 9148–9159.
50. L. de Trizio, R. Buonsanti, A. M. Schimpf, A. Llordes, D. R. Gamelin, R. Simonutti and D. J. Milliron, Nb-Doped Colloidal TiO₂ Nanocrystals with Tunable Infrared Absorption, *Chemistry of Materials*, 2013, **25**, 3383–3390.
51. C. J. Dahlman, A. Agrawal, C. M. Staller, J. Adair and D. J. Milliron, Anisotropic Origins of Localized Surface Plasmon Resonance in n-Type Anatase TiO₂ Nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 2019, **31**, 502–511.
52. T. R. N. Kutty and M. Avudaithai, Sacrificial water photocleavage using Nb-doped TiO₂ fine particles under band gap irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1990, **15**, 621–628.
53. A. E. Gekhman, V. M. Nekipelov, S. G. Sakharov, K. I. Zamaraev and I. I. Moiseev, Mechanism of the oxidation of acetylacetone by hydrogen peroxide, catalyzed by Mo(VI) complexes, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 1986, **35**, 1126–1130.
54. M. B. Browning, S. N. Cereceres, P. T. Luong and E. M. Cosgriff-Hernandez, Determination of the in vivo degradation mechanism of PEGDA hydrogels, *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 2014, **102**, 4244–4251.
55. G. Amato, E. Grasso, V. Longo and P. G. Gervasi, Oxidation of N, N-dimethylformamide and N, N-diethylformamide by human liver microsomes and human recombinant P450s, *Toxicology Letters*, 2001, **124**, 11–19.
56. C. Joyce-Pruden, J. K. Pross and Y. Li, Photoinduced reduction of aldehydes on titanium dioxide, *The Journal of Organic Chemistry*, 1992, **57**, 5087–5091.
57. S. Kohtani and H. Miyabe, in *Titanium Dioxide*, ed. J. Brown, Nova Science Publishers, 2014.
58. S. Kohtani, E. Yoshioka, K. Saito, A. Kudo and H. Miyabe, Photocatalytic hydrogenation of acetophenone derivatives and diaryl ketones on polycrystalline titanium dioxide, *Catalysis Communications*, 2010, **11**, 1049–1053.
59. Y. Hu and W. Pan, Calculation of pore scattering in transparent ceramics, *Solid State Phenomena*, 2018, **281 SSP**, 655–660.
60. J. G. J. Peelen and R. Metselaar, Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina, *Journal of Applied Physics*, 1974, **45**, 216–220.



Raivis Eglītis dzimis 1993. gadā Rīgā. Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvis bakalaura grādu ķīmijas tehnoloģijā (2016) un maģistra grādu materiālu nanotehnoloģijās (2018). Kopš 2016. gada strādā RTU, ieņemot zinātniskā asistenta amatu. Patlaban ir RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Materiālu un virsmu tehnoloģiju institūta pētnieks. Zinātniskās intereses saistītas spektroskopiju un materiālu optiskajām īpašībām.