

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultāte

Tehniskās Fizikas institūts

Mārtiņš Vanags

Doktora studiju programmas „Materiālzinātnes” doktorants

**Nanostrukturēta dzelzs oksīdu fotoanodu
sintēze un īpašības, impulsa elektrolīzes un
fotoelektrolīzes mehānismi**

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji:

Dr. Sc. Ing. Andris Šutka

Dr. Phys. Jānis Kleperis

Rīga 2015

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā Fonda atbalstu projektā „Inovatīvu funkcionāli materiālu un nanomateriālu izstrāde izmantošanai vidi kontrolējošās tehnoloģijās”. Nr. 2013/0010/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/030

This work has been supported by the European Social Fund within the Project „Innovative functional materials and nanomaterials for use in the development of technologies that monitor environment”, No 2013/0010/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/030

Эта работа была поддержана Европейским социальным фондом в рамках проекта "Инновационные функциональные материалы и наноматериалы для использования в разработке технологий, которые контролируют окружающую среду», № 2013/0010 / 1DP / 1.1.1.2.0 / 13 / APIA / VIAA / 030



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



Pateicības

Ar šo es vēlos izteikt pateicību visiem, kas tiešā vai netiešā veidā ir palīdzējuši šī darba tapšanā.

Pirmkārt vēlos pateikties saviem promocijas darba vadītājiem Dr. Sc. Ing. Andrim Šutkam un Dr. Phys. Jānim Kleperim. Andrim paldies par visintensīvāko apmācības periodu, kurā guvu zināšanas pētnieciskā darba plānošanā, rezultātu ieguvē, rezultātu analizē un publikāciju rakstīšanā augsta ranga zinātniskos žurnālos. Jānim liels paldies par doto iespēju strādāt viņa vadītajā laboratorijā, par doto brīvību savu ideju realizācijā, par to, ka no augšas uz mani paskatījās tikai palīdzot piecelties. Abiem darba vadītājiem milzīgs paldies par sava brīvā laika veltīšanu manis skološanā.

Saku lielu paldies LU CFI personālam un īpaši Andrejam Lūsim, Gunāram Bajāram, Laimonim Jēkabsonam, Vladimiram Ņemcevam un Līgai Grīnbergai par pretimnākšanu un atbalstu zinātniskajā darbā. Tā pat vēlos pateikties atsevišķiem RTU TFI kolēģiem par sniegtajiem padomiem ar darba tapšanu saistītos jautājumos, par veselīgo kritiku un aizrādījumiem, kā arī par tehnisko nodrošinājumu darba realizācijai.

Izsaku pateicību par manas zinātniskās darbības līdzfinansējumu Eiropas Sociālajam fondam un tā finansētajam projektam „Inovatīvu funkcionāli materiālu un nanomateriālu izstrāde izmantošanai vidi kontrolējošās tehnoloģijās”. Nr. 2013/0010/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/030 un projektam „Atbalsts LU doktora studijām”

Liels paldies manai sieviņai Zanei, meitiņai Annai un dēliem Rūolfam un Krišjānim par nepārtrauktu atbalstu un mīlestību. Liels paldies manai mammai un tētim par sniegto atbalstu pavadot mani studiju gaitās. Ar šo arī vēlos izteikt īpašu paldies manam tētim, kuru atcerēšos kā cilvēku no kura smēlos iedvesmu, spēku un gudrību.

Izmantotie saīsinājumi un apzīmējumi

EDL – Elektriskais dubultslānis (Electrical Double Layer)
IHP – Iekšējā Helmholca plakne (Internal Helmholtz Plane)
OHP – Ārējā Helmholca plakne (Outer Helmholtz Plane)
HER – Ūdeņraža izdalīšanās reakcija (Hydrogen Evolution Reaction)
DC – Līdzstrāva (Direct Current)
UV – Ultravioletais starojums
DSC – Krāsvielu jutīga saules šūna (Dye-sensitized solar cell)
FF – Piepildījuma faktors (Fill Factor)
CT – Lādiņa pārnese (Charge Transfer)
VB – Valences zona (Valence Band)
CB – Vadītspējas zona (Conduction Band)
OCP – Atvērtas ķēdes potenciāls (Open Charge Potential)
SEM – Skenējošā elektrona mikroskopija
EG – Elektrogālvānizācija (Electro-Galvanization)
SSCE – Kalomela elektrods (Standard Saturated Calomel Electrode)
SMSE – Standarta dzīvsudraba sulfāta elektrods (Saturated Mercurous Sulfate Electrode)
XRD – Rentgenstaru difrakcija
IP – Izsmidzināšanas pirolīze
AFM – Atomspēku mikroskopija (Atomic Force Microscope)
Me – Metāls
ITO – Indija-Alvas oksīds (Indium-doped Tungsten Oxide)
NHE – Normālais ūdeņraža elektrods (Normal Hydrogen Electrode)
XPS – Rentgenstaru fotoelektron spektroskopija (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
M-S – Motti Šotkes analīze
TTL – Totālā tranzistoru loģika
MOSFET – Metāla oksīda pusvadītāja lauka efekta tranzistors (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)
VA – Voltampēru raksturlīkne
SCE – Piesātināts kalomela elektrods (Saturated Calomel Electrode)
FTO – Fluora-Alvas oksīds (Fluorine-doped Tungsten Oxide)
PC – Potenciāla ciklēšana (Potential Cycling)
PP – Pulsējošs potenciāls
PEC – Foto-elektro-ķīmiska ... (Photo-Electro-Chemical ...)
LED – Gaismas diode (Light Emitting Diode)
CPE – Konstantas fāzes elements (Constant Phase Element)

Saturs

Saturs.....	5
Anotācija.....	8
Annotation.....	9
Ievads.....	10
1. Literatūras apraksts.....	13
1.1. Robežvirsmas cieta viela – šķidrums un dubultslāņa veidošanās.....	13
1.2. Ūdens elektrolīze.....	17
1.2.1. Lādiņa pārnese starp metālu un elektrolītu.....	20
1.2.2. Difūzijas kinētika.....	22
1.2.3. Sprieguma – strāvas attiecība elektroķīmiskā reakcijā.....	23
1.2.4. Impulsa elektrolīze.....	24
1.2.5. Galvenie procesi, kas risinās impulsa elektrolīzē.....	27
1.2.5.1. Dielektriķu polarizācija.....	27
1.2.5.2. Kapacitatīvi uzlādes efekti.....	28
1.2.5.3. Masas pārnese efekti.....	30
1.2.5.4. Faradejisku un ne-Faradejisku procesu atdalīšana.....	31
1.3. Ūdens fotoelektrolīze.....	32
1.3.1. Fotoelektroķīmiskā šūna.....	34
1.3.2. Hematīta fizikālās un fotoelektroķīmiskās īpašības.....	38
1.3.2.1. α -Fe ₂ O ₃ kristalogrāfiskā režģa struktūra.....	38
1.3.2.2. Hematīta elektriskās īpašības.....	39
1.3.2.3. Robežvirsmas α -Fe ₂ O ₃ elektrods/elektrolīta šķidrums.....	42
1.3.2.4. Motta – Šotki tuvinājums.....	44
1.3.2.5. Fotostrāvas rašanās skaidrojums fotoelektroķīmiskā šūnā ar α -Fe ₂ O ₃ fotoelektrodu.....	45
1.3.3. α -Fe ₂ O ₃ fotoelektroda īpašību optimizācija, variējot sintēzes paņēmienus.....	47
1.3.4. Elektrogalvanizācijas metodē iegūtu dzelzs oksīda plāno kārtiņu īpašības.....	49
1.3.5. Izsmidzināšanas pirolīzes metode dzelzs oksīda plāno kārtiņu sintēzē.....	51
1.3.6. Hematīta fotoelektroķīmisko īpašību uzlabošana, to leģējot ar citiem katjoniem.....	52
1.3.6.1. Leģēšana ar Alvu.....	53
1.3.6.2. Leģēšana ar Silīciju.....	54
1.3.6.3. Leģēšana ar alumīniju.....	54
1.3.6.4. Leģēšana ar Germāniju.....	56
1.3.6.5. Leģēšana ar Indiju.....	57
1.3.6.6. Leģēšana ar tantālu.....	57
1.3.6.7. Leģēšana ar Irīdiju.....	58
1.3.6.8. Leģēšana ar Cinku.....	59
1.3.6.9. Leģēšana ar Cēriju.....	59
1.3.6.10. Leģēšana ar Rodiju.....	60
1.3.6.11. Leģēšana ar Hromu.....	61
1.3.6.12. Leģēšana ar Molibdēnu.....	62
1.3.6.13. Leģēšana ar Platīnu.....	63
1.3.6.14. Leģēšana ar Cirkoniju.....	63
1.3.6.15. Leģēšana ar Niobiju.....	64
1.3.6.16. Leģēšana ar Varu.....	65
1.3.6.17. Leģēšana ar Titānu.....	65
1.3.6.18. Leģēšana ar Niķeli.....	67
1.3.6.19. Leģēšana ar Kobaltu.....	67
1.3.6.20. Leģēšana ar Mangānu.....	68
1.3.6.21. Koleģēšana.....	68

1.4. Kopsavilkums literatūras aprakstam	69
2. Metodiskā daļa	71
2.1. Induktīvu spriegumu impulsu ģenerators.....	71
2.2. Elektrolīzes šūna	72
2.3. Metodika izšķīdušā ūdeņraža koncentrācijas mērījumiem	73
2.4. Eksperimentālās metodes induktīvu spriegumu impulsu elektrolīzes un DC elektrolīzes salīdzināšanai izmantojot voltampēru līknes	76
2.5. Hematīta α -Fe ₂ O ₃ plāno kārtiņu iegūšana ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi.....	77
2.6. α -Fe ₂ O ₃ plāno kārtiņu iegūšana ar katodisku galvanizācijas metodi.....	79
2.7. α -Fe ₂ O ₃ plāno kārtiņu iegūšana ar anodisku galvanizācijas metodi	80
2.8. Kārtiņas biezuma noteikšana	81
2.9. Rentgenstaru difrakcijas fāžu analīze	81
2.10. Skenējošā elektronu mikroskopija	81
2.11. Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas analīze.....	82
2.12. Optiskās īpašības α -Fe ₂ O ₃ plānajām kārtiņām.....	82
2.13. Fotoelektroķīmiskie mērījumi un fotostrāvas noteikšana	85
2.14. Motta – Šotki analīze	87
3. Rezultāti un diskusija	89
3.1. Ūdens elektrolīzes pētījums induktīva sprieguma režīmā	89
3.1.1. Induktīva sprieguma impulsa raksturojums.....	89
3.1.2. Induktīva sprieguma impulsa kinētika uz dažādiem elektrodu materiāliem.....	94
4.1.2. Induktīvu spriegumu impulsu elektrolīzes un DC elektrolīzes salīdzināšana, izmantojot polarizācijas līknes.....	97
3.2. α -Fe ₂ O ₃ kā fotoanods ūdens sadalīšanai fotolīzes procesā	102
3.2.1. Katodiskas elektrogālvānizācijas un izsmidzināšanas pirolīzes ceļā sintezētu α -Fe ₂ O ₃ plāno kārtiņu īpašību salīdzinājums	102
3.2.1.1. Elektrogālvānizētu Fe ₂ O ₃ plāno kārtiņu raksturojums.....	102
3.2.1.2. Izsmidzināšanas pirolīzē sintezētu kārtiņu raksturojums.....	106
3.2.1.3. Fotoelektroķīmisko īpašību salīdzināšana ar izsmidzināšanas pirolīzi un elektrogālvānizāciju sintezētām α -Fe ₂ O ₃ kārtiņām	109
3.2.1.4. Motta-Šotki analīze sintezētajām α -Fe ₂ O ₃ kārtiņām.....	111
3.2.2. Impulsa galvanizācijas parametru ietekme uz iegūstamo α -Fe ₂ O ₃ plāno kārtiņu īpašībām	112
3.2.2.1. Impulsa galvanizācijas parametri.....	112
3.2.2.2. Cikliska un pulsējoša potenciāla režīma impulsa galvanizācijā iegūtu hematīta plāno kārtiņu raksturojums	113
3.2.2.3. Cikliska un pulsējoša potenciāla režīma impulsa galvanizācijā iegūtu hematīta plāno kārtiņu fotoelektroķīmiskās īpašības.....	118
3.2.2.4. Motta-Šotki analīze ar impulsa galvanizāciju iegūtām hematīta plānajām kārtiņām	120
3.2.3. Anodiskā elektrogālvānizācijā sintezētas α -Fe ₂ O ₃ plāno kārtiņu īpašības	123
3.2.3.1. Anodiski galvanizētu α -Fe ₂ O ₃ plāno kārtiņu struktūra	123
3.2.3.2. Fotoelektroķīmiskās īpašības	126
3.2.3.3. Motta-Šotki analīze	127
3.2.3.4. Reducēšanas ietekme uz anodiski galvanizētām α -Fe ₂ O ₃ plāno kārtiņu īpašībām	128
3.2.4. Hematīta α -Fe ₂ O ₃ leģēšana ar itrija joniem	132
3.2.4.1. Y _x Fe _{2-x} O ₃ plāno kārtiņu izsmidzināšanas pirolīze un iegūto kārtiņu raksturojums	133
3.2.4.2. Struktūras pētījumi	134
3.2.4.3. Rentgenstaru fotoelektronspektroskopijas pētījumi.....	135
3.2.4.4. Y _x Fe _{2-x} O ₃ optiskās īpašības.....	136

3.2.4.5. Fotoelektroķīmiskie mērījumi.....	138
3.4.6. Motta–Šotki analīze	139
3.2.4.7. Enerģētisko zonu novietojuma modelis absolūtajā potenciālu skalā tīram un ar Y leģētiem hematīta paraugiem	140
4. Vispārīgie secinājumi.....	142
5. Aizstāvējamās tēzes	144
Autora publikāciju saraksts.....	145
Raksti recenzētos izdevumos	145
Raksti citos izdevumos	146
Patenti	146
Tēzes konferencēs	147
Izmantotā literatūra	152

Anotācija

Darbā pētīta robežvirsmas cietā viela/šķidrums divos praksē plaši izmantotos gadījumos atjaunojamās enerģētikas jomā – ūdens elektrolīzē un fotoelektrolīzē. Šīs jomas svarīgumu nosaka nepieciešamība uzkrāt enerģiju tās efektīgākā nesēja – ūdeņraža – veidā. Pētot ūdens impulsu elektrolīzes efektivitāti, darbā izstrādāta induktīva sprieguma impulsa ģenerācijas shēma un noskaidrots, ka pievadot induktīvu sprieguma impulsu ūdens elektrolīzes šūnai, iespējams laikā atdalīt divus atšķirīgus procesus. Pirmais ir strauja elektrolīzes šūnas ģeometriskās kapacitātes uzlāde (līdz $1,5\mu\text{s}$), kas uzkrāj impulsa enerģiju, un otrs ir sekojoša lēna izlāde starplaikā starp impulsiem (līdz $50\mu\text{s}$), kad uzkrātā enerģija tiek izmantota ūdens elektrolīzei. Tādējādi pirmo reizi parādīts, ka induktīva sprieguma impulsa laikā notiek ūdens elektrolīzes šūnas ģeometriskās kapacitātes uzlādes procesa atdalīšana no elektroda elektriskā dubultslāņa uzlādes un lādiņa pārnesei procesiem. Izstrādāta metode impulsa ūdens elektrolīzes salīdzināšanai ar līdzsprieguma ūdens elektrolīzi, izmantojot strāvas un sprieguma impulsa efektīvās vērtības.

Lai iegūtu uzlabotus elektrodus ūdens fotoelektrolīzei, mūsu darbā izmantotas un salīdzinātas dažādas metodes: izsmidzināšanas pirolīze, katodiska galvanizācija un anodiska galvanizācija. Izmantojot šīs metodes, iegūtas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plānas kārtiņas pielietojumiem ūdens fotolīzes šūnā anoda lomā. Noskaidrots, ka ar elektrogalvanizācijas metodi iegūst tīras $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plānās kārtiņas ar trīs reizes lielāku fotostrāvu kā ar izsmidzināšanas pirolīzi. Parādīts, ka ar katodisku sprieguma impulsu galvanizācijas procesā iegūtu kārtiņu fizikālās un fotoelektroķīmiskās īpašības mainās, mainot impulsa frekvenci - palielinot to, samazinās vidējais kristāla izmērs, virsmas morfoloģija kļūst homogēnāka un aug fotostrāvas vērtības. Izteikti lielāka fotostrāva iegūta, galvanizācijas procesā izmantojot dažādas amplitūdas impulsus ar pretēju polaritāti.

Pirmo reizi foto-elektrodu pētījumos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plānās kārtiņas legētas ar itrija joniem. Noskaidrots, ka Fe^{3+} aizvietošana ar Y^{3+} samazina skābekļa vakanču koncentrāciju, kā rezultātā samazinās pamat-lādiņnesēju koncentrācija materiālā un palielinās barjeras slāņa biezums. Y piemaisījuma ietekmē plakanas zonas potenciāls nobīdās katodiskā virzienā un aug barjeras slāņa biezums, kā rezultātā efektīvāk atdalās gaismas ierosinātie elektroni – caurumu pāri. Pie lielākām Y koncentrācijām tie sāk darboties kā rekombinācijas centri gaismas ierosinātiem lādiņnesējiem, samazinot fotoaktivitāti.

Annotation

Interface between solid/liquid is studied for two in practice widely used the renewable energy technologies - water electrolysis and photolysis. Importance of these both is determined by the need to accumulate the energy in its most effective way – energy carrier hydrogen. Inductive voltage pulse generating circuit is developed in this work to study the efficiency of water pulse electrolysis. From experimental results found that by providing inductive voltage pulse to water electrolysis cell, it is possibly separation of two distinct processes. The first is the rapid charging (up to $1.5\mu\text{s}$) of geometric capacitance of electrolysis cell, which accumulates the pulse energy, and second is subsequent slow discharge period between pulses (up to $50\mu\text{s}$), when stored energy is used for water electrolysis. Thus, for the first time it is demonstrated that inductive voltage pulse applied to water electrolysis cell is separating charging process of cell's geometric capacitance from charging electrode's electric double-layer and charge transfer processes. A method is developed to compare direct current and pulse water electrolysis methods using effective values of current and voltage pulses.

In order to obtain improved electrodes for photo-electrolysis of water, different methods are used and compared: spray pyrolysis, cathodic and anodic galvanization. Using these methods $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films are derived for application as anode in water photolysis cell. It is estimated that pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films produced with electroplating method has increase in the photocurrent at least three-fold comparing by the spray pyrolysis. It is shown that physical and photo-electrochemical properties of thin $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ film change by changing the pulse frequency at the cathodic voltage pulse plating method - increasing pulse frequency will reduce the average crystallite size, surface morphology becomes more homogeneous and photocurrent rises up. Markedly higher photocurrent is obtained using different amplitude pulses with opposite polarity in plating process.

For the first time in photo-electrode studies thin films of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are doped with yttrium ions. It is estimated that Y^{3+} ion incorporate into the place of Fe^{3+} in hematite crystal structure reducing the concentration of oxygen vacancies, thereby decreasing concentration of intrinsic charge carriers and increasing the barrier layer thickness. Flat band potential at interface semiconductor/electrolyte is affected by Y impurity – shift to cathodic potential direction is observed, resulting in effective separating of light-induced electron-hole pairs. At higher concentrations Y begin to act as recombination center for light-induced charge carriers, reducing photo-activity.

Ievads

Ūdeņraža enerģētikas galvenā ideja ir izveidot tiltu starp enerģijas ražotāju un enerģijas patērētāju. Ja enerģija tiek saražota no atjaunojamiem energoresursiem (vējš, saule, ūdens u.c.), un uzglabāta, piemēram, ūdeņraža veidā, līdz nonāk pie patērētāja, tad šāds enerģijas aprites cikls būtu pilnībā ekoloģisks.

Domājot optimistiski, jāuzskata, ka nevienam pasaules iedzīvotājam nebūtu nekas iebilstams dzīvot tā, lai nedarītu pāri dabai, bet tikai retais būtu gatavs par to maksāt četras un vairāk reizes dārgāk, kā izmantojot tradicionālus ogļūdeņražu energoresursus sevis nodrošināšanai. Ūdeņraža enerģētika ir viena no perspektīvākajām, bet dārgākajām enerģijas jomām šodien, kuras sadārdzināšanos veido daudz neatrisināti jautājumi gan materiālu izvēlē, gan tehnoloģijās. Lielā perspektīva šai enerģētikai mudina šos jautājumus pētīt institūtos un universitātēs visā pasaulē, padarot šo zinātnes virzienu par vienu no pašiem aktuālākajiem virzieniem mūsdienās.

Galvenie posmi ūdeņraža enerģētikā ir tā iegūšana, uzglabāšana, transportēšana un izmantošana. Enerģijas nesēja – ūdeņraža – cena veidojas katrā no posmiem. Izmantošanas cena saistīta ar kapitālieguldījumiem iekārtu iegādei un iekārtu darbības efektivitāti. Izmantot ūdeņradi kurtuvēs ir pārāk neefektīvi, jo degļu lietderības koeficients nepārsniedz 30 – 40 %. Ūdeņradi var dedzināt arī autotransporta iekšdedzes dzinējos. Viena no efektīvākajām ūdeņraža izmantošanas tehnoloģijām ir degvielas šūnas (kurināmie elementi). Šādās šūnās, izmantojot ūdeņradi, tiek tieši ģenerēta elektroenerģija bez atklātas ūdeņraža degšanas (notiek ūdeņraža ķīmiskā sadegšana uz katalizatora). Degvielas šūnu cena šodien vairākas reizes pārsniedz tradicionālās iekārtas elektroenerģijas ražošanai. Šūnas degradācija arī ir ievērojami liela un tās ekspluatācija uzliek lielus ierobežojumus gan uz temperatūru, gan izmantoto gāzu tīrību. Ūdeņradi var uzglabāt un transportēt gāzveida stāvoklī, šķidrā veidā un materiālos saistītā (piemēram, metālhidrīdā) veidā. Lai kaut cik ievērojamu ūdeņraža masu varētu pārvadāt gāzveida stāvoklī, nepieciešams liels spiediens, kā radišanai jāpatērē ievērojams daudzums enerģijas. Šķidrā veidā ūdeņradi uzglabā specifiskos termosos (-254°C), un tam nepieciešamas dārgas un sarežģītas iekārtas. Metālhidrīdi un ķīmiskie hidrīdi tiek uzskatīti par vienu no perspektīvākajiem ūdeņraža uzglabāšanas veidiem un to pētniecībai velta lielus zinātniskos resursus visā pasaulē.

Uz Zemes ūdeņradis brīvā veidā gandrīz nemaz nav atrodams, un ūdeņraža iegūšana sastāda lielāko daļu no ūdeņraža gala cenas. Ūdeņradis pārsvarā atrodas savienojumos, tādos kā ogļūdeņraži, ūdens utt., kuriem ir jāpieliek enerģija, lai ūdeņradis atbrīvotos. Pieliktais enerģijas daudzums ir lielāks kā tas, ko pēc tam iegūst no ūdeņraža, to sadedzinot. Cikla lietderības koeficients nepārsniedz 50% reālos ekspluatācijas apstākļos. Šī aktuālā problēma

vedina uz atklāsmi, ka nepieciešams strādāt pie enerģētiski mazietilpīgām ūdens sadalīšanas metodēm ūdeņraža ieguvei no ūdens ar izteikti mazāku enerģijas patēriņu kā līdz šim.

Ūdens elektrolīze netradicionālā veidā ar īsiem sprieguma impulsiem ir viena tēma, kurai veltīts šis darbs. Jau 1956. gadā Bokris raksta, ka impulsu elektrolīze ir efektīvāka kā tradicionālā elektrolīze. 1970–tajos gados parādās vesela patentu rinda, kuros apgalvots, ka izgudrota pārefektīva elektrolīze. Patentos aprakstītā ūdens dalīšanas shēma izraisa lielu rezonansi interesentos, bet izskaidrot šo shēmu un tās darbības mehānismu neviens nav spējis līdz šim dienām un, pats svarīgākais, nav arī izveidota iekārta, kas strādā tā kā aprakstīts minētajos patentos. Impulsu elektrolīzes teorija un tehnoloģijas plaši izmanto metālu pārklājumu iegūšanai elektroķīmiskā ceļā.

Ūdens sadalīšana fotoelektrolīzē uz pusvadītāju materiālu elektrodēm ir otra tēma, kas attīstīta šajā darbā. Galamērķis fotoelektrolīzei ir ūdens sadalīšana ar Saules izstaroto enerģiju, to pārvēršot ķīmiskā enerģijā, t.i., iegūstot ūdeņradi. Šāda metode ūdeņraža ieguvei ir ārkārtīgi daudzsološa procesa vienkāršības un ekoloģisku apsvērumu dēļ. Fotolīze zināma jau sen, bet vēl joprojām tiek meklēts stabils un efektīvs fotoelektroda materiāls. Viens no materiāliem, kas spētu izpildīt ne mazums prasību efektīva fotoelektroda konstrukcijā ir trīsvērtīgās dzelzs oksīda alfa fāze (hematīts $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Stehiometriskā maisījumā hematīts ir izolators, bet nestehiometrija rada skābekļa vakances, kā rezultātā tā elektriskās īpašības mainās uz pusvadītāju. Hematīts ir netoksisks, stabils plašā pH intervālā, lēts un ar atbilstošu aizliegtās zonas platumu, lai būtu piemērots fotoelektroda materiāls ūdens fotolīzē. Neskatoties uz daudz priekšrocībām, hematīta elektronu zonas novietojums enerģētiskajā skalā neatbilst ūdens reducēšanās – oksidēšanās potenciālam, turklāt hematītā ir īss caurumu difūzijas ceļš un liels redzamās gaismas absorbcijas dziļums, kas veicina fotoierosinātu lādiņu ātru rekombināciju.

Ūdens impulsu elektrolīzes procesa izpēte un ūdens fotolīzes procesa optimizācija, izmantojot inovatīvas metodes elektrodu materiālu ar uzlabotu morfoloģiju un sastāvu sintēzē ir tēmas, kurām veltīts šis darbs.

Darba mērķi: (I) Izpētīt sprieguma un strāvas impulsa kinētiku uz ūdens elektrolīzes šūnas; (II) Izpētīt un optimizēt Fe_2O_3 plāno kārtiņu sintēzes metodes, kā arī iegūt šo materiālu ar citiem, vēl nepārbaudītiem elementiem.

Lai sasniegtu izvirzīto mērķi, uzstādīti sekojoši uzdevumi:

1. Izpētīt induktīva sprieguma impulsa kinētiku uz ūdens elektrolīzes šūnas, izstrādāt metodi tās salīdzināšanai ar līdzstrāvas elektrolīzi

2. Izpētīt un optimizēt Fe_2O_3 plāno kārtiņu sintēzi ar galvanizācijas metodi un salīdzināt šo kārtiņu fotoelektroķīmiskās īpašības ar izsmidzināšanas pirolīzē sintezētu kārtiņu īpašībām;
3. Fe_2O_3 struktūrā aizstāt Fe katjonu ar piemaisījuma Y katjoniem un izpētīt tādu kārtiņu fotoelektroķīmiskās un fizikālās īpašības.

1. Literatūras apraksts

1.1. Robežvirsmas cieta viela – šķidrums un dubultslāņa veidošanās

Cietas vielas – šķidrums robežvirsmas ir noteicošā, lai izprastu elektrolīzes un fotolīzes procesus. Robežvirsmas var būt pilnīgi bloķējošas vai pilnīgi atvērtas ķīmiskām reakcijām, atkarībā no cietās vielas un šķidruma. Elektriskais dubultslānis veidojas uz visām cietas vielas - šķidrums robežvirsmām, pārvietojoties lādiņiem vielā un šķidrumā atsevišķi vai savstarpēji vienam otrā. Elektriskā dubultslāņa struktūra un dinamika teorētiski nav pat līdz galam saprasta un šis apgabals ir patiesi sarežģīts. Elektriskajam dubultslānim (turpmāk tekstā EDL (Electric Double Layer)) ir vispārīga definīcija: elektriskais dubultslānis ir nehomogēns apgabals ar galīgu biezumu, kurā ir ievērojamas lādiņa blīvuma izmaiņas tā šķēsgriezumā, kas rada potenciāla kritumu šajā apgabalā [1]. Nehomogenitātes vienmēr izpaužas entropijā un enerģijā, sistēmai sasniedzot minimālā brīvās enerģijas stāvokli.

Sapratne par lādētu robežvirsmu starp metālu un šķidrumu elektroķīmiskā sistēmā sākās ar Hermani Helmholtzu (Hermann von Helmholtz), kurš 1853. gadā piedāvāja vienkāršāko EDL modeli. Vēlāk modelis tika papildināts ar Guī, Čepmena, Šterna un Grēma darbiem.

1853. gadā Helmholtzs piedāvāja vienkāršāko EDL modeli. Viņš uzskatīja, ka EDL sastāv no diviem pretēju zīmju lādiņu slāņiem, kuri atrodas vienas ūdens molekulas diametra attālumā. Vienu no lādiņu slāņiem veido metālā esošie lādiņi, otru šķīdumā esošie joni. Tos atdala ūdens molekulu monoslānis. Papildus tika pieņemts, ka lādiņi ir abos slāņos vienmērīgi sadalīti, tādējādi radās pilnīga analogija ar plakanu kondensatoru [1].

Atšķirībā no Helmholtza teorijas, kura apskata tikai elektrostatisko mijiedarbību starp metāla lādiņiem un joniem, Guī – Čepmena teorija papildus ņem vērā vēl jonu siltumkustību. No Helmholtza teorijas izriet, ka tūlīt pēc jonu monoslāņa aktīvo jonu koncentrācijas sadalījums ir tāds pats kā tilpumā. Izvirzot Guī – Čepmena teoriju, tika izdarīts pieņēmums, ka joni pie elektroda virsmas sadalās pēc Bolcmaņa sadalījuma un līdz ar to jonu sadalījumam EDL ir difūzijas raksturs (1.1.attēls) [2].

Ja joni EDL sadalījušies pēc Bolcmaņa likuma, tad tiek uzskatīts, ka joni pieguļ cieši elektroda virsmai un tos neatdala ūdens molekulu monoslānis. Tas izraisa anomālas EDL kapacitātes vērtības aprēķinos. Piemēram, rēķinot EDL kapacitāti pēc Guī - Čepmena teorijas, tā vērtība ir ar kārtu 10^7 F/m², kamēr no eksperimenta izriet, ka tai jābūt 0,2 F/m². Tas tādēļ, ka efektīvais EDL biezums, rēķināts pēc Guī - Čepmena teorijas ir aptuveni ar kārtu 10^{-8} nm, kas ir 10^7 reizes mazāks kā paša jona rādiuss [2].

Šterns pieņēma, ka joni, kas kompensē metāla lādiņu pie elektroda dalās divās atšķirīgās daļās. Viena daļa jonu atrodas pie elektroda un veido tā saukto blīvo jeb Helmholca slāni. Jonu centru vidējais attālums no elektroda virsmas šajā slānī atrodas jona rādiusa attālumā. Jonu lādiņu Helmholca slānī uz vienu m^2 apzīmē ar q_1 . Otrā jonu daļa atrodas siltumkustībā un veido saucamo difūzijas slāni. Joni difūzijas slānī nevar līdzsvara apstākļos pietuvoties tuvāk kā jona diametra attālumā d pie elektroda virsmas. Šī slāņa lādiņu uz vienu m^2 apzīmē ar q_2 . Kopīgais lādiņš elektroneitralitāti ievērojot ir [2, 3]:

$$q = -(q_1 + q_2) \quad (1)$$

Blīvajā slānī tika pieņemts, ka joni pakļaujas Lengmīra (Irving Langmuir) izotermai. Lengmīra izoterma (saukta arī par Lengmīra vienādojumu, Lengmīra adsorbcijas vienādojumu u.c.) parāda cik liela daļa no cietas virsmas ir aizņemta ar adsorbētiem joniem atkarībā no šķīduma koncentrācijas. Tālāk izklāstot Šterna pieņēmumus, darbs, kas ir jāpadara lai i-to jonu nogādātu no tilpuma līdz attāluma d no elektroda virsmas atrada pēc sekojošas izteiksmes [2]:

$$W_i = \Phi_i + z_i F \psi_i \quad (2)$$

kur Φ_i ir specifiskās adsorbcijas potenciāls. Ar šādu pieņēmumu tika ņemta vērā specifiskā adsorbcija.



1.1. attēls. EDL lādiņa sadalījums pēc Šterna teorijas.

Lādiņš blīvajā Helmholca slānī izmainās lineāri, kas norāda arī potenciāla lineāras izmaiņas:

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\psi_1 - \phi_0}{d} \quad (3)$$

un

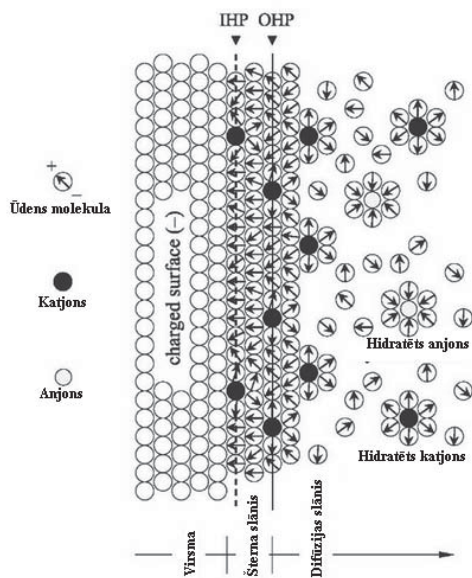
$$q = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} (\phi_0 - \psi_1) = K_1 (\phi_0 - \psi_1) \quad (4)$$

Kur K_f – blīvā Helmholca slāņa integrālā kapacitāte. Pēc Šterna teorijas šī kapacitāte atkarībā no potenciāla paliek konstanta. Tas tā gluži nav, jo mainot potenciālu, mainās lādiņš blīvajā slānī un anjoni tiek nomainīti ar katjoniem, vai otrādi. Tā kā anjonu un katjonu izmēri var būt dažādi, mainās arī blīvā slāņa kapacitāte. Papildus kapacitāte var mainīties dēļ tā, cik stipri daļiņa pie elektroda ir deformēta. Deformācija palielinās, palielinoties lādiņam uz virsmas [2].

Šterna teorijai, lai arī labi aprakstīja EDL, radās viena būtiska pretruna. Ja nepastāv specifiskā adsorbēcija, tad visi joni pēc īpašībām ir vienādi un tiem visiem jāatrodas difūzijas slānī. Tātad, q_1 šādā sistēmā ir 0. Pēc Šterna teorijas q_1 šādā sistēmā nav 0 (tas izriet no (2) vienādojuma, kad $\Phi_i = 0$). Grēms (David C. Graham) pirmais mēģināja šo pretrunu atrisināt [3].

Grēms pieņēma pretrunu, ka gadījumā kad neeksistē specifiskā adsorbēcija, $q_1 = 0$ un kopīgais lādiņš ir [4]:

$$q = -q_2 \quad (5)$$



1.2.attēls. Grēma piedāvātais EDL modelis. IHP – iekšējā Helmholca plakne, OHP-ārējā Helmholca plakne.

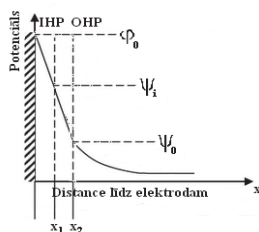
Lai šo pieņēmumu apstiprinātu, Grēms uzskatīja, ka blīvais slānis sastāv no divām daļām (1.2.attēls). Specifiskās adsorbēcijas gadījumā joni var pietuvoties pie pašas metāla

virsmas. Slānis $x=x_1$, kurā joni var pietuvoties līdz pašai metāla virsmai tika nosaukts par iekšējo helmholca slāni. Plakni, kas vilkta paralēli elektrodam attālumā x_1 no elektroda nosauca par iekšējo Helmholca plakni (IHP – Inner Helmholtz Plane). Potenciālu, kas mērīts šajā plaknē pret šķīduma tilpumu apzīmē ar ψ_i . No otras puses, joni, kuri piedalās siltumkustībā un veido difūzijas slāni, nevar pietuvoties tuvāk par $x = x_2$. Plakni, kas vilkta caur x_2 paralēli elektroda virsmai tika nosaukta par ārējo Helmholca plakni (OHP – Outer Helmholtz Plane) un potenciālu, kas mērīts šajā plaknē pret šķīdumu tilpumā apzīmē ar ψ_0 .

Joni, kas atrodas no elektroda iekšējās Helmholca plaknes attālumā ir pilnībā vai daļēji zaudējuši hidratācijas mākonī (jonu parasti hidratē sešas ūdens molekulas veidojot hidratācijas mākonī). Tie ir specifiski adsorbējušies uz virsmas un tie atrodas tādā kā potenciāla bedrē. Lai joni spētu aizkļūt no virsmas tilpumā tiem jāpārvar potenciālā barjera, kas saistīta ar adsorbcijas spēku pārvarēšanu. No otras puses, joniem lai nokļūtu no tilpuma iekšējā Helmholca plaknē tiem jāpārvar daļējā dehidratācija. Atšķirībā no iekšējās helmholca plaknes, ārējā nav jonu robeža, bet tā apzīmē robežu, līdz kurai joni, kas atrodas difūzijas slānī un tālād siltumkustībā, var pietuvoties elektrodam. Starp difūzijas slāni un ārējo Helmholca plakni nepastāv enerģētiskas barjeras [2, 4].

Grēms pierādīja, ka ja neeksistē sistēmā specifiskās adsorbcijas, tad EDL var uzskatīt kā divu kondensatoru virknes slēgumu. Vienu kondensatoru veido slānis līdz OHP, kamēr otru veido difūzijas slānī esošie lādiņi. Tā tiešām izriet no 1.3.attēla, jo:

$$\begin{aligned}\varphi_0 &= (\varphi_0 - \psi_0) + \psi_0 \\ \frac{d\varphi_0}{dq} &= \frac{d(\varphi_0 - \psi_0)}{dq} + \frac{d\psi_0}{dq} \\ \frac{1}{(dq/d\varphi_0)} &= \frac{1}{dq/d(\varphi_0 - \psi_0)} + \frac{1}{(dq/d\psi_0)}\end{aligned}\quad (6)$$



1.3.attēls. Potenciāla sadalījums pēc Šterna – Grēma modeļa.

$dq/d\varphi_0$ sauc par EDL diferenciālo kapacitāti, $dq/d(\varphi_0 - \psi_0)$ – sauc par blīvā slāņa diferenciālo kapacitāti. Šīs kapacitātes integrālā vērtība ir K_1 . $dq/d\psi_0$ sauc par difūzijas slāņa diferenciālo

kapacitāti. No (6) pēdējās izteiksmes redzams, ka tā ir divu kondensatoru virknes slēguma kapacitāte [4].

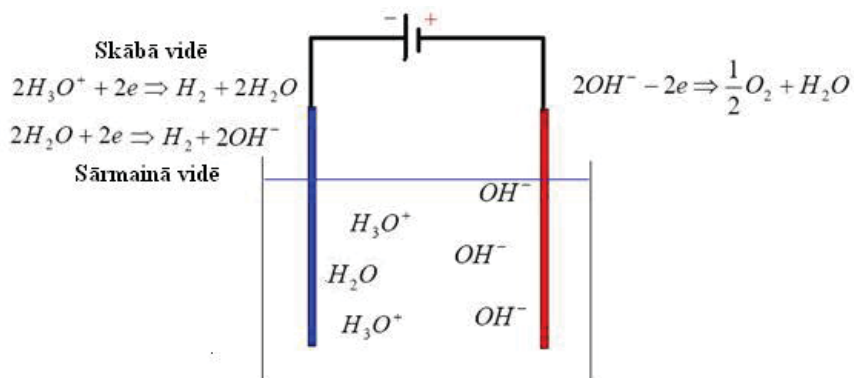
Grēms vēl pieņēma, ka, ja nepastāv specifiskā adsorbcija, tad blīvā slāņa kapacitāte ir atkarīga tikai no virsmas lādiņa un nav atkarīga no elektrolīta koncentrācijas. Šāds pieņēmums deva iespēju izrēķināt diferenciālās kapacitātes atkarību no potenciāla jebkurā sistēmā. Salīdzinot šādus aprēķinus ar eksperimentālajiem datiem tika iegūta stipra atbilstība, kas apliecināja Grēma modeļa pareizību [2].

Lielākoties eksperimentatori izmanto Guī – Čepmena teoriju, lai noskaidrotu galvenās difūzijas slāņa īpašības. Zinot to, ka EDL nav svarīgs tikai elektroķīmijā, bet arī citās plaša spektra zinātņu nozarēs, tādās kā membrānu bioloģijā, medicīnā u.c., svarīgi ir bijis attīstīt ar vien sarežģītāku EDL modeļus, kuros difūzijas slāni tiek ņemti vērā tādas īpašības, kā jona izmēri, jonu ietekme uz šķīdinātāja dielektrisko caurlaidību u.c. [5-7]. Pateicoties ar vien jaudīgākai skaitļošanas tehnikai, jaunākie modeļi jonu savstarpējās mijiedarbības un ietekmi uz šķīdinātāja īpašībām ņem vērā un iegūst precīzākus teorētiskos datus, kas gandrīz pilnībā atbilst eksperimentālajiem datiem [8-11]. Modeļu interpretācijas dod ar vien jaunus ieskatus EDL noslēpumainajā struktūrā.

1.2. Ūdens elektrolīze

Izšķīdinot skābi ūdenī (piemēram, sērskābi), ūdens un skābes molekulas disociē jonos. Tas pats notiek izšķīdinot sārmu (piemēram, KOH) ūdenī, vide disociē jonos, veidojot jonu vadītāju jeb elektrolītu (skatīt 1.4.att). Ir izveidojies jonisks vadītājs, caur kuru liksim plūst līdzstrāvai. Uz elektrodiem notiekošie procesi ir sekojoši:

Sērskābes gadījumā - uz negatīvā elektroda pusi sāk pārvietoties pozitīvie hidroksidjoni H_3O^+ joni (katjoni) un uz pozitīvā elektroda pusi pārvietojas negatīvie OH^- joni (anjoni). Katjoniem, sasniedzot elektrodu, tie saņem trūkstošos elektronus, notiekot sekojošai reakcijai [12]:



1.4.attēls. Ūdens elektrolīzes šūna. Shematiski attēlotas reakcijas uz elektrodiem.



Ūdeņradis izdalās no vides kā gāze, savukārt ūdens atkal disociē jonus. Uz negatīvā elektroda pusi pārvietojas OH^- anjoni un, lai izpildītos lādiņa saglabāšanās likums, pie elektroda tiem ir jāatdod divi elektroni. Reakcija uz anoda, jeb pozitīvā elektroda, ir sekojoša [12]:



Izdalās skābeklis kā gāze, bet ūdens atkal disociē jonus.

Aprakstītajā procesā pavisam izdalās trīs tilpuma daļas gāzveida vielas - divas aizņem ūdeņradis un vienu skābeklis.

Sārma gadījumā – Pie negatīvā elektroda ir polarizēta ūdens molekula, kas pagriežusi ūdeņraža atomus pret elektrodu. Noteik sekojoša reakcija:



Uz anoda noris tāda pati reakcija kā skābju gadījumā (8).

Pirmais termodinamikas likums atvērtai sistēmai parāda, ka:

$$Q - W_s = \Delta H \quad (9)$$

kur Q ir siltuma daudzums, kas pievadīts sistēmai, W_s ir lietderīgais darbs ko sistēma padarījusi un ΔH ir sistēmas entalpijas izmaiņa. Padarītais darbs ir elektroenerģija, kas patērēta elektrolīzerī, tādēļ W_s ir:

$$W_s = -nFE \quad (10)$$

kur:

n – elektronu skaits, kas transformējies;

F – Faradeja konstante: = 23,074 cal/volt. gm equiv;

E – Elektriskais potenciāls ko uzliek šūnai voltos.

Pārveido vienādojumu (9), izmantojot vienādojumu (10), iegūst:

$$E = \frac{\Delta H - Q}{nF} \quad (11)$$

Izotermiskā atgriezeniskā procesā (bez zudumiem) Q ir:

$$Q_{atg} = T\Delta S \quad (12)$$

kur T ir absolūtā temperatūra un ΔS ir sistēmas entropijas izmaiņa. Ievietojot (12) vienādojumu (11) vienādojumā, iegūst potenciālu, zem kura nav iespējams sadalīt ūdeni ūdeņradī un skābeklī:

$$E_{atg} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} \quad (13)$$

$(\Delta H - T\Delta S)$ ir Gibbsa brīvās enerģijas izmaiņa ΔG . Normālos apstākļos (25 °C temperatūra un 1 atm spiediens) ΔH ir vienāds ar 68,320 cal/gmol un ΔG ir vienāds ar 56,690 cal/gmol. Tādēļ šūnas atgriezeniskais potenciāls ir:

$$E_{atg} = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{56,690}{2(23,074)} = 1,23V \quad (14)$$

Zudumu dēļ, kas rodas elektrolīzes procesā, praktiskās iekārtās ir jāuzliek šūnai lielāks potenciāls par E_{atg} , tā iegūstot lielāku ūdeņraža ražošanas ātrumu. (11) vienādojumā n un F ir konstantes un pie nemainīga spiediena, temperatūras un elektrolīta koncentrācijas, arī ΔH ir konstants. Q mainīsies, mainoties E . Process kļūst neatgriezenisks un noris ar zudumiem, mainot E . Q samazināsies un pie kādas E vērtības kļūs mazāks par nulli, kas nozīmēs, ka elektroenerģija, kas pievadīta sistēmai daļēji pāriet siltumā. Potenciālu, pie kura Q kļūst vienāds ar nulli, un visa enerģija, kas pievadīta, pārvēršas ķīmiskajā enerģijā, sauc par termoneitrālo spriegumu [13]:

$$E_{thmo} = \frac{\Delta H}{nF} = 1,48V \quad (15)$$

Praktiskās iekārtās spriegums ir lielāks par termoneitrālo spriegumu šūnās. Pie šādām sprieguma vērtībām daļa elektroenerģijas pāriet siltumā, kas silda šūnu un prasa papildus šūnas dzesēšanu.

Spriegums, kas tiek izmantots elektrolīzes procesā, izsakās sekojoši:

$$E = E_{atg} + zudumi \quad (16)$$

kur zudumi ir:

$$zudumi = E_{anods} + E_{katods} + E_{mt} + IR \quad (17)$$

kur

E_{anods} – anoda aktivācijas virsspriegums,

E_{katods} – katoda aktivācijas virsspriegums,

E_{mt} – masas pārnese virsspriegums,

IR – omiskais virsspriegums (ietver pretestību elektrolītā, uz elektrodiem, pievadiem).

1.2.1. Lādiņa pārnese starp metālu un elektrolītu

Elektrona pāreja no metāla vidē pēc Franka-Kondona principa ir iespējama tikai tad, kad elektrona enerģija metālā (sākuma stāvoklis) ir vienāda ar elektrona enerģiju ūdeņraža atomā (beigu stāvoklis). Nevienam no metāliem šī vienādība neizpildās. Tā kā ūdeņraža izdalīšanās reakcijas (HER – Hydrogen Evolution Reaction) aktivācijas enerģija ir pozitīva, tad, lai izlīdzinātos sākuma stāvokļa un beigu stāvokļa enerģija, nepieciešams, lai elektrona enerģija ūdeņraža atomā samazinātos līdz Fermī līmenim metālā, vai elektrona enerģija metālā palielinātos līdz elektrona enerģijas līmenim ūdeņraža atomā. Viens vai otrs var izpildīties vai nu vides molekulu siltumkustības rezultātā, vai vides reorganizācijas ceļā.

Vispirms var pieņemt, ka enerģijas līmeņu izlīdzināšanās notiek, samazinoties elektrona enerģijai ūdeņraža atomā. Tas var notikt tikai šķīdinātāja fluktuācijas rezultātā tuvu apskatāmajam protonam. Nepieciešamais enerģijas samazinājums ir ar kārtu 0,3 – 1 eV, kas atbilst 10 – 40 kT . Tādā gadījumā fluktuācijai ir jābūt lielai un tās parādīšanās ir mazvarbūtīga [3].

Elektronu skaits metālā, kuri būtu gatavi piedalīties HER, ir vienāds ar elektronu skaitu Fermī līmenī un praktiski šādā elektrods/elektrolīts sistēmā ir neierobežots. Metālā, kad absolūtā temperatūra ir lielāka par nulli, vienmēr eksistē tā sauktie Maksvela elektroni, kuru enerģija $\varepsilon = p^2 / 2m$ ir lielāka par elektrona enerģiju Fermī līmenī $\varepsilon_F = p_F^2 / 2m$ (šeit p – elektrona impulss, m – tā masa). Tādēļ protonam nav obligāti vidē jānolaižas līdz Fermī līmenim metālā, jo metālā atradīsies tādi elektroni, kuru enerģija būs vienāda ar enerģiju ūdeņraža atomā. Daļa no šiem augstenerģētiskajiem elektroniem pametīs metālu un uzlādēs vidi elektroda tuvumā negatīvi. Tanī pašā laikā metāls uzlādēsies pozitīvi pret vidi. Izveidojies elektriskais lauks turēs elektronus vidē tuvu metālam. Siltumkustības rezultātā daļa no elektroniem var sadurties ar metālu un absorbēties tajā atpakaļ. Rezultātā ir radušās divas strāvas komponentes: viena virzienā no metāla uz vidi, otra – no vides metālā. Pie nepārtrauktas elektronu plūsmas no metāla vidē, palielināsies lādiņu starpība starp vidi un metālu, jeb dubultslāņa lādiņš. Dubultslāņa lādiņš palielinās potenciāla barjeras augstumu par $e\varphi$. Barjeras augstuma palielināšanās novedīs pie strāvas samazināšanās virzienā metāls – vide, kas bremzēs potenciāla palielināšanos uz robežas metāls – vide. Pie kāda noteikta potenciāla, kuru sauc par līdzsvara potenciālu φ_{eq} , strāva virzienā metāls – vide būs vienāda

ar strāvu virzienā vide – metāls ($\vec{j} = \vec{j} = j_0$, kur j_0 ir apmaiņas strāva) un būs iestājies līdzsvars [14].

Pieliekot ārēju sprieguma avotu, līdzsvars tiks izjaukts. Potenciāla barjeras augstums, kurš līdzsvara stāvoklī ir vienāds ar:

$$W_{eq} = W_0 + e\varphi \quad (18)$$

izmainīsies par sekojošu lielumu:

$$e\eta = -e(\varphi_{eq} - \varphi) \quad (19)$$

kur lielums $\eta = \varphi - \varphi_{eq}$ ir visspriegums un tas ir vienāds ar starpību starp šūnai pieliktā potenciāla un līdzsvara potenciāla. Parādoties ārēja avota pieliktajam virsspriegumam, elektrona potenciāla barjera izešanai no metāla samazinājās par $e\eta$, jeb:

$$W = W_{eq} - e\eta \quad (20)$$

Un strāva virzienā metāls – vide gūst virsroku izjaucot līdzsvara stāvokli.

Lielākā vai mazākā mērā visos šķīdumos elektrons pēc emisijas no metāla elektrolīta vidē tiek solvatēts [3, 14]. Solvatācija notiek, kad vides molekulas polarizējas elektrona laukā un sastājas ap elektronu, ekranējot to. Ja elektrons solvatējas ūdenī, tad šo procesu sauc arī par hidratāciju un elektronu tādā stāvoklī sauc par hidratētu elektronu, apzīmējot to ar e_{aq} .

Hidratēta elektrona mākonī veido sešas ūdens molekulas, kuras pret elektronu ir pagriezušas protonu galus, veidojot solvatācijas mākonī ar diametru 3 Å [15, 16]. No solvatācijas mākoņa elektrons var izkļūt vairākos veidos. Viens no tiem ir pievienošanās H_3O^+ jonam, veidojot H un H_2O . Ja elektrons reaģē ar H_3O^+ jonu, tad tā dzīves laiks solvatācijas mākonī ir īss, bet ir arī apstākļi, piemēram, tīrā ūdenī, kur elektrons hidratētā stāvoklī spēj dzīvot pat 10^{-3} s [3]. Otrs no scenārijiem ir, kad elektrons no hidratācijas mākoņa var pievienoties neitrālai ūdens molekulai, veidojot ūdeņraža atomu un OH^- jonu [14]. Pēc trešā scenārija, elektrons izkļūst no hidratācijas mākoņa atlecot atpakaļ metālā [16].

Pēc lādiņa pārnese un elektrona pievienošanās H_3O^+ jonam vai ūdens molekulai, daļa atbrīvotie H atomi adsorbējas uz metāla virsmas. Veidojas saite starp metāla atomiem uz virsmas un adsorbēto ūdeņraža atomu. Adsorbcijas solis stipri ietekmē HER reakciju. Ir noskaidrots [17], ka izrēķinātas HER aktivācijas enerģijas pie atgriezeniskā potenciāla ir zemākas kā eksperimentāli atrastās vērtības. Šī atšķirība saistīta ar ūdeņraža adsorbciju uz virsmas, jo tiek bloķēts laukuma apgabals, kurā izveidojies adsorbēts ūdeņraža atoma slānis. Autori [18] atsaucē eksperimentāli nosaka HER aktivācijas enerģiju uz platīna virsmas atkarībā no virsmas morfoloģijas.

Ja apskata volframa adsorbciju salīdzinājumā ar platīna adsorbciju, tad platīna adsorbcija pie atgriezeniska potenciāla ir termoneitrāla [19], kamēr volframa adsorbcija -

eksotermiska [20, 21]. Ir arī elektrodu materiāli, uz kuriem adsorbēcija ir endotermiska, bet no ūdens elektrolīzes viedokļa, uz platīna, salīdzinot ar volframu, ūdeņraža atomi adsorbējas labāk.

1.2.2. Difūzijas kinētika

Norisinoties uz robežas metāls-šķidrums lādiņa pārnese, parādās nepieciešamība piegādāt pie šīs robežas reaģējošās vielas un aizgādāt no robežas produktus. Sadaļa, kas pēta reaģējošo vielu piegādi un produktu aizvadīšanu elektroķīmijā sauc par difūzijas kinētiku un vielu pievadīšanas un aizvadīšanas procesu par masas pārnese. Ir zināmi trīs masas pārnese veidi: difūzija, migrācija un konvekcija [2].

Difūzija - Elektroķīmiskas reakcijas laikā pie pašas robežas metāls šķidrums reaģējošo jonu koncentrācijas samazinās un produktu koncentrācija pieaug. Tāpēc, tālāk no elektroda var uzskatīt ko šo vielu koncentrācijas nemainās, tādēļ reakcijas laikā ir radusies reaģējošo vielu vai produktu koncentrācijas izmaiņas un šīs izmaiņas ir savādākas, kā līdzsvara apstākļos. Reaģējošie joni no tilpuma sāk pārvietoties elektroda virzienā, lai nepieļautu šīs izmaiņas. Līdzīgi notiek ar produktiem, kuri cenšas aizplūst no elektroda, jo tilpumā to koncentrācija ir mazāka.

Ievēdot jēdzienu vielas plūsmu, kas ir dotās komponentes molu skaits, kas izplūst caur vienu vienību šķērsriezuma laukuma vienā laika vienībā, difūzijas plūsmu var uzrakstīt sekojoši [2]:

$$j_D = D \text{grad} c \quad (21)$$

Kur $\text{grad} c$ – koncentrācijas gradients un D – difūzijas koeficients.

Migrācija - Lādētu daļiņu pārvietošanos elektriskā lauka ietekmē sauc par migrāciju. Katram elektrolītam piemīt omiska pretestība. Lādētu daļiņu plūsma noteiktā virzienā ir strāva, kas uz omisko pretestību rada sprieguma kritumu. Šī sprieguma krituma rezultātā lādētu daļiņu kustība izmainās un šo kustības izmaiņu sauc par migrāciju. Migrācijas plūsma rodas difūzijas slānī elektriskā lauka gradienta dēļ, tādēļ tās plūsmu uzraksta sekojoši [2]:

$$j_M = -Dc \frac{zF}{RT} \text{grad} \varphi \quad (22)$$

Kur z – aktīvā jona valence un φ – elektriskais lauks.

Konvekcija - Daļiņu pārvietošanās kopā ar šķidruma plūsmu. Šīs masas pārnese veids var rasties, piemēram, koncentrācijas gradienta dēļ, kā rezultātā mainās dažādās šķidruma vietās blīvums un sākas šķidruma kustība. Konvekcija var rasties temperatūras

izmaiņu dēļ, gāzu burbulišu dēļ, kas izdalās pie elektroda un parciālsplēdes dēļ sākas makroskopisku kustību. Konvekcijas radīto plūsmu var noteikt pēc sekojošas izteiksmes [2]:

$$j_K = c\vec{v} \quad (23)$$

Kur $\vec{v}$ – ir vielas kustības ātrums.

Kopīgā masas pārneses plūsma ir atsevišķo plūsmas komponentu summa:

$$j_\Sigma = j_D + j_M + j_K \quad (24)$$

1.2.3. Sprieguma – strāvas attiecība elektroķīmiskā reakcijā.

Viens no vispārīgākajiem vienādojumiem elektroķīmiskā reakcijā, kas saista strāvu un potenciālu, ir sekojošs [14]:

$$i = \vec{i} - \bar{i} = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\beta n \eta F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta)n \eta F}{RT}\right) \right] \quad (25)$$

Kur i_0 – apmaiņas strāva, η – virsspriegums, β – simetrijas faktors. $\vec{i}$ un $\bar{i}$ ir jau pieminētās strāvas reakcijas virzienā un atpakaļejošā virzienā uz elektroda virsmas. Piemēram, pie katoda, turpejošās strāvas virziens būs no metāla vidē, un atpakaļejošās strāvas virziens – no vides metālā. n ir elementārlādiņu skaits, kas piedalās vienā elementārā reakcijas solī.

Vispārīgāks šī vienādojums veids ir sekojošs [3]:

$$i = i_0 \left[\frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Ox}} \exp\left(-\frac{\beta n \eta F}{RT}\right) - \frac{C_R(0,t)}{C_R} \exp\left(\frac{(1-\beta)n \eta F}{RT}\right) \right], \quad (26)$$

Kas ir gandrīz tāds pats vienādojums, kāds ir (25), bet ar vienu atšķirību, - pirms eksponentes parādās attiecīgo jonu tipu koncentrācijas uz virsmas dalījums ar šo jonu tipu koncentrāciju tilpumā. Tā kā koncentrētākos šķīdumos uz virsmas koncentrācija ir gandrīz tāda pati kā tilpumā, pirmseksoentes reizinājums pazūd un tiek iegūts vienādojums (25). Ja virsspriegums ir negatīvāks kā 75mV [22] (120 mV [23]), tad otro eksponenti var neņemt vērā un paliek tikai sekojoša izteiksme:

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\beta n \eta F}{RT}\right), \quad (27)$$

kuru pārveidojot, iegūst Tāfeļa vienādojumu:

$$\eta = \frac{RT}{\beta n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\beta n F} \ln i \quad (28)$$

Ja virsspriegums kļūst mazāk negatīvs kā 20mV [22] (10mV [23]), tad:

$$i = -\frac{\lambda i_0 \eta F}{RT} \quad , \quad (29)$$

kas rāda, ka šajā virssprieguma intervālā strāvas un sprieguma atkarība ir lineāra. No (29) izteiksmes var atrast lādiņa pārnešanas pretestību:

$$\frac{\eta}{i} = -\frac{RT}{nFi_0} \quad (30)$$

Tāfeļa vienādojumu pazīst arī šādā izskatā:

$$\eta = a + b \ln i \quad ; \quad (31)$$

šeit $a = -\lg i_0$, $b = k_B T / e$.

No uzrakstītā var secināt, ka Tāfeļa vienādojumu, kas ļoti labi apraksta strāvas un sprieguma sakarību elektroķīmiskā sistēmā pie maziem virsspriegumiem, var iegūt, uzskatot, ka elektrons no metāla emitējas termiski.

1.2.4. Impulsu elektrolīze

Zinātniskajā literatūrā impulsa elektrolīzi plaši sastop tematikā par metālu pārklājuma iegūšanu elektroķīmiskā ceļā [24-28]. H. Y Cheh, kurš veltījis vairākas teorētiska tipa publikācijas par masas pārneši pulsējošā elektrolīzē, eksperimentāli pēta zelta uzklāšanu uz metāla elektroda pulsējošā līdzsprieguma režīmā [24]. Šī darba secinājumos atspoguļots fakts, ka pulsējošā elektrolīze npaceļ ātrumu kopīgai reakcijai salīdzinot to ar DC režīma elektrolīzi, bet palielina strāvas limitējošo vērtību, kā rezultātā uzlabojas pārklājuma īpašības. Šis secinājums ir visnotaļ būtisks. DC režīmā limitējošās strāvas vērtība tiek sasniegta difūzijas nepietiekamības dēļ. Plūstot strāvai no metāla šķīdumā, svarīgi, lai uz virsmas no šķīduma puses būtu pozitīvie joni, kas pieņem elektronus. Pieņemot elektronus jons izlādējas kļūstot par neitrālu produktu. Rezultātā jonu koncentrācija uz virsmas samazinās. Kad to koncentrācija uz virsmas ir nulle, tiek sasniegta limitējošā strāva. Tā kā tā ir DC, tad tā ir konstanta visā laika periodā un galvenais limitējošais solis šādā sistēmā ir difūzija. Impulsa elektrolīzē nav nekāda pamata uzskatīt, ka vidējā integrālā strāva ir mazāka par limitējošo strāvu DC režīmā. Līdz ar to impulsa strāvai ir jābūt daudz lielākai par limitējošo strāvu DC režīmā, un procesa ātrums impulsa laikā līdz ar to kļūst lielāks.

[25] atsaucē dzelzs elektrodam uzklāj Cr pārklājumu izmantojot asimetrisku mainīgu potenciālu kur pulsa ilgums ir 2s. Ar asimetrisku mainīgu potenciālu uznestais pārklājums ir gluds un bez mikroplaisām. Kad potenciāls ir anodisks tiek šķīdināti metāla substrāti, bet pie katodiska potenciāla uzņests Cr. Mainot anodiskā un katodiskā potenciāla amplitūdu panāk visoptimālāko attiecību, kad visi metāla substrāti nošķīst un Cr uzklājas uz tīru virsmu [25].

Niķeļa galvanizācijas process ir viens no plašāk lietotajiem procesiem metāla virsmas pulēšanā. Virsmas niķelēšanu izmanto gan dekoratīviem nolūkiem, gan tehnoloģiskiem nolūkiem. Vairākos darbos ir parādīts, ka impulsa elektrolīzes ceļā niķeļa pārklājums ir labāks, kā DC režīmā [26, 27]. [26] atsaucē izmanto īsus impulsus ar on-time 10μ un off-time 90μ , lai uznestu Ni nanokristālus uz nerūsējošā tērauda plates. Tiek variēts pulsa strāvas blīvums no $200 - 400 \text{ A/dm}^2$. Pīķa strāvas blīvumu palielinot līdz 300 A/dm^2 , pārklājums tika iegūts ar vien homogēnāks un kristāla izmēri samazinājās (pie 60 A/dm^2 grauda izmēri bija 200 nm , kamēr pie 300 A/dm^2 tie bija 50 nm), bet palielinot strāvas blīvumu virs 400 A/dm^2 , parādās mikroplaisas. Autori to skaidro ar lielu iekšējo spriegumu, kas rodas uz virsmas [26]. Tiek novērota arī pārklājuma cietības palielināšanās, palielinot pīķa strāvu. Pie pārāk lielas cietības iekšējie spriegumi uz virsmas var būt tik lieli, ka pārklājums saplaisā.

Parasti elektropārklājuma kristalizācijas process noris divos soļos. Pirmajā solī izlādējās niķeļa jons un otrajā solī ģenerējās niķeļa atoms. Otrais solis noris pēc diviem scenārijiem: niķeļa atoma iekļaušanās kristālā un kristāla augšana vai formējās jauns kodols. Otrais scenārijs notiek tad, ja kristāla augšanas ātrums ir tik lēns, ka nespēj pievienot ģenerētos atomus. Ir pierādīts, ka veidojošais virsmas kodola rādiuss ir funkcija no virssprieguma. Pie kam, šī funkcija ir apgriezti proporcionāla veidojošajam kodola rādiusam. Tas liecina, ka palielinot virsspriegumu, samazinās graudu rādiuss [28].

Ar pulsējošas elektrolīzes palīdzību viegli uznest divu metālu slāņus no viena elektrolīta [29, 30]. Tiek sajaukts elektrolīts ar diviem metālu piemaisījumiem, kuros viens no metālu joniem ir ar daudz lielāku koncentrāciju, kamēr otrs ar mazu koncentrāciju. To metālu uzsēšanās uz pamatnes, kuru koncentrācija ir liela, noteiks masas pārnese procesi, kamēr otru metālu uzsēšanās noteiks aktivācijas procesi. Kontrolējot izplūstošā lādiņa daudzumu katra impulsa laikā panāk divu metālu pārklājumu. Izmantojot bināru maisījumu (Ni-Mo) pārklājuma iegūšanai pulsa elektrolīzē, atrasts, ka Mo uzklāšanās ir ātrāka, kamēr frekvences ir lielas, un lēnāka, ja frekvence ir maza [29]. Kad pulsa frekvence ir liela, Nernsta difūzijas slānī dominē nestacionāra masas pārnese un uz robežvirsmas ir lielāks Mo koncentrācijas gradients. DC elektrolīzē vai pulsa elektrolīzē pie zemām frekvencēm dominē stacionāra masas pārnese, kā rezultātā Mo koncentrācija Nernsta difūzijas slānī samazinās [29].

Elektroķīmiska mikrokodināšana ir viens no veidiem, kā izveidot lielās integrālās shēmas elektronikā. Ar šādu paņēmieni kodinātās struktūras izmēri tiek limitēti ar reaģējošo jonu difūzijas garumu. Līdz ar to struktūras izmēri ir ar kārtu mikrometri. Zinot lielisko īpašību, ka pulsējošā elektrolīzē difūzijas slānī jonu koncentrācija oscilē, un oscilējošā difūzijas slāņa biezums ir tieši proporcionāls impulsa laikam ar nanosekunžu ($10 - 1000$ ns) sprieguma impulsiem var izkodināt struktūras, kuru izmēri ir ar kārtu 10nm [31]. Pie kam, tiek realizēta 3 dimensionāla strukturēšana, jo tās elektroda vietas, kuras atradīsies tuvāk atbalsta elektrodam, izmantos impulsa lādiņu vairāk, kā vietas, kuras atrodas tālāk [32].

Ne mazums darbu ir veltīts svina skābes akumulatoru uzlādei ar sprieguma un strāvas impulsiem [33-37]. Darbus vieno secinājumi, ka izmantojot impulsa lādēšanu, uzlādes laiks ir īsāks. Dažos režīmos sasniegts 10 reižu īsāks uzlādes laiks. Palielinās akumulatoru kapacitāte, palielinās dzīves laiks un ir iespēja desulfatizēt, jeb vienkāršiem vārdiem sakot, atjaunot vecus akumulatorus izmantojot impulsa lādēšanas režīmu.

Šajā darbā tiek pēģināta iespēja palielināt ūdens elektrolīzes efektivitāti izmantojot barošanā impulsus. Jau 1956. gadā Bokris [38] raksta, ka impulsu elektrolīze ir efektīvāka kā tradicionālā elektrolīze. 1970 – tajos gados parādās vesela patentu rinda [39-47], kuros apgalvots, ka izgudrota „ļoti” efektīva elektrolīze. Patentos aprakstīta ūdens dalīšanas shēma izraisa lielu rezonansi interesentos, bet izskaidrot šo shēmu un tās darbības mehānismu neviens nav spējis līdz šīm dienām un, pats svarīgākais, nav arī izveidota iekārta, kas dara to, kas aprakstīta minētajos patentos. Ir atrasts tikai viens raksts par ūdens elektrolīzi ar induktīviem sprieguma impulsiem. Literatūrā parādās aizdomas, ka tieši ar induktīviem sprieguma impulsiem panākta „ļoti” efektīvā elektrolīze iepriekš minētajos patentos. Šajā darbā tiek secināts, ka šāda tipa ūdens elektrolīzes efektivitāte nav atkarīga no elektrolīzes jaudas, kas ir pretrunā ar tradicionālas elektrolīzes uzskatiem [48].

Elektroķīmiskas šūnas ekvivalenta shēma satur nelineārus ķēžu elementus, tādēļ ir ļoti iespējams, ka pulsējošā elektrolīzē var uzlabot kopīgo enerģētisko efektivitāti ūdens elektrolīzes procesam. Balstoties uz šo pieņēmumu vairākās publikācijās [49, 50] tiek meklēta rezonanses frekvence uz ekvivalentās shēmas elementiem elektroķīmiskā šūnā sasniedzot enerģētiskās efektivitātes pieaugumu līdz 15%.

1.2.5. Galvenie procesi, kas risinās impulsa elektrolīzē

1.2.5.1. Dielektriķu polarizācija

Ūdens polarizāciju ārējā elektriskajā laukā tiek apskatīta vairākās publikācijās [51, 52]. Tā, kā dejonizētu destilētu ūdeni ar zināmiem nosacījumiem var aplūkot kā šķidru dielektriķi, tad īsi apskatīsim iespējamās polarizācijas parādības dielektriķos. Elektriskos lādiņus, pēc izturēšanās elektriskajā laukā, var klasificēt kā saistītus un brīvus. Brīvie lādiņi elektriskā lauka ietekmē var pārvietoties tilpumā, veidojot strāvas blīvumu. Dielektriķos pretējo zīmju lādiņi pastāv aptuveni vienādos daudzumos, kas savā starpā ir saistīti, tādēļ tos sauc par saistītiem lādiņiem. Elektriskais lauks nobīda pretēju zīmju lādiņu centrus saistītajos lādiņos un rodas moments, ko sauc par dipola momentu. Saistīto lādiņu nobīdi sauc par polarizāciju. Tātad, kondensatorā lauka ietekmē saistītie lādiņi nobīdās lauka virzienā. Tilpumā pretēju zīmju lādiņi kompensē viens otru un lauks iekšienē ir vienāds ar nulli, bet pie elektroda, kur paliek brīvais dipola gals, lauks nav nulle un tas cenšas izlīdzināties pievelkot pretēju zīmju lādiņus no elektroda. Ja dielektriķis ir starp kondensatora platēm, tad kondensators uzlādējas.

Gan pēc fizikālā, gan elektriskā rakstura, nobīdes strāva dielektriķos ir savādāka kā vadāmības strāva. Ja vadāmības strāvu var uzskatīt kā brīvo lādiņu kustību, tad nobīdes strāva ir masas pārbīde saistītajos lādiņos nelielos attālumos. Reālos dielektriķos vienmēr pastāv neliels daudzums brīvo lādiņu un tādēļ pastāv neliela vadāmības strāva, kas jau minēto fāzes nobīdi kondensatorā neļauj sasniegt 90^0 (pastāvot fāžu nobīdei starp strāvu un spriegumu 90^0 , ķēdē eksistē tikai reaktīvā jauda un netiek padarīts darbs).

Polarizāciju pēc tās mehānisma iedala vairākās daļās.

Elektronu polarizācija – dipola moments rodas no elektronu orbītas nobīdes attiecībā pret kodolu. Elektronu polarizācija notiek visu materiālu atomos un jonos un nav praktiski saistīta ar enerģijas zudumiem. Pie pakāpeniski pieaugoša sprieguma ķēdē, elektronu polarizācija ir ar svārstību raksturu un svārstību frekvence ir tāda pat kā molekulu svārstību frekvence, tādēļ bieži šo polarizāciju sauc par elastīgo, jeb rezonanses polarizāciju. Elektronu polarizācijas iestāšanās laiks ir ar kārtu 10^{-16} līdz 10^{-14} sekundes.

Otrs elastīgās polarizācijas veids ir jonu polarizācija, raksturīga cietām vielām ar jonu uzbūvi. Joni elektriskā lauka ietekmē maina savus savstarpējos attālumus kas mazāki par kristālrežģa izmēru. Polarizācijas iestāšanās laiks ir ar kārtu 10^{-14} līdz 10^{-12} sekundes.

Dipola polarizācija – Šis polarizācijas veids darbojas vielā, kuras molekulām ir patstāvīgs dipola moments, kaut nav pielikts lauks, piemēram, ūdens molekula ir polārā molekula ar lielu patstāvīgo dipola momentu. Uzliekot ārēju lauku, polārās molekulas

noorientējas lauka virzienā, kādēļ dažkārt šo polarizācijas veidu sauc par orientācijas polarizāciju. Molekulu noorientēšana saistīta ar pretestības pārvarēšanu, tādēļ šis polarizācijas veids ir saistīts ar enerģijas zudumiem. Dipola polarizācija laikā ir neperiodiska un to sauc arī par relaksācijas polarizāciju. Relaksācijas laiks ir konstants, kaut process ir neperiodisks un relaksācijas laiks ir laiks, kurā polarizācija izmainās e reizes (e – naturālā logaritma bāze) no brīža, kad lauks tiek uzlikts vai noņemts (depolarizācija). Relaksācijas laiks parasti ir ar kārtu 10^{-7} līdz 10^{-13} sekundes.

Starpslāņu polarizācija – piemīt cietām vielām ar nevienmērīgu struktūru un piemaisījumiem. Iemesls polarizācijai ir jonu un elektronu nobīde noteiktos ieslēgtos apgabalos ārējā lauka ietekmē. Relaksācijas laiks šādai polarizācijai ir ar kārtu 10^{-8} līdz 10^{-3} sekundes.

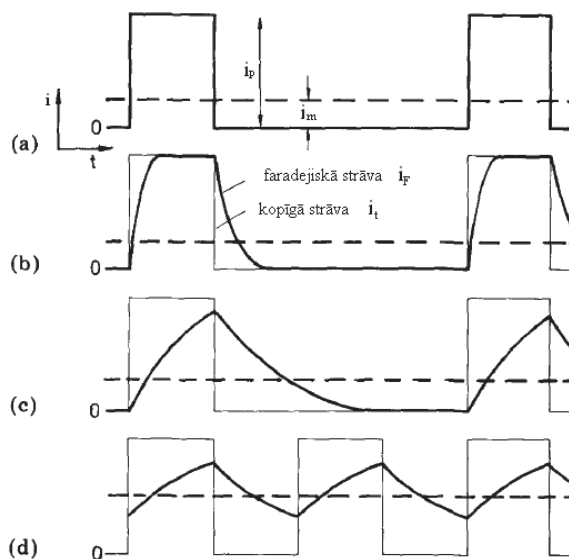
Bez nosauktajām polarizācijām vēl var pastāvēt arī šo polarizāciju kombinācijas, kas notiek reālos apstākļos.

Vairāki pētījumi apliecina, ka ārējā elektriskā laukā ūdens polarizējoties samazina blīvumu pie pašas robežvirsmas ar metālu [53-55]. Šāda blīvuma samazināšanās ir principā ekvivalenta ūdens iztvaikošanai. Tiek novērota arī ūdens molekulu sakārtošanās slāņos attālinoties no elektroda.

1.2.5.2. Kapacitatīvi uzlādes efekti

Pievadot impulss elektroķīmiskai šūnai, pirmkārt tiek pievadīts lādiņš elektriskajam dubultslānim (EDL – electric double layer). Strāva, kas lādē EDL ir kapacitatīva uzlādes strāva. Pēc tam, kad ir sasniegts uzlādes laikā virsspriegums, pie kura vērtības sākās reakcija, ķēdē papildus sāk plūst Faradejiska strāva jeb reakcijas strāva.

1.5.attēlā attēlota EDL kapacitātes ietekme uz pieliktā impulsa:



1.5.attēls. EDL kapacitātes ietekme pieliktajam impulsam:

- (a) EDL kapacitāte nemaz neietekmē impulsu;
- (b) ietekme ir, bet tā ir salīdzinoši maza pret impulsa laiku;
- (c) ietekme ir tik liela, ka Faradejiskā strāva pat nesasniedz impulsa strāvas vērtību;
- (d) EDL pat nepaspēj izlādēties, kad seko jau nākamais impulss [56].

Kopīgo strāvu elektroķīmiskā sistēmā tagad var uzrakstīt sekojoši:

$$i_t = i_c + i_F \quad (32)$$

kur i_c ir EDL uzlādes strāva. i_F un i_c var atrast pēc labi zināmām sakarībām [56]:

$$i_F = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (33)$$

$$i_c = dQ/dt = Cd\eta/dt \quad (34)$$

(33) α ir transformācijas koeficients. Pārējie apzīmējumi ir ar to parastajām nozīmēm. Kombinējot (32), (33) un (34) izteiksmi, tad integrējot pa periodu, iespējams atrast uzlādes un izlādes laiku. Dažādās sistēmas uzlādes laiks variē no 0,005 μ s līdz 400 μ s [56].

Uzlādes laiks literatūrā tiek definēts kā laika moments, kurā faradejiska strāva sasniedz 99% no impulsa strāvas, kamēr izlādes laiks ir laiks, kurā faradejiska strāva nokrīt zem 1% no impulsa strāvas [56, 57].

1.2.5.3. Masas pārnese efekti

Lai teorētiski noskaidrotu masas pārnese procesu dabu pulsējošā elektrolīzē ir jāatrisina difūzijas vienādojums nestacionāros apstākļos. Gan analītiski, gan skaitliski tas ir veikts vairākās publikācijās [24, 58-62].

Pirmais uzdevums ir pieņemt apstākļus kādos risināt difūzijas vienādojumu. [24, 58-62] atsaucēs vienādojums tiek risināts uz rotējoša diska elektroda, kura īpašības ir labi zināmas. Piemēram, labi ir zināms Nernsta difūzijas slāņa biezums uz rotējoša diska elektroda. Rotējoša diska elektroda ātrums tiek pieņemts kā konstants un tā rādiuss un attālums līdz atbalsta elektrodam ir salīdzinoši daudzkārt lielāks kā Nernsta difūzijas slāņa biezums. Lādiņa daudzums, kas izplūst caur robežvirsmu eksperimenta laikā tiek pieņemts tik mazs, ka reaģējošo sugu noārdīšanas elektrolītā var neņemt vērā. Elektriskā migrācija un nefaradejiskie procesi netiek ņemti vērā. Difūzijas slānis ir plāns salīdzinot ar momentāno robežslāni. Šādos apstākļos reaģējošo jonu koncentrāciju laikā nosaka konvektīvs difūzijas vienādojums [58]

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (35)$$

Šo vienādojumu skaitliski atrisina [58] atsaucē, bet [59-61] atsaucē ir atrisināts vienādojums bez konvekcijas locekļa (otrais loceklis kreisajā pusē (35) vienādojumā). Tādā gadījumā vienādojums izskatās sekojošs:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (36)$$

Un vēlāk apskatītie rezultāti ir ļoti tuvi.

Lai atrisinātu (35) vai (36) vienādojumu nepieciešams noformulēt sākuma nosacījumus un robežnosacījumus. Visās apskatītajās publikācijās [58-63] tiek uzdoti sekojoši robežnosacījumi: sākuma momentā, kad $t = 0$, reaģējošo jonu koncentrācija pie visām z vērtībām ir vienāda ar jona koncentrāciju tilpumā:

$$c = c_{\infty} \quad (37)$$

Kad $t > 0$, koncentrācija tālu no elektroda ir vienāda ar koncentrāciju tilpumā [58]:

$$c = c_{\infty} \text{ laikā } t > 0 \text{ un } z \rightarrow \infty \quad (38)$$

Kad $t > 0$ un $z = 0$ (tieši uz virsmas) robežnosacījums ir sekojošs [58, 59]:

$$-D \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{i(t)}{nF} \text{ kad } t > 0 \text{ un } z=0 \quad (39)$$

Vienādojums (35) ar dotajiem robežnosacījumiem ir atrisināts gan skaitliski, gan analītiski. Pārsvārā vienādojums atrisināts taisnstūrveida impulsiem, dodot (39) nosacījuma dalījumu pa

laiku, kad impulss ir ieslēgts un impulss ir izslēgts [24]. [59] atsaucē atrisinājums dots taisnstūrveida un trīsstūrveida impulsiem.

Atrisinājums vienādojumam (35) ir visai grūti interpretējams, bet daudz labāk interpretējams ir attiecība starp impulsa režīma limitējošo strāvu un DC limitējošo strāvu [24, 58-62]. Limitējošā strāva tiks sasniegta, kad uz virsmas reaģējošo jonu koncentrācija būs vienāda ar nulli. Šī attiecība ir atrasta teorētiski un salīdzināta ar eksperimentālajiem datiem.

9 reizes lielāku impulsa limitējošo eksperimentāli iegūst [58] pie perioda 1ms un aizpildījuma koeficienta 10%. Mainot periodu vai aizpildījuma koeficientu, attiecība mainās sekojoši: palielinot aizpildījuma koeficientu vai periodu attiecība samazinās [24, 58-62].

Interesantu masas pārnese modeli piedāvā Ibls un Puippe [57]. Nernsta difūzijas slānī koncentrācija oscilē. Oscilējošā slāņa biezums ir tieši proporcionāls impulsa laikam. Tas nozīmē, jo īsāks impulsa laiks, jo plānāks ir oscilējošais difūzijas slānis. Ar šādu slāņa oscilāciju viegli izskaidrot daudz gludāku pārklājumu galvanizācijas procesā. Jo plānāks difūzijas slānis, jo tas labāk kopē elektroda virsmu. Šī paša īpašība tiek izmantota arī mikrokodināšanā, panākot daudz lielāku kodināšanas izšķirtspēju pie super īsiem impulsiem.

1.2.5.4. Faradejisku un ne-Faradejisku procesu atdalīšana

Šajā apakšnodaļā ar Faradejisku strāvu saprot reakcijas strāvu uz robežas metāls – elektrolīts. Savukārt ar ne-Faradejisku strāvu saprot kapacitātes uzlādes strāvu, jeb saucamo nobīdes strāvu. Tātad ne-Faradejiskas strāvas gadījumā, ārējā ķēdē strāva plūdis, bet nenotiks lādiņa pārnese starp metālu-elektrolītu. ne-Faradejisks process ir elektroķīmiskās šūnas ģeometriskās kapacitātes uzlāde, kā arī EDL uzlāde. Šeit ar ne-Faradejisku procesu netiek apskatīts process, kad, piemēram, elektrons pēc pārnese elektrolītā un pabūšanas solvatācijas mākonī, atgriežas atpakaļ elektrodā.

Pauls Delahajs (Paul Delahay) savā darbā par *a-priori* EDL uzlādes strāvas atdalīšanu raksta „Faradejiskus un uzlādes procesus *a-priori* nevar atdalīt nestacionāros elektrodu procesos tāpēc, ka lādiņa atdalīšanas vai rekombinācijas fenomens uz elektroda-elektrolīta virsmas nevar notikt bez ārējas strāvas. Ir tikai divi limitējoši gadījumi, kad tas var notikt: pie absolūti polarizējamiem vai pie absolūti atgriezeniskiem elektrodiem” [63].

Absolūti polarizējams elektrods ir tāds, kura virsma ir bloķēta un lādiņa pārnese nenotiek. Notiek tikai dubultslāņa uzlāde. Savukārt absolūti atgriezenisks process būs tad, kad visa elektroenerģija pāries ķīmiskā enerģijā. Līdz ar to no [63] atsaucies dotais citāts šķiet pašsaprotams. Piemēram, var iedomāties, ka Faradejisku un nefaradejisku procesu strāvas ir atdalītas. Pie absolūti polarizējamiem elektrodiem nestacionaritātes brīdis ir EDL kapacitātes uzlāde. Kad EDL kapacitāte ir uzlādēta, tad iestājas līdzsvars un vairs nevar runāt par [63]

atsauces secinājumam. Otrajā gadījumā, visi joni, kas piedifundējuši pie elektroda izreaģē. Neeksistē EDL uzlāde, jo nestacionaritāte ir tikai lādiņa pārnese.

Lai kā arī šķistu pašsaprotams [63] atsaucē secinājums, to mēģina noliegt autori [64] atsaucē. Galvenokārt tie balstās uz faktu, ka ģenerālais vienādojums, kur summējas faradejiskās strāvas un EDL uzlādes strāvas ir iespējams gadījumā, ja neeksistē specifiskā jonu adsorbcija uz virsmas. Ja tas ir iespējams, tad summas abus locekļus var atdalīt. Principā neeksistējot specifiskai adsorbcijai, iespējams atdalīt Faradejiskās reakcijas un EDL uzlādes strāvas [64, 65].

Vēl elektroķīmiskā šūnā eksistē ģeometriskā kapacitāte, kuru pārsvarā klasiskos elektroķīmiskos darbos neņem vērā, jo tā ir neievērojami maza, bet ja darbojas ar impulsiem, tomēr dažos gadījumos tā ir jāņem vērā.

1.3. Ūdens fotoelektrolīze

Fotoelektroķīmiskā ūdeņraža ražošana ir balstīta uz ūdens sadalīšanu fotokatalītiskā reakcijā uz robežvirsmas pusvadītājs – elektrolīts [66]. Pusvadītāja elektrodu, iemērcot elektrolītā, robežvirsmā rodas potenciāla starpība, kas atdala pusvadītāja pamat-lādiņnesējus, bet gaismas ietekmē ierosinātie nelīdzsvara lādiņnesēji arī atdalās un rada papildus potenciāla starpību, kas summējoties ar robežvirsmā esošo, var būt pietiekoša, lai sadalītu ūdens molekulu, ja ķēde tiek noslēgta (pusvadītāja elektrodu savienojot ar tajā pašā šķīdumā iemērkto palīgelektrodu). Ja pusvadītāja elektrods ir ar elektroniem kā pamat-lādiņnesējiem (n-tipa), tad uz tā sāk norisināties jonizēta ūdens oksidēšanās reakcija ($\text{OH}^- \rightarrow \text{e}^- + \text{O}$), kamēr ūdeņraža jonu reducēšanās reakcija norisinās uz palīgelektroda. Rezultātā pie pusvadītāja elektroda izdalās molekulārs skābeklis, bet pie palīgelektroda - molekulārs ūdeņradis. Ūdeņradi, kas iegūti, tikai izmantojot saules gaismu, var uzkrāt un vēlāk izmantot enerģētikā siltuma un elektrības iegūšanai ar kurināmā elementu šūnām, padarot visu enerģijas aprites procesu ekoloģisku (enerģijas resurss ir ūdens un saule, iegūst siltumu un elektrību, bet izmeši - tīrs ūdens).

Neskatoties uz to, ka fotoelektroķīmiskā ūdeņraža ražošana ir vienkārša un ekoloģiska, nopietns izaicinājums mūsdienu materiālzinātnē ir atrast piemērotu pusvadītāja materiālu, kuru varētu izmantot fotoelektroķīmiskā šūnā kā fotoelektrodu. Šādam materiālam ir jāapmierina vairākas prasības [66]:

- a) jābūt ar atbilstošu aizliedztās zonas platumu, kas ļautu utilizēt pēc iespējas lielāku Saules radiācijas enerģijas daļu;

- b) aizliegtās zonas novietojumam absolūtajā potenciāla skalā ir jābūt tādām, lai tas ietvertu ūdens oksidēšanās – reducēšanās potenciālus;
- c) materiālam ir jābūt viegli iegūstamam, lētam un noturīgam pret koroziju apstākļos, kuros to izmanto.

Aizliegtā zona ar platumu 2eV (620 nm, kas atbilst oranžai gaismai) ir tas optimums, kurā ir ietverta ūdens oksidēšanās un reducēšanās potenciāli [67]. Ja šāda materiāla zona būtu novietota potenciāla skalā atbilstoši ūdens oksidēšanās un reducēšanās potenciāliem, 40% Saules radiācijas enerģijas spontāni dalītu ūdeni, ja materiāls būtu iemērķts un elektriski saslēgts ar atbilstošu palīg-elektrodu.

Materiāli, kuriem piemīt šādas īpašības, ir pārejas grupas metālu oksīdu pusvadītāji. Zinātniskajā literatūrā līdz šim ir demonstrēts, ka augstāk minētās prasības spēj izpildīt materiāli ar platu aizliegto zonu, tādi kā titāna dioksīds [68]. Saules spektrā UV daļa ir neliela, tādējādi kopīgā ūdens sadalīšanās efektivitāte būs zema.

Izmantojot materiālus ar šaurāku aizliegto zonu, kā rezultātā elektroda materiālā absorbēsies lielāka daļa no Saules enerģijas, fotoelektrolīzes procesa norisei būs nepieciešams pielikt ārēju potenciālu, kas mazinās dalīšanās efektivitāti.

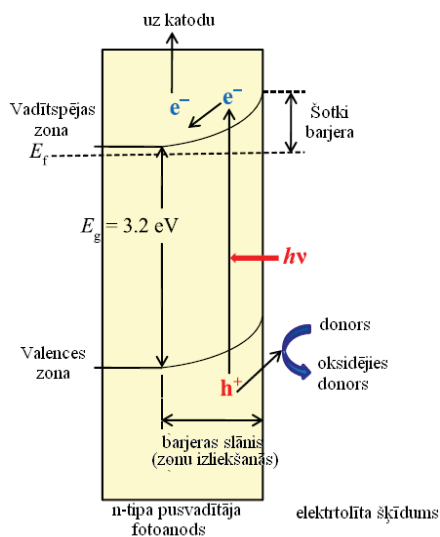
Viens no metālu oksīdiem, kas varētu darbināt ūdens fotolīzi ir dzelzs oksīds hematīts Fe_2O_3 . Šis materiāls ir izraisījis pastiprinātu interesi, jo tā aizliegtā zona ir ar atbilstošu platumu, to ir viegli sintezēt un tas ir noturīgs pret koroziju plašā pH reģionā [67]. Tomēr, šim materiālam ir mazs gaismas ierosināto lādiņnesēju difūzijas ceļa garums un zonu novietojums gluži neatbilst ūdens sadalīšanas potenciālam [69]. Lai novērstu šos trūkumus, pētnieki visā pasaulē darbojas divās frontēs: meklē jaunas materiāla sintēzes metodes, lai mainītu attiecību starp virsmu un tilpumu, tas ir, nanostrukturējot to, vai arī leģējot to ar citiem elementiem.

Nepieciešamība pēc nanostrukturēta materiāla rodas divu apstākļu dēļ: Fe_2O_3 materiālā foto-ierosinātā lādiņa difūzijas ceļa garums aprobežojas 2-4 nm robežās, tanī pašā laikā gaismas absorbcijas dziļums ir virs 100 nm [70]. Materiāla virsmas morfoloģiju strukturējot līdz nanoizmēru līmenim tā, lai mazāko struktūras elementu izmērs ir lielāks vai vienāds ar fotoģenerēto lādiņnesēju īpatnējo difūzijas ceļa garumu, būtu iespējams iegūt materiālu, kurš efektīgi absorbē redzamo gaismu un sadala ūdeni.

Leģējot, vai aizstājot Fe katjonu ar citiem elementiem Fe_2O_3 materiālā, tiek radīti piemaisījumu līmeņi tuvu pie vadāmības vai valentās zonas malām, kā arī deformējas režģis; tas ir - mainās zonu novietojums enerģētiskajā skalā un, materiāla fotoelektroķīmiskā aktivitāte kļūst lielāka.

vidē elektronu, kas injicējas pusvadītāja vadītspējas zonā. Fotoinjicētais elektrons turpina savu ceļu caur pusvadītāju uz vadošu pamatni un tālāk pa ārējo ķēdi līdz palīgelektrodam, veicot elektrisku darbu. Šādā šūnā vide absorbē gaismas kvantu un vide spēlē ļoti svarīgu lomu šo šūnu efektivitātē. Papildus šādās šūnās var izmantot pusvadītājus ar platu aizliegto zonu, jo gaismu absorbē krāsvielas monoslānis ar intensīvu gaismas absorbciju redzamās gaismas viļņu diapazonā, kas uzsēdināts uz platzonas pusvadītāja virsmas [68].

Fotosintēzes šūna darbojas pēc līdzīgiem principiem, tikai šajā šūnā šķīdumā ir divas red-ox sistēmas. Par piemēru var aplūkot ūdens fotolīzi, kurā n-tipa pusvadītājas kalpo kā anods un metāla loksne kalpo kā katods. Ja pusvadītāja fotoelektrods ir p-tipa, tad lomas ir mainītām vietām. Pirms fotoreakcijas, uz robežvirsmu fotoelektroda un elektrolīta robežvirsmu ir izveidojies barjeras slānis, kura rašanās iemesls ir līdzsvara iestāšanās sekas starp divām fāzēm (1.7.attēls).



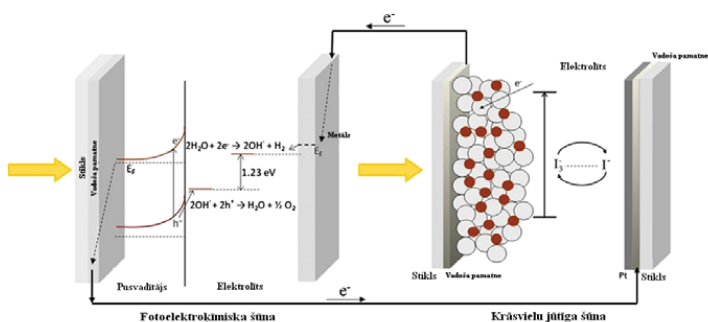
1.7.attēls. Shematiski attēlota zonu izliekšanās uz robežvirsmas pusvadītājs-elektrolīts [72].

Uzspīdinot pusvadītāja elektrodam gaismu, kuras fotonu enerģija ir lielāka par pusvadītāja aizliegtās zonas platumu (E_g 1.7.attēlā), elektrons no valences zonas pusvadītājā pārlēc uz vadītspējas zonu, atstājot valences zonā caurumu. Izveidojas elektrona-cauruma pāris. Zonu izliekuma dēļ elektrons no cauruma var tikt atdalīts, pateicoties potenciāla starpībai, kas radusies barjeras slānī. Šo atdalīšanu var raksturot ar trim soļiem:

- (i) cauruma difūzija valences zonā līdz pusvadītāja-elektrolīta robežvirsmi;
- (ii) cauruma – cauruma akceptora reakcija (ja, piemēram, elektrolītā pie pusvadītāja elektroda ir paaugstināta OH^- jonu koncentrācija, tad liekais elektrons no OH^- jona transformēsies pusvadītājā, neitralizējot caurumu);
- (iii) ierosinātā elektrona transports vadītspējas zonā līdz vadošai elektroda pamatnei;
- (iv) elektrona transports pa apkārtējo ķēdi līdz palīgelektrodam, kam seko ūdeņraža izdalīšanās reakcija transformējoties elektronam vidē un reaģējot, piemēram, ar ūdens molekulu.

Pateicoties otram solim, ārējā ķēdē novēro fotostrāvu, kas raksturo fotoelektroda aktivitāti [73].

Literatūrā tiek aplūkotas arī tā saucamās tandēma šūnas (1.8.attēls). Tandēma šūnas uzbūve balstīta uz divu fotosistēmu virknes slēgumu: fotoelektroķīmiska šūna un krāsvielu jūtīga šūna. Zilā Saules starojuma daļa ierosina fotoelektroķīmiskā šūnā elektrona – cauruma pāri. Caurumi migrē līdz elektrolīta robežvirsmi, kur tie reaģē ar cauruma akceptoru. Elektroni savukārt migrē pa elektrisko ķēdi līdz krāsvielas jūtīgai šūnai. Tajā, tuvā infrasarkanā un redzamā gaismā jau ierosinājusi elektrona-cauruma pāri. Caurumi savāc elektronus no fotoelektroķīmiskas šūnas, kamēr elektroni, kuri, ir gatavi piedalīties ūdeņraža izdalīšanās reakcijā, tiek piegādāti fotoelektroķīmiskās šūnas palīgelektrodam. Abas šūnas ir neatkarīgas viena no otras, krāsvielu jūtīga šūna pilda ārējā potenciāla pielikšanas funkciju, bet tas notiek tīri gaismas ietekmē. Piemēram, parādīts, ka šāda tandēmšūnas efektivitāte jau sasniedz 8,46%, atvērtais ķēdes potenciāls 0,797 V un aizpildījuma faktors (FF-Fill Factor) 0,712 [68].



1.8.attēls. Tandēma šūnas shematisks attēls [68].

Pēdējos 25 gados ir sasniegti ievērojami panākumi fotoelektroķīmijā, kas saistīti gan ar eksperimentāliem, gan teorētiskiem pētījumiem. Teorētiski izpētīti vienādojumi, kas

apraksta procesa kinētiku no dažādiem aspektiem, sākot no rekombinācijas līdz lādiņa pārnesei. Inovatīvās fotoelektrokīmiskās šūnās sasniegta efektivitāte no 15 – 17%; 10% sasniedz foto-asistēta ūdens elektrolīzes šūna un 1-3% efektivitāti sasniedz šūnas, kuras bez papildus ārēja enerģijas avota, izņemot gaismu, daļa ūdeni fotolīzes ceļā. Vispiemērotākais fotoelektrods būtu pusvadītājs, kura aizliegtā zona būtu reģionā no 1,1 eV līdz 1,7 eV. Diemžēl, tādi pusvadītāju materiāli nav stabili, ilgstoši darbojoties šķīdumos [69]. Runājot par apskatīto šūnu cenu un efektivitāti, tās atrodas pa vidu starp fotovoltiskajiem elementiem un fotosintēzes šūnām. Pusvadītāja stabilitātes problēmu risina, uz pusvadītāja uzklājot plānu metāla slāni tā izveidojot aizsargkārtu. Savukārt šāds slānis pastiprina rekombināciju, jo kalpo kā elektronu ķērājs un, arī kā caurumu ķērājs, rezultātā norekombinējot gaismas ierosinātos atdalītos lādiņus. Ar litogrāfijas palīdzību uzklājot ļoti viendabīgu monoatomāru metāla slāni, šajā jomā ir sasniegti ievērojami rezultāti [67].

Metālu oksīdu pusvadītāja materiāli ir stabili un noturīgi pret koroziju plašā pH intervālā. TiO_2 ir šim mērķim viens no visplašāk pētītajiem materiāliem; arī viens no pirmajiem pusvadītājiem, ar kuru tika sadalīts ūdens fotolīzes ceļā bija SrTiO_3 , kas bija arī pirmais ABO_3 režģa materiāls, kas tika izmantots šādiem mērķiem. Tomēr ilgstoši darbojoties tas zaudēja masu, līdz ar to parādot savu nestabilitāti. WO_3 bija pirmais pusvadītājs, kura aizliegtā zona bija mazāka par TiO_2 un uz kura tika sadalīts ūdens fotolīzes procesā. Šis materiāls ir stabils skābā un sārmainā vidē, bet mainot līdzsprieguma komponentes vērtību uz oksidētu W stiepli, novērota sastāva izmaiņa [69].

Liels skaits citu oksīdu ir mēģināts izmantot par elektrodu materiālu fotolīzes procesam. Piemēram, V_2O_5 , Bi_2O_3 , PbO , CuO , CoO . Šī sērija bija nestabili. SnO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_3 un Nb_2O_5 bija stabili, bet aizliegtā zona atļāva tos lietot tikai tālajā UV spektra daļā. CdO , CdFe_2O_4 , $\text{Pb}_2\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{6,5}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{16}$, $\text{Hg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ un $\text{Hg}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ bija stabili un darbojās redzamajā spektra reģionā, bet zonu novietojums neatbilda ūdens dalīšanai, kā dēļ bija jāpieliek liels anodisks potenciāls ūdens sadalīšanai [69].

Atrisinot stabilitātes problēmu, papildus ir materiāls jāoptimizē no aizliegtās zonas platuma viedokļa un no zonu novietojuma pret ūdens reducēšanās oksidēšanās potenciālu absolūtās enerģijas skalā. Diemžēl ir parādīta lineāra sakarība starp aizliegtās zonas platumu un zonu potenciāla nobīdi negatīvajā virzienā. Tas nozīmē, ka pret ūdens reducēšanās – oksidēšanās potenciāla optimālu novietojanos nostājas pusvadītāji ar platāku aizliegto zonu, tādējādi neatļaujot izmantot lielāko tiesu Zemes virsmu sasniegušo Saules starojuma enerģiju [69].

Daudzsoļošs pusvadītāja elektroda materiāls fotoelektrokīmiskā šūnā, kas ir izdevīgā pozīcijā gan no aizliegtās zonas platuma viedokļa, gan no zonu novietojuma potenciāla skalā

pret ūdens oksidēšanās – reducēšanās potenciālu, ir viens no populārākiem un izplatītākiem dzelzs oksīdiem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, saukts par hematītu. Nestehiometriskā maisījumā hematīts kļūst par metāla oksīda pusvadītāju ar aizliegtās zonas platumu no 1,9 – 2,2, atļaujot izmantot 40% no Saules starojuma enerģijas. Šis materiāls ir lēti sintezējams, noturīgs plašā pH reģionā un nav toksisks.

Protams, eksistē arī problēmas šim materiālam, un viena no tām ir foto-ģenerēto lādiņu rekombinācija, kas ir ievērojami lielāka, kā, piemēram, TiO_2 fotoelektrodam. Papildus rekombinācijai šis materiāls ir ar lielu absorbcijas dziļumu redzamajai gaismai. Palielinātas rekombinācijas cēlonis ir pārāk īss atdalīto lādiņu difūzijas ceļa garums (2-4 nm) [70]. Lielais absorbcijas dziļums un īsais difūzijas garums konfliktē viens ar otru, un šī konflikta atrisinājums varētu dot izcilu fotoelektrodu ūdens sadalīšanas vajadzībām fotoelektrokīmiskā šūnā.

Šī konflikta atrisināšanai tiek pētīti divi galvenie virzieni: materiāla virsmas nanostrukturēšana, un hematīta materiāla legēšana (Fe aizstāšana ar citiem katjoniem). Turpmāk šajā literatūras aprakstā tiek detalizēti iztirzātas hematīta fizikālās īpašības, sintēzes metodes un tā legēšana ar citiem elementiem.

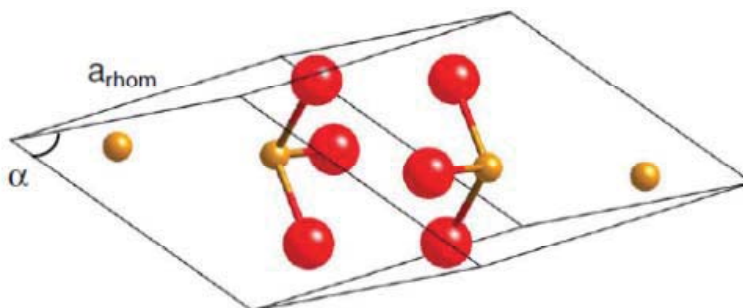
1.3.2. Hematīta fizikālās un fotoelektrokīmiskās īpašības

Dzelzs ar tā 26 elektroniem atomā Mendelējeva periodiskajā tabulā pieder pie III grupas pārejas metāliem; tā izotopi ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe un ^{58}Fe ir stabili uz Zemes. Valences elektroni, tāpat kā visiem pārejas metāliem, izvietojas vairākās orbītās, tādēļ savienojumos Fe var mainīt oksidēšanās pakāpi. Normāli, Fe ir astoņi valences elektroni un skābekļa elektronegativitātes dēļ Fe var veidot bivalentu vai trivalentu saiti ar skābekli. Izveidojies stabils savienojums (Fe_2O_3) ir dzelzs oksīds, viens no visplašāk sastopamajiem oksīdiem uz Zemes [74].

Dzelzs oksīds var būt dažādās fāzēs: alfa (hematīts), beta, gamma (maghemīts) un epsilon. Temperatūrās, kas augstākas par 650-1000 (atkarībā no apstākļiem) $^{\circ}\text{C}$, hematīts jeb $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pāriet magnetītā Fe_3O_4 . Ja dzelzs oksīdu veido tikai Fe^{2+} jons, tad veidojas FeO [74].

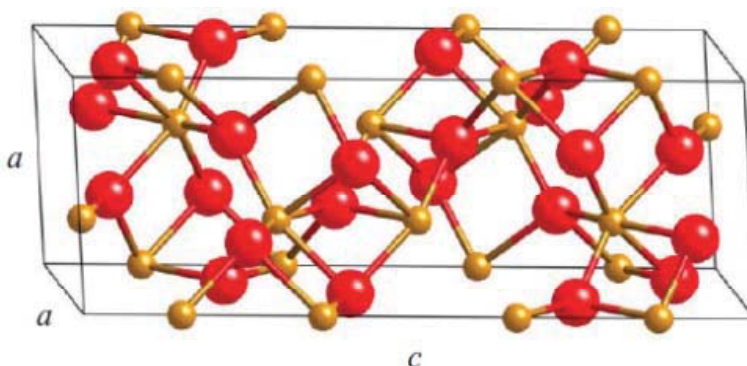
1.3.2.1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristalogrāfiskā režģa struktūra

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristāls ir korunda tipa, līdzīgi kā Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 kristāliem [75]. Pamatā to veido FeO_6^{6-} oktaedri, kur oktaedra virsotnēs atrodas skābekļa atomi un centrā oktaedrālajos tukšumos ir Fe katjons.



1.9.attēls. α -Fe₂O₃ primitīvā šūna (sarkanie – skābekļa joni, dzeltenie – dzelzs joni).

Tā primitīvā šūna ir romboedriska (1.9.attēls). Režģa parametrs ir 5,474 Å un leņķis starp romboedra malām - 55,195 grādi.

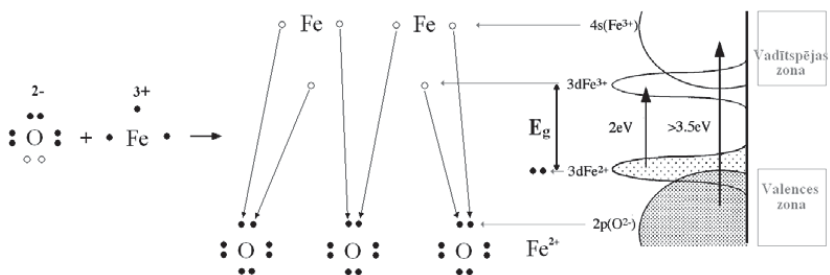


1.10.attēls. α -Fe₂O₃ heksagonāla primitīvā šūna.

α -Fe₂O₃ eksistē arī 30 atomu heksagonāla primitīvā šūna, kas attēlota 1.10.attēlā. Aprēķinātās režģa konstantes $a = 5.067\text{Å}$ un $c = 13.882\text{Å}$. Heksagonālā primitīvā šūna satur sešus [FeO₆] oktaedrus kas vērsti pa [0001] plakni, precīzāk pa O₃-Fe-Fe-O₃. Fe-Fe attālums slānī ir īsāks, kā tas pats attālums starp slāņiem [76].

1.3.2.2. Hematīta elektriskās īpašības

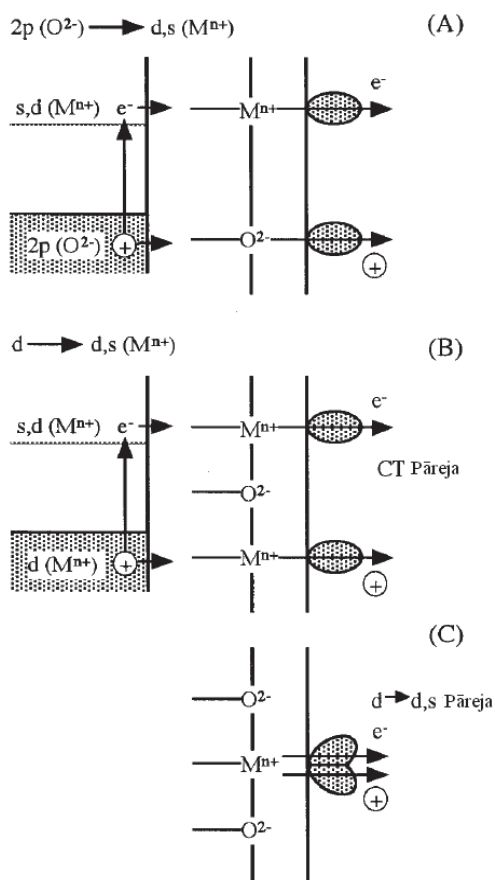
Kā redzams α -Fe₂O₃ elektronu zonu shēmā 1.11.attēlā, skābeklis ir gatavs pieņemt divus dzelzs elektronus, lai papildītu savu 2p līmeni, bet dzelzs ir gatavs atdot trīs elektronus, iztukšojot savu 4s līmeni un atdodot vienu elektronu no 3d līmeņa.



1.11.attēls. Zonu veidošanās shematiskais attēlojums α -Fe₂O₃ materiālā.

Ja maisījums ir stehiometrisks, tad valences zonu veido O 2p orbitāles un vadītspējas zonu izveido Fe 3d un 4s līmeņi. Skābekļa vakances rezultātā, Fe³⁺ vietā rodams Fe²⁺ katjons, kas ir atdevis divus elektronus, bet vienu paturējis pie sevis. Šis elektrons piedalās valences zonas veidošanā, tās augšējā malā izveidojot savu līmeni Fe²⁺ 3d.

Lādiņa pārnese aizliegtajā zonā var norisināties pēc trīs scenārijiem, kuri ir ilustrēti 1.12.attēlā.



1.12.attēls. Attēlā parādītas trīs iespējamās lādiņa pārnese $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ materiālā.

(A) attiecas uz gadījumu, kad valences zonu veido O 2p līmenis un vadītspējas zonu Fe 3d un 4s līmeņi. (B) gadījumā valences zonu veido Fe 3d līmenis un vadītspējas zonu Fe 3d un Fe4s līmeņi. Ierosinājums notiek starp kaimiņu Fe^{2+} un Fe^{3+} katjoniem. (C) gadījumā lādiņa pārnese notiek Fe katjonā starp 3d līmeņiem. Precīzāk starp T_{2g} un E_g d līmeņiem vai starp Fe 3d un 4s līmeņiem [77].

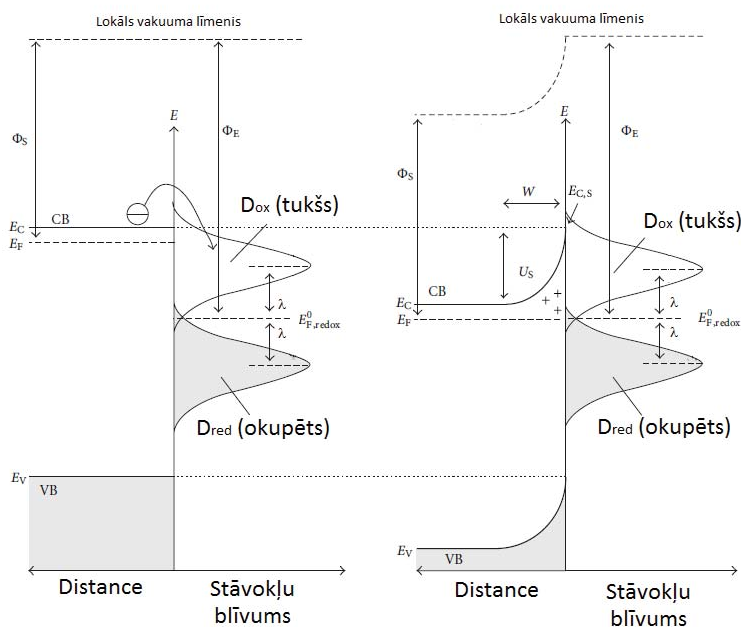
Kura no pārejām dominē fotoelektroķīmiskā reakcijā, vēl literatūrā ir diskutabls jautājums [70]. Mainot stehiometriju $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, būtiski mainās materiāla fotovadāmība, kas vedina domāt, ka (B) pāreja 1.12.attēlā dominē. No optiskajiem absorbcijas spektriem tā ir netieša pāreja ar aizliegtās zonas platumu 2,0 - 2,2 eV. Šī pāreja ir atbildīga par tipisko sarkanbrūno $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ krāsu. (A) variantā attēlotā pāreja ir tieša ar aizliegtās zonas platumu 3-3,2 eV.

1.3.2.3. Robežvirsmas α -Fe₂O₃ elektrods/elektrolīta šķīdums

Lai radītu pusvadītāja elektrodu, kas efektīvi varētu darbināt fotoelektroķīmisku reakciju, būtiski ir saprast tā mijiedarbību ar elektrolīta šķīdumu. Zonu shēma pirms un pēc kontakta ar elektrolītu ir attēlota 1.13.attēlā. Pusvadītājā elektronu enerģētisko stāvokli apraksta ar zonām. Valences zona tiek apzīmēta ar VB (Valence Band) un vadītspējas zonu apzīmē ar CB (Conduction Band). Enerģijas skalā (E ass 1.13.attēlā) pusvadītāju apraksta ar valences zonas augšējās malas enerģiju, ko apzīmē ar E_V , vadītspējas zonas apakšējās malas enerģiju E_C un Fermī līmeņa enerģiju E_F , kurā varbūtība atrasties elektronam ir 0,5. Dabiskā pusvadītājā Fermī līmenis atrodas pa vidu starp E_V un E_C . Dēļ nestehiometrijas, kā rezultātā izveidojas skābekļa vakances, hematīts tipiski ir n-tipa pusvadītājs kura Fermī līmenis enerģijas skalā novietojas tuvu E_C līmenim [78]. Enerģijas starpība starp E_C un E_V tiek saukta par aizliegtās zonas platumu.

Elektrolītā savukārt enerģētisko stāvokli nosaka reducējošie un oksidējošie jonu tipi, jeb vēlme reducējošam tipam atdot elektronu un oksidējošam tipam pieņemt elektronu. Tā kā šķīdumā notiek dinamiskas izmaiņas, vislabāk reducēšanās un oksidēšanās stāvokļa blīvumu aprakstīt ar Gausa sadalījumu, kur varbūtīgākais enerģētiskais stāvoklis ir sadalījuma maksimumā. Abu sadalījumu krustpunkts attēlo analoģu Fermī līmeni, kā tas ir pusvadītājā, un to sauc par red-ox Fermī līmeni $E_{F(redox)}^0$ [78, 79]. Varbūtība elektronam atrasties $E_{F(redox)}^0$ enerģijas līmenī ir 0,5. Enerģijas starpība λ tiek saukta par reorganizācijas enerģiju, kura parāda, kā izmainās elektrona enerģija, tam atbrīvojoties vai piesaistoties attiecīgi oksidējošā vai reducējošā jona daļai.

Iemērcot pusvadītāja elektrodu elektrolīta šķīdumā, Fermī līmenis pusvadītājā un redox Fermī līmenis šķīdumā izlīdzināsies, lai sasniegtu termodinamisku līdzsvaru. Tā kā pusvadītājs ir n-tipa, tad tā Fermī līmenis atradīsies augstāk enerģijas skalā par šķīduma redox Fermī līmeni un elektroni no vadītspējas zonas transformēsies vidē. Elektronu transformācija vidē vienlaicīgi nobīdīs E_C un E_V uz leju enerģijas skalā līdz pusvadītāja Fermī līmenis izlīdzināsies ar šķīduma redox Fermī līmeni. Šķīduma redox Fermī līmenis paliek konstantā pozīcijā enerģijas skalā, jo iespējamo stāvokļu skaits šķīdumā uz enerģijas vienību ir daudz lielāks kā pusvadītājā [78]. Pusvadītāja zonas enerģētiskajā skalā izlieksies, veidojot tā saucamo barjeras slāni (sauc arī par iztukšoto slāni), uz kura izveidosies potenciāla starpība U_s , saukta par Šotki barjeru. Arvien pieaugošā potenciālu starpība barjeras slānī kavēs elektrona plūsmu elektrolītā un tā samazināsies. Lādiņa pārnese beigsies, kad Fermī līmeņi abās vidēs būs izlīdzinājušies (1.13.attēlā). Iestājies līdzsvars ar noteiktu barjeras slāņa biezumu W un potenciāla starpību barjeras slānī U_s .



1.13.attēls. Robežvirsmas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ elektroda/elektrolīta šķīduma elektronu enerģētisko stāvokļu attēlojums.

Fotoelektrodu saslēdzot ķēdē ar platīna palīgelektrodu, kas iemērķts tanī pašā elektrolītā, un uzsūdzinot tam gaismu, kuras fotona enerģija ir lielāka par E_G , elektroni no valences zonas var pārlēkt uz vadītspējas zonu atstājot valences zonā caurumu un rezultātā izveidojas fotoierosināts elektrona-cauruma pāris. Viens no scenārijiem, kā šis pāris beigs savu eksistenci ir rekombinācija, kad elektrons atlēks atpakaļ un neitralizēs caurumu. Gaismas enerģija, kas pirms tam tika piešķirta elektronam pāries siltumā izstarojot fononu vai fotoluminiscences rezultātā izstaros gaismas kvantu.

Pēc otra scenārija, elektrons, kas fotoierosināts vadāmības zonā, dēļ potenciāla starpības U_S , kas radusies barjeras slānī, migrēs uz vadoša substrāta pusi, savukārt caurums, kas palicis valences zonā, difundēs līdz elektrolīta virsmai. Elektrolītā pie fotoanoda notiks cauruma akceptora reakcija, kur no OH^- jona elektrons transformēsies valences zonā un neitralizēs caurumu. Elektrolītā risināsies skābekļa izdalīšanās reakcija. Elektrons vadītspējas zonā migrēs līdz vadošai pamatnei un pa ārējo ķēdi līdz palīgelektrodam, kur piedalīsies ūdeņraža izdalīšanās reakcijā.

Uzsūdzinot gaismu fotoelektrodam, kurš ir līdzsvarā ar elektrolītu, un kurš nav saslēgts ķēdē ar palīgelektrodu, elektroni no valences zonas pārlēks vadītspējas zonā, kur arī

lokalizēsies bīdot EC un EV enerģijas skalā uz augšu. Mērot spriegumu starp vīdi un fotoelektrodu, pieaugs spriegums katodiskā virzienā, ko sauc par atvērtas ķēdes potenciālu (OCP - Open Circuit Potential), pie kam, sasniedzot noteiktu gaismas radiācijas blīvumu, OCP neturpinās pieaugt, jo zonas enerģijas skalā būs iztaisnojušās.

Tādu pašu efektu var sasniegt ar ārējo potenciālu. Piemēram, palielinot potenciālu katodiskajā virzienā, pozitīvi lādētais pusvadītāja elektrods zaudē savu pozitīvo lādiņu pret vīdi. Zonu enerģētiskajā skalā tas izpaudīsies kā barjeras slāņa izliekuma samazināšanās līdz kādā robežstāvoklī, barjeras slānis izzudīs [79].

Ārējo potenciālu, pie kura iestājas šāds robežstāvoklis, sauc par Plakanas Zonas Potenciālu (turpmāk tekstā E_{FB} , kas izriet no angļu tulkuma Flat Band Potential). Pie šī potenciāla uz virsmas nav brīvo lādiņu un tas ir analogs nulles lādiņa potenciālam ja elektrods ir metāls.

1.3.2.4. Motta – Šotki tuvinājums

Plakanas zonas potenciālu E_{FB} ir iespējams izteikt, izmantojot Motta–Šotki (Mott – Shottky) tuvinājumu. Šajā tuvinājumā izmanto barjeras slāņa kapacitātes atkarību no ārējā sprieguma. Uz robežvirsmas starp pusvadītāja elektrodu un elektrolīta šķīdumu ir izveidojušās vairākas kapacitātes. Pirmām kārtām tā ir difūzijas slāņa kapacitāte vidē, kas pāriet Helmholca slāņa kapacitātē. Tikai pēc šīm divām kapacitātēm seko barjeras slāņa kapacitāte elektrodā. Tā kā šīs trīs kapacitātes ir slēgtas virknē, tad dominēs tā kapacitāte, kas būs vismazākā. Ir tāds potenciāla apgabals, pie kura barjeras slāņa apgriezts kvadrāts ir lineārs pret potenciālu. Šajā apgabalā var piemērot Motta–Šotki vienādojumu [79]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (40)$$

Kur C – barjeras slāņa kapacitāte, ϵ – pusvadītāja materiāla relatīvā dielektriskā caurlaidība, ϵ_0 – absolūtā dielektriskā caurlaidība, A – elektroda laukums, e – elektrona lādiņš, N_D – lādiņnesēju koncentrācija, E – pieliktais potenciāls, E_{FB} – plakanas zonas potenciāls, k_B – Bolcmaņa konstante, T – absolūtā temperatūra.

Ekstrapolējot taisnes apgabalu līdz nullei un zinot ārējo pielikto potenciāla vērtību iespējams noteikt E_{FB} :

$$E_{FB} = E - \frac{k_B T}{e} \quad (41)$$

E_{FB} ir ārkārtīgi svarīgs parametrs, kas raksturo pusvadītāja zonu novietojumu absolūtajā potenciāla vai enerģijas skalā pret ūdens oksidēšanās reducēšanās potenciālu. Ir pieņemts

[73], ka šis potenciāls atrodas 0,1V zem vadītspējas zonas apakšējās malas. Zinot aizliegtās zonas platumu un E_{FB} , iespējams konstruēt zonu novietojumu enerģētiskajā skalā.

Izmantojot taisnes apgabalā C-V plaknē, var noteikt arī lādiņnesēju koncentrāciju. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ materiālā šī koncentrācija būs saistīta ar lādiņnesēju skaitu valences zonā. Lai noteiktu N_D , jānosaka slīpuma koeficients k taisnes apgabalā. Tad izmantojot (40) vienādojumu:

$$k = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \quad (42)$$

un no (42) izsaka N_D :

$$N_D = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e k} \quad (43)$$

N_D $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ materiālā ir ar kārtu 10^{20} 1/cm³.

Zinot kapacitātes vērtību, iespējams noteikt barjeras slāņa biezumu izmantojot sekojošu vienādojumu:

$$\varpi = \frac{C}{\varepsilon\varepsilon_0 A}, \quad (44)$$

kur ϖ ir barjeras slāņa biezums, C – kapacitāte.

1.3.2.5. Fotostrāvas rašanās skaidrojums fotoelektroķīmiskā šūnā ar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fotoelektrodu

Tipiska fotoelektroķīmiskā šūna sastāv no pusvadītāja elektroda un metāla elektroda, kas saslēgti ārējā ķēdē un iemērkti elektrolīta šķīdumā. Apstarojot pusvadītāja elektrodu ar elektromagnētisko starojumu redzamās gaismas viļņu diapazonā, tiek ierosināts elektrona-cauruma pāris $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ materiālā. No trim aplūkotajiem ierosmes variantiem (skatīt 1.12.attēlu) visticamāk ierosināsies elektrons starp kaimiņiem Fe^{3+} un Fe^{2+} katjoniem, vai arī iekšcentru pāreja vienā Fe katjonā starp d līmeņiem (1.12.attēlā (B) un (C) gadījumi). Šāds spriedums izriet no optiskajiem absorbcijas spektriem, kuros noskaidrots, ka sarkanbrūno krāsu materiālam var izskaidrot ar (B) gadījumu, kad pāreja notiek pie viļņa garuma 580 nm, vai (C) gadījumu - pie 650 nm, nevis (A) gadījumu, kad pāreja notiek pie daudz lielākas enerģijas (īsākiem) viļņu garumiem. Tie lādiņi, kuri ierosināsies dziļāk elektroda tilpumā, tūlīt pēc ierosmes rekombinēsies, bet tie lādiņi, kas ierosināsies barjeras slānī uz elektrolīta robežvirsmas, spēs dzīvot ilgāk, jo elektriskais lauks barjeras slānī tos atdalīs. Piemēram, n-tipa pusvadītājā, kāds pārsvarā ir $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, elektrons, ierosināts vadītspējas zonā barjeras slāņa elektriskā lauka ietekmē virzīsies prom no virsmas materiāla iekšienē, kamēr caurums, kas palicis valences zonā, elektriskā lauka ietekmē virzīsies uz elektroda/elektrolīta

robežvirsmas pusi. Elektrolītā OH^- joni ir sapulcējušies pusvadītāja elektroda tuvumā. Pietuvojoties šai virsmai caurumam no pusvadītāja puses, elektrons no OH^- jona injicējas pusvadītāja valences zonā, neitralizējot cauruma lādiņu. Pa to laiku, lai sistēma paliktu elektriski neitrāla, elektrons pa apkārtējo ķēdi nokļūst līdz metāla elektrodam (katodam), kur tuvumā H^+ joni, un piedalās ūdeņraža izdalīšanās reakcijā [74]. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ materiāls kā fotoelektrods ir piemērots ūdens fotoelektrolīzes reakcijā vairāku iemeslu dēļ, bet šī materiāla izmantošanu šim mērķim bremzē divas konfliktējošas īpašības:

1) Fotoierosināta lādiņa difūzijas ceļa garums. Izmantojot šķērs-absorbcijas spektroskopiju (Transient Absorption Spectroscopy) foto-ģenerētu elektronu – caurumu dinamikas pētniecībai, noskaidrots, ka tūlīt pēc ierosmes, lielākā daļa lādiņu pāri rekombinē pirmajās piko sekundēs [70, 80]. Tik īsā laikā, foto-ierosinātais caurums nespēj difundēt līdz elektrolīta virsmai un piedalīties ūdens oksidēšanās reakcijā. Tas nozīmē, ka foto-ierosinātā cauruma difūzijas garums ir ļoti īss (2-4 nm) [70, 80].

2) Liels redzamās gaismas absorbcijas dziļums materiālā. Lai novērtētu iespējamo foto-strāvas blīvumu, ko var sasniegt foto-absorbcijas procesā, būtiski ir noskaidrot elektrona – cauruma pāra ģenerācijas ātrumu G . Šis ģenerācijas ātrums ir funkcija no lādiņnesēju difūzijas attāluma pusvadītāja materiāla iekšienē (2-4 nm) [69]. Jau iepriekš tika pieminēts, ka $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ materiālā fotoreakcijā spēs piedalīties tie caurumi, kas ierosināti barjeras slānī. Savukārt, redzamās gaismas absorbcijas dziļums hematītā tiek lēsts uz 100 nm [70], kas daudz reižu pārsniedz lādiņa difūzijas ceļa garumu un barjeras slāņa biezumu (pēdējais 10 – 100 nm).

Tā kā aiz barjeras slāņa robežām neeksistē iekšējs elektriskais lauks, kas spētu atdalīt fotoierosinātos lādiņus, atliek paļauties uz lādiņa difūziju, bet tās ceļa garums ir tikai 2-4 nm, tātad pārsvarā $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ materiālā apgaismošanas laikā valdošais process lādiņ-nesēju rekombinācija. Lai novērstu lādiņ-nesēju rekombināciju, jācenšas izveidot tāda virsma, kuras graudu izmēri būtu lādiņa difūzijas ceļa garuma robežās, tātad nano-līmenī strukturēta virsma, pie kam, starp atsevišķiem graudiem jābūt porām, lai elektrolīts labāk spētu piekļūt graudu robežvirsmā palielinot reakcijas laukumu un arī kārtiņas absorbcijas spēju. Nākošajā nodaļā tiks iztirzāti efektīva $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fotoelektroda virsmas iegūšanas galvenie priekšnosacījumi.

1.3.3. α -Fe₂O₃ fotoelektroda īpašību optimizācija, variējot sintēzes paņēmienus

Dzelzs oksīda sintēzei ir izmantotas gandrīz visas zināmās ķīmiskās metodes: izsēdināšana no šķīduma, cietvielu reakcija, aerosola izsmidzināšanas metode, elektroķīmiskā galvanizācijas metode. Tanī pašā laikā, kā aprakstīts zinātniskajā literatūrā, arī fizikālās pārklājuma sintēzes metodes ir plaši izmantotas dzelzs oksīda plāno kārtiņu iegūšanai: magnetrona izputināšanas metode, lāzera izputināšanas metode, vakuuma uzvešanas metode u.c. [81].

Ķīmiska dzelzs oksīda sintēze prasa pareizu reagentu koncentrāciju, oksidācijas pakāpi, pH, sintēzes temperatūru, maisīšanu utt. Kā galvenais dzelzs oksīda plāno kārtiņu sintēzes galamērķa kritērijs ir pareiza kārtiņas morfoloģija. „Pareiza” nozīmē to, ka kārtiņai ir jābūt nanostrukturētai – jāsastāv no nanoizmēru kristalītiem (granulām), jo tas atvieglo fotoierosinātu caurumu nokļūšanu līdz elektroda/elektrolīta virsmai un tālāku piedalīšanos ūdens oksidēšanās reakcijā. Definēt pareizu morfoloģiju ir visai grūts uzdevums, un drīzāk eksperimentālie rezultāti var dot skaidrību šī uzdevuma risināšanā. Ķīmiskā sintēzes metode bieži vien neparedz iegūstamās kārtiņas morfoloģiju, jo ķīmiskajās sintēzes metodēs parasti tiek sintezēta kāda cita dzelzs oksīda (hidroksīda) fāze, kas karsēšanas procesā transformējas hematītā. Karsēšanas process padara gala kārtiņas morfoloģiju diezgan neprognozējamu [81], taču tieši karsēšanas temperatūra un laiks ir ļoti no svara ķīmiski iegūtu kārtiņu morfoloģijas iznākuma paredzēšanā. Karsēšanas temperatūra ietekmē gala kārtiņas graudu izmēru - jo zemāka temperatūra tiek izvēlēta, jo mazāki graudu izmēri var tikt iegūti. No otras puses būtiska ir transformācijas reakcija uz hematīta fāzi, kurai ir visizteiktākās foto-aktivitātes īpašības; un šī transformācijas reakcija nenotiek zemās temperatūrās. Šis apstāklis ierobežo temperatūras pazemināšanu [82, 83].

Kārtiņu pēc sintēzes karsējot, temperatūra tiek celta pakāpeniski, līdz sasniegta transformācijas reakcijas temperatūra. Transformācija hematītā sākas no kārtiņas virspuses, kur augstāka temperatūra, un turpinās pakāpeniski iekšienē, līdz sasniedz pamatni. Karsēšanas laiks ir no svara tādēļ, ka tiklīdz kārtiņa ir izkarsēta līdz pamatnei, svarīgi karsēšanu apturēt, jo turpinot karsēšanu, kad transformācijas reakcija pilnībā notikusi, tiks grauta kārtiņas nanostruktūra [82, 84].

Dzelzs oksīda sintēzes laikā būtisku lomu spēlē kārtiņas biezums. Tā, piemēram, [82] autori parāda, ka optimālais kārtiņas biezums ir 45 nm. Šī optimizācija rodas tā apstākļa dēļ, ka šajos 45 nm redzamā gaisma pilnībā tiek absorbēta un tālākas kārtiņas biezuma palielināšana negatīvi ietekmēs foto-atdalītu lādiņu transportu kārtiņā līdz robežvirsmai ar

elektrolītu vai vadošo pamatni. Optimālo kārtiņas biezumu ietekmē porainība. Porainībai pieaugot palielinās saskares virsma ar elektrolītu tilpumā un cauruma difūzijas attālums samazinās. Palielinoties porainībai sagaidāms, ka optimālais kārtiņas biezums pieaugs.

Izmantojot dažādas iegūšanas metodes, iegūti visdažādākie dzelzs oksīda slāņa virsmas morfoloģijas veidi, piemēram, nanovadi, nanocaurulītes, apaļas nanogranulas, garenas nanogranulas, poras, fraktāluveidojumi, utt [81]. Katrā literatūras avotā, kurā iegūta kāda noteikta morfoloģija, tiek izteikti dažnedažādākie spriedumi par iespējamo konkrētās morfoloģijas priekšrocību. Augsti sakārtotu porainu elektrodu ieguvuši autori [85] savā darbā, vispirms ar gravitacionālo segmentāciju uz vadošas pamatnes uzsēdinot 500 nm diametra poliestera (PS) lodītes, kuras pēc tam ar galvanizācijas metodi pārklātas ar dzelzs oksīdu. Pēc galvanizācijas PS lodītes tiek izšķīdinātas toluolā, atstājot augsti porainu dzelzs oksīda fotoelektrodu, kur tiek nodrošināts labs elektriskais kontakts starp izaugumiem. Ar hidrotermālo metodi iegūts dzelzs oksīda fotoelektrods ar nanostieņu morfoloģiju [86], kuru priekšrocība ir mazais stieņu diametrs, kā rezultātā fotoierosinātais caurums sasniegs elektrolītu daudz īsākā ceļā. Elektronam tālāk pa atsevišķo nanostieni būs jānokļūst līdz vadošai pamatnei, kas spējams, ja nodrošina labu vadāmību visā nanostieņa garumā. Nanopārslu morfoloģiju ieguvuši autori [84], kur pārslu biezums ir 10nm un garums līdz 150nm. Arī šīs morfoloģijas priekšrocība meklējama tanī faktā, ka vienā dimensijā attālumi ir mazi un fotoierosinātais caurums spēs difundēt līdz elektrolīta virsmai, lai piedalītos ūdens oksidēšanās reakcijā. Ar hidrotermālo metodi sintezējot hematīta nanocaurulītes (50 nm diametrā un 10nm sienīņām) uz ITO vadošas kārtiņas, autori [87] iegūst jauktu hematīta un alvas dioksīda heterostruktūru, kas uzrāda lielāku aktivitāti kā tīra hematīta kārtiņa. Palielināto aktivitāti autori [87] skaidro ar to, ka heterostruktūrā gaisma ģenerētie lādiņnesēji pāri rodas SnO_2 struktūru kārtiņā, kurai ļoti labs elektriskais kontakts ar atlikušo ITO slāni. Līdzīgi kā anodizējot Al foliju, autori [88] iegūst Fe_2O_3 pašorganizētas garas nanocaurules, kas perpendikulāras virsmai. Tas ievērojami uzlabo fotoelektroķīmiskās īpašības, jo sienīņu biezums starp nanocaurulēm ir 2-4nm, kas ir mazāks par atdalīto lādiņu difūzijas ceļa garumu. Īpaši svarīgi tas, ka anodēšanas metode ļauj variēt morfoloģiju jau pirms sintēzes (izkarsēšanas) procesa.

Ir zināms, ka fotoelektroda virsmas raupjainība būtiski ietekmē fotoelektroķīmiskās īpašības [89]. Tanī pašā laikā raupjainība fotoelektrodam ir jāoptimizē. Sintezējot paraugus ar dažādu raupjainību, noskaidrots, ka palielinot raupjainību virs optimālas vērtības, fotostrāva krītas [89]. Darbā izvirza hipotēzi, ka svarīga ir nevis kārtiņas raupjainība, bet raupjainības un pārklājuma blīvuma attiecība, proti, kārtiņa ar pārāk lielu raupjainību izveido, piemēram,

retus un garus nanovadus, kuros fotoierosināta elektrona pārnese līdz vadošai pamatnei ir apgrūtināta.

Nanostrukturēta pusvadītāja loma fotokatalīzē ir svarīga, bet eksistē arī termodinamiska robeža graudu izmēriem sintezētajā kārtiņā, aiz kuras, turpinot samazināt graudu izmērus, amorfā fāze kļūs enerģētiski izdevīgāka. Tas tika parādīts uz Se kristāliem, kuros kristalizācijas entalpija bija apgriezti proporcionāla graudu izmēriem. Ekstrapolējot graudu izmēru līkni pret entalpiju, līdz entalpija kļūst vienāda ar nulli tika atrasts graudu izmērs, pie kura vēl viela spēj eksistēt kristāliskā formā [90].

Mūsu darbā dzelzs oksīda plāno kārtiņu sintēzei izmantotas elektro-galvanizācijas un izsmidzināšanas pirolīzes metodes, tādēļ tālāk literatūras pārskatā detalizēti tiks analizētas fizikāl-ķīmiskās īpašības dzelzs oksīda kārtiņām, kas iegūtas ar šīm abām metodēm. Gan elektro-galvanizācijas, gan izsmidzināšanas pirolīzes metodes ir salīdzinoši vienkāršas, neprasa dārgu aprīkojumu un viegli pārnesamas ražošanas līmenī. Metodes var optimizēt un uzlabot, iegūstot trīsdimensionāli strukturētas pārklājuma nanostrukturās ar uzlabotām lādiņa transporta īpašībām, kas ir svarīgs aspekts veiksmīga fotoanoda izveidē.

1.3.4. Elektrogalvanizācijas metodē iegūtu dzelzs oksīda plāno kārtiņu īpašības

Elektrogalvanizācija tiek plaši pielietota metālisku pārklājumu iegūšanai rūpnieciskā līmenī, piemēram, cinkošana, vara pārklājumu iegūšana elektronikā u.c. Savukārt pusvadītāju elektrogalvanizācija vēl joprojām ir liels izaicinājums pat akadēmiskā līmenī. Šī metode ir pievilcīga ar to, ka tā ir ekonomiski izdevīga, tiek veikta zemās (istabas) temperatūras un var tikt izmantota lielu virsmas laukumu pārklāšanai, nepasliktinoties pārklājumu raksturīgākām īpašībām [91, 92].

Pirmo recepti dzelzs oksīda elektrogalvanizācijai (EG) dod Zotti savā darbā [93]. Viņš elektroķīmiski reducējis dzelzs perhlorātu, kā rezultātā uz pamatnes izgulsnējusies dzelzs oksīda plānā kārtiņa. Šajā darbā netiek tālāk pētītas fotoelektroķīmiskās īpašības un tādēļ vēlāk parādās vairāki darbi, kuros tiek izstrādāta modificēta recepte katodiskai dzelzs oksīda kārtiņas EG, un kārtiņa tiek fotoelektroķīmiski izpēģināta [73, 94-96]. Detalizēti apskatīsim šo metodei

Katodiskas dzelzs oksīda kārtiņas galvanizācijas šķīdums sastāv no 5mM FeCl_3 + 5mM KF + 0,1M KCl + 1M H_2O_2 . EG ideja balstīta uz Fe jonu un OH^- jonu reakciju katoda tuvumā. Ja šķīdumā ir tikai FeCl_3 , tad Fe(III) reducēšanās uz Fe(II) jonu sākas pie 0,5V pret

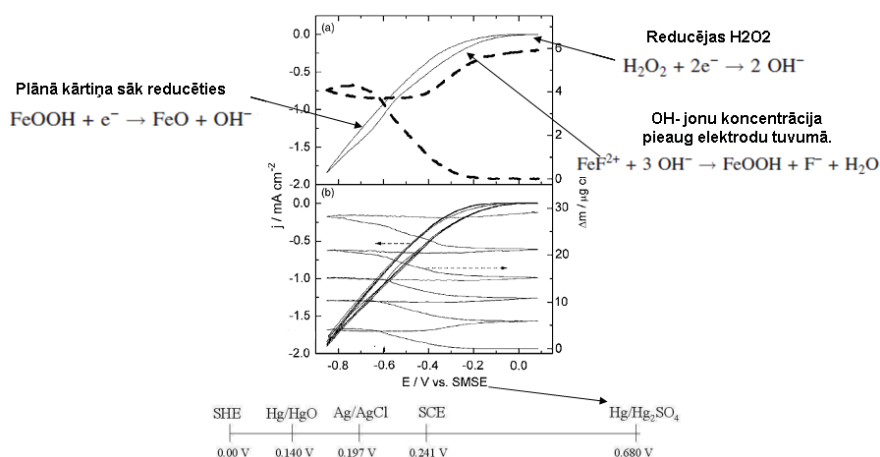
SSCE atskaites elektrodu. Ja šķīdumā eksistē tikai H_2O_2 , tad tā reducēšanās uz OH^- joniem sākas pie 0V pret SSCE. Pievienojot šķīdumam tikai abus FeCl_3 un H_2O_2 , nav iespējams veiksmīgi izsēdināt $\text{Fe}(\text{OH})_3$, jo dzelzs jona reducēšanās sākas pie mazāka potenciāla kā H_2O_2 reducēšanās. Lai novirzītu $\text{Fe}(\text{III})$ reducēšanos katodiskajā virzienā un atļautu H_2O_2 reducēties pirmajam, šķīdumā tiek ieviests KF. Tā kā molārā FeCl_3 un KF attiecība šķīdumā ir vienāda, veidojos tikai FeF^{2+} komplekss, kura reducēšanās potenciāls ir par 0,6V nobīdīts katodiskajā virzienā. Rezultātā Fe^{2+} joni šķīdumā parādīsies pie -0,1V pret SSCE un tas notiek pēc H_2O_2 reducēšanās. Pēc šāda manevra uz katoda virsmas tiek paaugstināta OH^- jonu koncentrācija, kas palielina pH lokāli pie virsmas salīdzinājumā pret vidi. Palielinātā pH ietekmē FeF^{2+} sāk reaģēt ar OH^- un uz virsmas nogulsējas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [94]. Šādā EG procesā, galvanizācijas potenciāls tiek ciklots. Potenciāla ciklošanas galvenais mērķis ir izslēgt vai ieslēgt kādu no reakcijām (A)-(D). 1.14. attēlā ir attēlots potenciāla cikls un izsēdinātās masas izmaiņa cikla laikā. No attēla redzams, ka H_2O_2 reducēšanās sākas pie 0V pret piesātināta dzīvsudraba sulfāta elektroda (SMSE-saturated mercurous sulfate electrode):



Skaidrības labad, attēla apakšā ir pievienots attēls, kas parāda atskaites elektrodu novietojumu potenciālu skalā. Masa pie 0V potenciāla vēl nepieaug un sāk pieaugt pie -0,2V. Tātad, pie šī potenciāla sāk norisināties reakcija:



Kopīgā reakcija ir sekojoša:



1.14. attēls. Katodiskas EG sintēzes laikā izmantotā potenciāla cikla un masas pieauguma skaidrojums [modificēts [73] darba attēls]

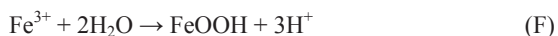
Pie -0,7V pret SMSE, masas pieaugums apstājas un pat sāk samazināties. Pie šī potenciāla sākas FeOOH reducēšanās pēc sekojošas reakcijas:



Potenciālam atgriežoties atpakaļ reversā ciklā, masa no sākuma nepieaug, iespējams, (D) reakcijas dēļ, un tad atkal sāk pieaugt. Tieši šīs pēdējās reakcijas dēļ potenciāls tiek ciklots, jo galvanizācija ar konstantu potenciālu noved pie masas izmaiņu pārtrūkšanas (kārtiņa pārstāj augt), kad (C) reakcija ir līdzsvarā ar (D) reakciju. Pie kam, līdzsvara laiks iestājas 2 minūšu laikā, un nav iespējams iegūt optimālu kārtiņas biezumu [73].

Ar katodisku EG metodi iegūtas dzelzs oksīda kārtiņas morfoloģiju raksturo ovālas granulas, pie kam šī granulu tipa morfoloģija ir ar augstu atkārtojamību [73, 94-96]. ED metode tiek izmantota arī leģēšanas eksperimentos [97].

Galvanizēta dzelzs oksīda kārtiņa ir iegūstama potenciostatiski pēc līdzīga scenārija kā iepriekš aprakstītā metodē, izmantojot vienkāršāku galvanizācijas šķīdumu [89] - 0,2M FeCl₂ šķīdumu ūdenī. Galvanizācijas mehānisms šajā metodē norisinās divos soļos. Vispirms Fe²⁺ atdod elektronu, kļūstot par Fe³⁺, bet pēc tam Fe³⁺ reaģē ar 2H₂O, veidojot FeOOH un 3H⁺:



Pievienojot papildus FeCl₂ galvanizācijas šķīdumam NH₄Cl un ar NaOH noregulējot pH līdz 7,5, arī potenciostatiski iegūst dzelzs oksīda plāno kārtiņu. Starp skābas vides un neitrālas vides kārtiņām būtiski atšķiras virsmas morfoloģija, kur skābā vidē tā ir ovālu granulu veidā, kamēr neitrālā vidē parādās pārsļveidīga morfoloģija [89].

1.3.5. Izsmidzināšanas pirolīzes metode dzelzs oksīda plāno kārtiņu sintēzē

Izsmidzināšanas pirolīzes (IP) būtība balstās uz prekursora šķīduma uzklāšanu aerosolu formā uz karstas pamatnes. Prekursora šķīdums parasti sastāv no attiecīgā metāla oksīda iegūšanai nepieciešamā sāļu šķīduma ūdenī vai alkoholos [99-103]. Aerosola formu pilieniem panāk ar smidzināšanas iekārtām, kas ne ar ko neatšķiras no saspīestā gaisa krāsu pistoles. Par nesošo gāzi izmanto vai nu inerti gāzi, skābekli vai gaisu. Metode ir izmantota arī leģēšanas nolūkiem [104-106]. Lieliski rezultāti sasniegti ar tā saucamo ultraskaņas izsmidzināšanas pirolīzi, kurā aerosola formu pilieniem veido ultraskaņas ģenerators, un tālāk šis aerosols ar nesošo gāzi tiek uzklāts uz karstas pamatnes [107]. Pētot prekursora šķīduma ietekmi uz dzelzs oksīda kārtiņas fotoelektroķīmiskajām īpašībām [99], atrasts, ka parauga

karsēšana pēc izsmidzināšanas ir svarīga, jo uzlabo elektroda kristālisko struktūru un fotoelektroķīmiskās īpašības, piemēram, 1 stundu izkarsējot kārtiņu pie 550 °C, fotostrāva palielinās 7 reizes. Izsmidzināšanas pirolīzē lielu lomu spēlē gan pamatnes temperatūra uzklāšanās procesā, gan arī parauga karsēšana pēc sintēzes, jo izsmidzinātajiem aerosola pilieniņiem tuvinoties karstajai pamatnei, šķidrums iztvaiko un karsto virsmu sasniedz sausi putekliši, kuri nobirst no pamatnes [100-103]. Savukārt atbilstošā materiāla sintēzei kārtiņā nepieciešamo temperatūru var sasniegt ar sekojošu izkarsēšanu pie augstākas temperatūras. Atrasts, ka 400 °C temperatūrā izsmidzināšanas procesā uz pamatnes klājas magnetīts jeb Fe_3O_4 [107], palielinot temperatūru līdz 500 °C parādās magnetīta un hematīta maisījums adatu tipa kristālu veidā. Izmantojot AFM noskaidrots, ka palielinoties sintezēšanas temperatūrai, palielinās kārtiņas raupjainība s faktors. Izkarsējot iegūto kārtiņu 600-700 °C temperatūrā, iegūst tīru hematīta fāzi granulu tipa izaugumu veidā, granulu izmēriem pieaugot, palielinoties temperatūrai. To apliecina gan XRD rezultāti, gan optisko spektru mērījumi, jo aizliegtās zonas platums kārtiņai palielinās pēc izkarsēšanas pie 600-700 °C, kas atbilst hematītam, kura aizliegtā zona, kā zināms, ir lielāka kā magnetītam [107].

Mūsu darbā izsmidzināšanas pirolīzes metodē iegūtas dzelzs oksīda kārtiņas tiek salīdzinātas ar elektrogalvanizācijas metodē iegūtām kārtiņām, lai noskaidrotu, kura metode ir piemērotāka noteiktas morfoloģijas un sastāva kārtiņas ar labām fotoelektroķīmiskām īpašībā iegūšanai.

1.3.6. Hematīta fotoelektroķīmisko īpašību uzlabošana, to legējot ar citiem katjoniem

Hematīta legēšana vai aizstāšana ar citiem elementiem ir plaši izmantota literatūrā ar mērķi uzlabot fotoelektroķīmiskās fotoelektroda īpašības. Legēšanas stratēģijas ir dažādas, bet pārsvarā izkristalizējas trīs galvenie virzieni: legēšana ar izovalentiem elementiem, kas deformē kristalogrāfisko režģi, legēšana ar pārejas metāliem ar mērķi mainīt elektronu enerģētiskos līmeņus un lādiņnesēju koncentrāciju, kā arī citu elementu katalītisko īpašību izmantošana dzelzs oksīda fotoķīmisko īpašību uzlabošanai.

Lai precīzāk saprastu izmantoto elementu ietekmi hematītā, turpmāk detalizēti tiek iztirzāta literatūra par hematīta legēšanu. Vispirms tiek aplūkoti p-bloka metāli kā legējamie elementi, tad seko pārejas metāli un nobeigumā tiek aplūkota hematīta legēšana ar diviem elementiem vienlaicīgi, jeb koleģēšana.

1.3.6.1. Leģēšana ar Alvu

Alva ar ķīmisko simbolu Sn ir ķīmiskais elements ar atoma skaitli 50; tas pieder pie p-bloka metāliem ar valenci $5s^25p^2$. Alvai ir iespējamas divas oksidācijas pakāpes 2^+ un nedaudz stabilāka 4^+ . Sn^{2+} jonu rādiuss ir $1,36 \text{ \AA}$, kamēr Sn^{4+} jonu rādiuss ir $0,95 \text{ \AA}$ [108]. Alvas kā leģējošā elementa hematīta struktūrā ietekme pētīta vairākos darbos [109-111]. Alvas klātbūtne samazina hematīta aizliegtās zonas platumu [111], palielina fotostrāvu, gaismas inducēto lādiņnesēju koncentrāciju [109, 111]. Plakanas zonas potenciāls bīdās uz anodisko pusi, kas nav pozitīvs fakts, jo nostāda enerģētiskās zonas ne tik izdevīgā pozīcijā pret ūdens oksidēšanās – reducēšanās potenciālu [109, 111]. Izmantojot šķērseniskas ierosmes un ultra-ātras lāzerspektroskopijas metožu kombināciju [111], noteikts, ka uz ilgdzīvojošiem fotoierosinātiem lādiņnesējiem alvas klātbūtne neatstāj iespaidu, kamēr pirmo pikosekunžu laikā absorbcijas spektrs mainās dramatiski. Principā tas nozīmē, ka alva, kā lādiņu donors palielina fotoierosināto lādiņu koncentrāciju, bet to rekombinācija ir ievērojami liela un fotoelektrodā ierosinātie lādiņi rekombinē tik pat ātri, kā bez alvas. Fotostrāvas palielinājums ir tikai uz donoru koncentrācijas pieauguma rēķina un uz virsmas laukuma palielināšanās rēķina (izteiktāka granulu morfoloģija).

Ir arī veikti teorētiski pētījumi par alvas ietekmi hematīta struktūrā [110]. Noskaidrots, ka alva pie lielākām koncentrācijām varētu izveidot atsevišķu donora līmeni hematīta materiāla aizliegtajā zonā vadāmības zonas apakšējas malas tuvumā.

Visos darbos par hematīta leģēšanu ar alvu [109-111] autori pauž vienotu viedokli, ka alva hematītā darbojas kā elektronu donors: iebūvējoties Sn^{4+} katjonam Fe^{3+} vietā, kaimiņos esošie Fe^{3+} katjoni tiek reducēti par Fe^{2+} , tā kalpojot par elektronu donoru. Alvas klātbūtne hematītā samazina lādiņnesēju efektīvo masu, kas raksturo ne vien lādiņa iner pilnīgi brīvā kustībā, bet arī „inerci”, ko izraisa to mijiedarbība ar kristāla režģi [110]. Zināms, ka vadāmība ir apgriezti proporcionāla lādiņnesēja efektīvai masai, tādēļ izriet, ka alvas klātbūtne palielina materiāla tumsas vadāmību.

Ir arī veidota Fe_2O_3 un SnO_2 heterostruktūra, kur ar hidrotermālu metodi uz Fe_2O_3 nanocaurulītām tiek uzklāti SnO_2 nanovadi [87]. Parādīts, ka šāda heterostruktūra uzlabo fotoelektroķīmiskās īpašības, veicinot gaismas ierosināto lādiņu transportu, jo gaisma elektronu-cauruma pāri ģenerē SnO_2 nanovadā, bet Fe_2O_3 nanovadi veicina elektrona transportu līdz elektroda vadošajai pamatnei [87].

1.3.6.2. Leģēšana ar Silīciju

Silīcijs ir ķīmiskais elements ar simbolu Si un atomskaitli 14; pieder pie p-bloka metāliem ar valenci $3s^2 3p^2$. Silīcijam iespējamās vairākas oksidācijas pakāpes +4, +3, +2 un +1. Si^{4+} jona rādiuss ir $0,4 \text{ \AA}$ [108].

Vairākos literatūras avotos ar Si leģētas Fe_2O_3 plānās kārtiņas uzrāda labāku fotostrāvu, bet no struktūras pētījumiem noskaidrots, ka Si neaizvieto dzels katjonu hematīta struktūrā, ka arī neiespiežas starpmezglu telpā. Labāka elektronu aiztransportēšana līdz vadošai pamatnei [112]. No rentgendifraktogrammas datiem rēķinot pēc Šērera formulas kristālīta izmērus, noskaidrots, ka tie nemainās, mainot Si koncentrāciju [113]. Ja Si būtu iebūvējies Fe vietā, tad kristālīta izmēriem būtu jāmainās dēļ jonu rādiusu starpības, jo Fe^{3+} jona rādiuss ir $0,79 \text{ \AA}$, kamēr Si jona rādiuss ir $0,4 \text{ \AA}$. Piemēram, leģējot ar Al, kura jona rādiuss ir lielāks ($0,53 \text{ \AA}$), Fe_2O_3 primitīvās šūnas tilpums samazināties par $0,16\%$ [104, 114-115]. Tādēļ secina, ka Si hematīta struktūrā nav aizvietojis Fe, bet veido SiO_2 uz kārtiņas virsmas, ko apliecina arī XPS mērījumi. Rezultāti liecina, ka ticamāk Si ir izsēdies uz hematīta graudu robežām [112] vai uz robežvirsmas pusvadītājs-elektrolīts SiO_2 veidā [113]. Autori [112] parāda, ka palielinot Si koncentrāciju, nanostienīšu diametrs samazinās kamēr garums paliek nemainīgs. Autori to skaidro ar Si segregāciju uz vienas noteiktas hematīta kristalogrāfiskās plaknes, pasivējot graudu augšanu tās virzienā. Šādas pasivēšanas rezultātā granula augs citā plaknē, bet neaugs pasivētajā, un tas tiek uzskatīts par iemeslu fotoaktivitātes pieaugumam, jo (a) veidojas augsti orientētas nanogranulas, (b) pa pasivētajām kristalogrāfisko plakņu robežām notiek labāka lādiņu vadāmība.

SiO_2 slānis pasivē robežvirsmu pusvadītājs – elektrolīts - pie lielākiem anodiskiem potenciāliem ar SiO_2 pasivētas kārtiņas fotostrāva nesamazinās, kā tas notiek ar tīra hematīta kārtiņām, jo elektrons no elektrolīta nespēj injicēties pusvadītājā un darboties kā rekombinācijas centrs.

1.3.6.3. Leģēšana ar alumīniju

Alumīnijs ir ķīmiskais elements ar simbolu Al un atomskaitli 13. Alumīnija valento elektronu konfigurācija ir $3s^2 3p^1$. Tam ir iespējama viena oksidācijas pakāpe $3+$ un Al^{3+} jona rādiuss ir $0,67 \text{ \AA}$.

Ar alumīniju leģētas hematīta kārtiņas sintezētas ar vairākām metodēm, tādām kā elektrogālvāzācija [114], izsmidzināšanas pirolīze [104]. Veikti arī teorētiski aprēķini par Al ietekmi uz hematīta fizikālķīmiskajām īpašībām [115].

Tā ka valences ir vienādas Al un Fe katjoniem, tad Al ietekme hematītā drīzāk būs vērsta uz primitīvās šūnas tilpuma izmaiņu nevis mainīs enerģētisko zonu stāvokļus. Principā Al samazinās saites O-Me garumu it kā atdarinot liela spiediena uzlikšanu Fe_2O_3 . Šāda saites garuma samazināšana būtiski uzlabos gaismas ierosinātu lādiņu vadāmību, ja vadāmība būs saistīta ar polaronu vadāmības mehānismu. Nestehiometriskā $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dominē mazo polaronu vadāmība, kādēļ arī Al dod fotostrāvas uzlabojumu. No rentgendifraktogrammas aprēķināti kristālīta izmēri parāda, ka palielinot Al koncentrāciju līdz 1,48%, kristālīta izmēri samazinās, kamēr pie 10% Al koncentrācijas, kristālīta izmērs palielinās. Savukārt skenējošā elektrona mikroskopijas attēli parāda, ka nanogranulu izmēri līdz 1,46% palielinās, kamēr pie Al koncentrācijas 10%, samazinās [114].

Leģējot Fe_2O_3 ar Al, darbā [104] pamanīta interesanta virsmas morfoloģijas izmaiņa - tīrā Fe_2O_3 paraugā virsmas morfoloģija sastāv no dažāda lieluma dažādi orientētām nanoizmēra granulām, kamēr leģētā paraugā morfoloģija sastāv no labi atdalītiem nanovadiem.

[114] parādīts, ka Al koncentrācijai sasniedzot 10%, rentgendifraktogrammā hematītam raksturīgie pīķi nobīdās uz lielāko leņķu pusi, kas liecina par primitīvās šūnas tilpuma samazināšanos, savukārt autori [104] mērot elektrovadāmību un siltumvadāmību pamana, ka līdz 10% Al koncentrācijai, tās palielinās un pēc tam vēl palielinot Al koncentrāciju, tās samazinās. Tas liecina, ka 10 at% ir optimālā koncentrācija, kuru pārsniedzot Al sāk veidot atsevišķu fāzi piemēram, Al_2O_3 .

Literatūrā pamanīts, ka plakanas zonas potenciāls leģētām kārtiņām nobīdās uz katodisko potenciālu pusi [114]. Mērot optiskās īpašības, konstatēts, ka aizliegtās zonas platums palielinās ar Al leģētām kārtiņām [104, 114]. Šāda zonas palielināšanās arī izskaidro plakanas zonas potenciāla nobīdi katodiskajā virzienā. Aizliegtās zonas pieaugums izriet no starpatomu attāluma samazināšanās [114].

Fotostrāvu mērījumi parāda, ka 1,46 at% Al piejaukums dod labākos rezultātus. Fotostrāvas efektivitātes maksimums nesakrīt ar absorbcijas maksimumu, bet ir nobīdīts uz īso viļņu pusi. Tas tādēļ, ka īsāka viļņa fotons absorbēsies tuvāk virsmai, kamēr garāku viļņu fotoni dziļāk kārtiņā. Sakarā ar gaismas ierosinātu lādiņu īso difūzijas garumu, tuvāk virsmai atdalītie lādiņi efektīvāk piedalīsies ūdens oksidēšanās reakcijā.

Līdzīgus rezultātus augstākminētajiem efektiem parāda arī teorētiskie aprēķini - Al neveidos atsevišķus elektronu enerģijas līmeņus, bet deformēs primitīvo šūnu hematītā [114, 115]. Teorētiskie aprēķini arī paredz, ka IIIB grupas elementi, tādi kā B, Al un In, visi deformēs primitīvo šūnu, pie kam Al ar B tās tilpumu samazinās, bet In palielinās [114].

Vislielāko tilpuma samazinājumu aprēķini paredz ar B leģētai hematīta kārtiņai, bet dēļ lielās jonu rādiusu starpības ar boru leģēts hematīts varētu būt nestabils.

1.3.6.4. Leģēšana ar Germāniju

Germānijs ir ķīmiskais elements ar simbolu Ge un atomskaitli 32; pieskaitāms pie p-bloka metāliem ar valenci $4s^2 4p^2$. Tam iespējamās divas oksidācijas pakāpes: +4 un +2 ar attiecīgiem jonu rādiusiem 0,67 un 0,87 Å [108].

Vairākos literatūras avotos ir detalizēti pētīti Ge ietekme uz hematīta fizikālajām un fotoelektroķīmiskām īpašībām [116-118].

Izmantojot lāzera ablācijas metodi koloīda iegūšanai šķīdumā un papildinot šo metodi ar hidrotermālo hematīta uzklāšanas metodi, iegūtas ar Ge leģētas hematīta kārtiņas, kuras parāda augstāku fotoaktivitāti kā tīra hematīta kārtiņas [116]. Noskaidrots, ka mainot Ge koncentrāciju, mainās tā izkārtojums hematīta kristalogrāfiskajā režģī. Tā, piemēram, 2 at% koncentrācijā Ge izkārtojas neregulāri, kamēr 5 at% koncentrācijā tas sēž regulārās kristalogrāfiskās vietās [116]. Citi autori novēro XRD spektrā hematītam raksturīgā pīķa nobīdi uz mazāku leņķu pusi, palielinot Ge koncentrāciju [117], kas ir pārsteidzošs rezultāts, jo Ge^{4+} jona rādiuss ir mazāks kā Fe^{3+} jona rādiuss, tādēļ vajadzētu pīķim nobīdīties uz lielāko leņķu pusi, kas nozīmētu defektīvās šūnas tilpuma samazināšanos. Lai izskaidrotu šos rezultātus, autori [116] secina, ka Ge ir novietojies režģī starpmezglu vietā. Autori [117] atraduši, ka hematīta leģēšana ar Ge orientē tā kristālus 110 plaknes virzienā - ir zināms, ka šīs plaknes virzienā hematīta vadāmība ir par 4 kārtām lielāka kā citu plakņu virzienos.

Optimālākā Ge koncentrācija, pie kuras kārtiņas dod lielākās fotostrāvas ir aptuveni no 2 – 5 at% [116-118]. Visos šajos darbos izteikts līdzīgs secinājums, ka īpašību uzlabošanās ir saistīta ar virsmas morfoloģiju un Ge elektrona donora lomu hematīta struktūrā. Piemēram [116, 117] atrod, ka tīras hematīta kārtiņas morfoloģija sastāv no nanokubiem un nanostieņiem, kamēr leģējot ar Ge, šos nanostieņus un nanokubus nomaina divdimensionālas nanostruktūras. Pie optimālās Ge koncentrācijas tādu divdimensionālas nanostruktūru biezums ir 10 nm, kas gandrīz iekļaujas atdalīta fotocauruma difūzijas garumā (2-4nm). Veicot M-S analīzi, noskaidrots, ka EFB nobīdās uz negatīvo potenciālu pusi, kas viennozīmīgi atvieglo lādiņa pārneši ūdens oksidēšanās – reducēšanās reakcijā un papildus izteikti pieaug lādiņnesēju koncentrācija [116-118]. Lādiņnesēja koncentrācijas pieaugums skaidrots ar Ge^{4+} jona iebūvēšanos Fe^{3+} jona vietā, dodot lieku elektronu, kas reducē Fe^{3+} par Fe^{2+} . Arī lādiņnesēju koncentrācijas pieaugums tiek minēts kā viens no faktoriem, kas uzlabo

fotoelektroķīmiskās īpašības hematīta kārtiņām, kas iegūtas ar Ge, bet tomēr, būtiskāko lomu spēlē tieši virsmas morfoloģijas izmaiņas.

1.3.6.5. Iegūšana ar Indiju

Indijs ir ķīmiskais elements ar simbolu In un atomskaitli 49. Tas pieder pie p-bloka metālu rindas ar valento elektronu konfigurāciju $5s^25p^1$. Tam ir iespējamās divas oksidācijas pakāpes +3 un +1; In^{3+} jona rādiuss ir 0,94 Å un In^{+} jona rādiuss ir 1,3 Å [108].

Par dzelzs oksīda kārtiņām, kas iegūtas ar Indiju ir maz informācijas. Konkrēti par elektroķīmisko īpašību pētījumiem atrasta tikai viena publikācija [119]. Šajā darbā kārtiņas iegūtas ar magnetrona uzputināšanu uz ITO/stikls pamatnes. Pēc uzputināšanas tās karsētas vakuumā un skābekļa atmosfērā. Mērot kvantu efektivitāti kārtiņām, noskaidrots, ka In klātbūtne ievērojami to uzlabo, dodot vēl labāku rezultātu, ja gaisma uz kārtiņu krīt no stikla puses. Iespējams tādēļ, ka In hematītā ir difundējis no vadošā caurspīdīgā ITO pārklājuma. Vakuuma karsēšana dod labākus kvantu efektivitātes rezultātus. Šie rezultāti arī atspoguļojas fotostrāvu mērījumos.

Pētot optiskās īpašības noskaidrots, ka vakuumā karsētām kārtiņām aizliegtās zonas platums ir 2,10 eV bez In klātbūtnes un 2,05 eV ar indija klātbūtni. Skābekļa atmosfērā karsētas kārtiņas aizliegtās zonas platums noteikts kā 2,8 eV.

Neliela zonu samazināšanās ar In klātbūtni varētu būt skaidrojama ar primitīvās šūnas tilpuma palielināšanos, ko teorētiski paredz autori [114]. Savukārt vakuuma un skābekļa atmosfēras karsēšanas atšķirības varētu būt skaidrojamas ar skābekļa vakanču koncentrāciju. Ja kārtiņa karsēta vakuumā, skābekļa vakanču koncentrācijai jābūt pietiekamai, kā rezultātā fotoierosmē dominēs Fe^{3+} un Fe^{2+} d līmeņos (netieša pāreja). Samazinot ievērojami skābekļa deficītu, dominēs O2p un Fe3d pāreja pie lielākām enerģijām.

1.3.6.6. Iegūšana ar tantālu

Tantāls ir ķīmiskais elements ar simbolu Ta un atomskaitli 74. Tas pieder pie pārejas metāliem ar valenci $5d^36s^2$. Tam ir vairākas iespējamās oksidācijas pakāpes +5, +4, +3 un +2. Jonu rādiusi +5 jonam ir 0,78 Å, +4 jonam 0,82 Å un +3 jonam 0,86 Å [108].

Literatūrā, pāris darbos ir pētīta Ta ietekme uz hematīta fotoelektroķīmiskajām īpašībām. Piemēram, autori [120] sajaucot Fe_2O_3 un Ta_2O_5 pulverus augstas tīrības etilspirtā un vēlāk sintezējot 1000 grādos 5h iegūts hematīts, kas iegūts ar Ta un mērot fotoelektroķīmiskās īpašības atrasts, ka Ta koncentrācija 0,5at% dod lielāku fotostrāvu kā tīrs hematīts. Citā darbā atrasts, ka optimālā Ta koncentrācija hematītā ir 2 at%, bet šajā darbā

izmanto citu sintēzes metodi kombinējot augstas izšķirtspējas izsmidzināšanas pirolīzi ar elektro-galvanizāciju [121].

Palielinot Ta koncentrāciju virs 0,3 at%, par 9 kārtām samazinās tumsas pretestība [120]. Ja Ta^{5+} jons aizvieto Fe^{3+} jonu, kas ir diezgan ticami dēļ līdzīgiem jonu rādiusiem [121], tad Ta spēj dot divus papildus elektronus, kas reducē Fe^{3+} par Fe^{2+} , būtiski paaugstinot pamat-lādiņnesēju koncentrāciju. Principā palielinās varbūtība, ka gaismas ietekmē elektrons ierosināsies starp Fe^{2+} un Fe^{3+} d līmeņiem.

Turpinot paaugstināt Ta koncentrāciju virs 2at%, Ta sāk veidot atsevišķu fāzi Ta_2O_5 . Impedances mērījumos noskaidro, ka Ta_2O_5 samazina lādiņnesēju kustīgumu, kā rezultātā fotoaktivitāte krīt [120].

1.3.6.7. Leģēšana ar Iridiju

Iridijs ir ķīmiskais elements ar simbolu Ir un atomskaitli 77. Tas pieder pie pārejas metāliem un tā valento elektronu konfigurācija ir $5d^76s^2$. Tam ir zināmas divas oksidēšanās pakāpes +4 un +3 ar attiecīgiem jonu rādiusiem 0,77 Å un 0,82 Å [108].

Dzelzs oksīds, kas leģēts ar Ir, ir plaši pētīts no fizikālo īpašību viedokļa [122], bet mazāk pētīts ir šādi leģēta materiāla fotoelektrokīmiskās īpašības. Ir^{3+} jons var viegli iebūvēties Fe^{3+} jona vietā dēļ vienāda lādiņa un līdzīgiem jonu rādiusiem. Pētot XRD spektrus ar Ir leģētam hematītam, noskaidrots, ka heksagonālās primitīvās šūnas parametri lineāri pieaug, palielinot Ir koncentrāciju. Tas iespējams tādēļ, ka Ir^{3+} jona rādiuss ir nedaudz lielāks par Fe^{3+} rādiusu un Ir ir iebūvējies Fe vietā. Pētot absorbcijas spektrus, atrasts, ka palielinot Ir koncentrāciju, absorbcijas maksimums pie 500 nm nobīdās uz īsāku viļņu pusi. Šo parādību skaidro ar mazāku kristāla izmēru, kas rēķināts no XRD spektriem. Tātad, samazinoties kristālu izmēram, absorbcijas maksimums nobīdās uz īsāku viļņu pusi [122].

Katalizatora klātbūtne fotoelektrodā nobīda fotostrāvas parādīšanās potenciālu uz katodisko pusi, kas uzlabo elektroda īpašības. Analogiski tradicionālā elektroķīmijā tas nozīmētu virssprieguma samazināšanos. Literatūrā ir pētīts, ka IrO_2 daļiņas kā katalizators uz dzelzs oksīda virsmas [123]. Šāda katalizatora klātbūtne ievērojami nobīdījusi fotostrāvas ieslēgšanās potenciālu un arī palielinājusi fotostrāvas vērtību. Iekšējās fotostrāvas efektivitāte sasniegta 50% pie viļņa garuma 320 nm - iemesls saistīts ar lādiņa vadāmības uzlabošanu IrO_2 , jo pēc fotoierosmes, caurumu vadāmība IrO_2 daļiņās ir ievērojami lielāka.

1.3.6.8. Leģēšana ar Cinku

Cinks ir ķīmiskais elements ar simbolu Zn un atomskaitli 30, pieskaitāms pārejas metālu grupai ar valences elektronu konfigurāciju $3d^{10}4s^2$. Oksidācijas pakāpe $2+$ ar jona rādiusu $0,60 \text{ \AA}$ [108].

Dzelzs oksīda kārtiņas, kas leģētas ar Zn, ir pētītas visai plaši. Pētītas gan fotoelektroķīmiskās īpašības [105-106, 124], gan arī fizikālās īpašības [125]. Izmantojot izsmidzināšanas pirolīzi un $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ un FeCl_3 prekursoru šķīdumus, iegūtās kārtiņas uzrāda 2 reizes lielākas fotostrāvas kā tīram hematītam, ja Zn koncentrācija ir 5at%. Palielinot Zn koncentrāciju, kārtiņu foto-aktivitāte krīt. No M-S analīzes rezultātiem noskaidrots, ka E_{FB} ir visnegatīvākais tieši 5at% Zn saturs kārtiņām, kā arī tām ir palielināts barjeras slāņa biezums, kas uzlabo gaismas absorbcijas īpašības [105]. Šie rezultāti ļoti labi korelē, jo nobīdītais E_{FB} viennozīmīgi atvieglo ūdens oksidēšanās reakcijas norisi, ko arī uzsver kā galveno iemeslu foto-aktivitātes palielināšanā [105].

Leģējot ar Zn, dzelzs oksīda kārtiņas pretestība pieaug, jo Zn^{2+} aizstājot Fe^{3+} tiek zaudēts elektrons. Savukārt, ja šādi leģētu kārtiņu pārklāj ar Zn salīņām, pretestība samazinās. Zn salīņas uz virsmas rada izejas darba funkcijas starpību starp diviem slāņiem, kā rezultātā pretestība samazinās, bet lielāka salīņa nozīmē, ka daļa Zn difundē hematītā un atkal palielina pretestību. Leģējot ar Zn jau pieaug fotostrāva, bet vēl pārklājot ar $230 \text{ \AA}$ augstām Zn salīņām dod par kārtu augstāku fotostrāvu, salīdzinot ar neleģētu paraugu. Gan jau, ka šīs salīņas ir ZnO , kas darbojas kā katalizators fotoreakcijā, uzlabojot fotoelektroķīmiskās īpašības. Zn piemaisījums hematītā lielu lomu spēlē arī zonu nobīdē vajadzīgajā virzienā, jo fotostrāvas parādīšanās potenciāls nobīdās uz negatīvo pusi - E_{FB} ir negatīvāks leģētam paraugam un ar salīņām pārklātiem paraugiem; arī barjeras slāņa biezums ir lielāks [106].

Autoru [124] darbā dzelzs oksīds leģēts ar Zn, uzklājot kārtiņu uz ITO/stikls pamatnes. Noskaidrots, ka fotostrāva ir katodiska un palielinās, ja potenciālu palielina katodiskā virzienā. Šāda fotostrāva liecina, ka dzelzs oksīds ir p-tipa pusvadītājs. P-tipa vadāmība novērojama, jo Zn^{2+} aizvieto Fe^{3+} , kā rezultātā veidojas negatīvs lādiņš, kuru kompensē p-tipa lādiņnesēji - caurumi. Pusvadītāja vadāmības tipa maiņa novērota arī, leģējot dzelzs oksīdu ar magniju [124].

1.3.6.9. Leģēšana ar Cēriju

Cērijs ir ķīmiskais elements ar simbolu Ce un atomskaitli 58. Ce valences elektronu konfigurācija ir $4f^15d^16s^2$. Tam ir divas oksidācijas pakāpes $+4$ un $+3$ ar atbilstošiem jona rādiusiem $1,11$ un $1,15 \text{ \AA}$ attiecīgi [108].

Ar Ce leģētas hematīta kārtiņas iegūtas ar sol – gel metodi [126]. XRD rezultātos noskaidrots, ka eksistē viena fāze, kas atbilst alfa dzelzs oksīda fāzei. Sakarā ar Fe^{3+} un Ce^{4+} jonu rādusu ievērojamu atšķirību, sagaidāms, ka Ce dzelzs oksīda režģī mainīs režģa parametrus, bet XRD rezultātos to nemana. Virsmas morfoloģija uzrāda ovālas formas nanogranulas ar izmēriem 35 – 130nm, kas raksturīgs palielinātai fotoaktivitātei. Veicot detalizētus XPS mērījumus, noskaidrots, ka Ce kristalogrāfiskajā režģī ir formā Ce^{4+} . Ja Ce^{4+} aizstāj Fe^{3+} jonu, tad rezultātā Ce strādā kā elektronu donors, palielinot kārtiņas vadāmību [126].

Ar Ce leģētas hematīta kārtiņas absorbcijas spektrs ir līdzīgs kā neleģētām kārtiņām, pamanāmas tikai nelielas atšķirības, piemēram, samazinās absorbcijas koeficients īso viļņu reģionā un nedaudz samazinās aizliegtās zonas platums ar Ce leģētai kārtiņai.

Iekšējās fotostrāvas efektivitāte ar Ce leģētai hematīta kārtiņai pie 0,3V pret NHE sasniedz 19%, kas ir ievērojami lielāka kā tīrai hematīta kārtiņai. Motta-Šotkes analīze uzrāda, ka E_{FB} nobīdās pozitīvo potenciālu virzienā un pamat-lādiņnesēju koncentrācija palielinās gandrīz par kārtu. Līdzīgi rezultāti bija arī ar Sn leģētām kārtiņām. Lādiņnesēju koncentrācijas palielināšanās vēlreiz apstiprina, ka Ce^{4+} ir aizstājis Fe^{3+} , rezultātā dodot lieku elektronu vadītspējas zonā. Savukārt E_{FB} nobīde pozitīvo spriegumu virzienā nav labākaais iznākums dēļ neizdevīgas enerģētisko zonu pozīcijas pret ūdens sadalīšanās potenciālu [126].

1.3.6.10. Leģēšana ar Rodiju

Rodijs ir ķīmiskais elements ar simbolu Rh un atomskaitli 45. Tas pieder pie pārejas metālu grupas ar valences elektronu konfigurāciju $4d^8 5s^1$. Zināmas vairākas oksidācijas pakāpes, piemēram +5, +4 un +3 ar jonu rādusiem attiecīgi 0,69 Å, 0,74 Å un 0,81 Å [108].

Šis elements izmantots hematīta leģēšanai ar konkrētu stratēģiju. Ir zināms, ka Rh_2O_3 aizliegtās zonas platums ir 1,2 – 1,4eV un, līdzīgi kā hematītam, tam ir korunda tipa režģa struktūra. Zināms arī, ka hematīts ir lādiņa pārnese tipa izolators, kam aizliegto zonu veido pārejas starp aizņemtiem O2p elektronu stāvokļiem un tukšajiem Fe3d stāvokļiem. Savukārt Rh_2O_3 materiālā valences zonu veido Rh 4d (t_{2g}) līmenis, kas ir nedaudz virs O2p līmeņa, un, ja Rh iebūvējas hematīta struktūrā, tad Rh 4d (e_g) līmenis veido vadītspējas zonu, kas novietojas nedaudz virs Fe 3d līmeņa. Tādējādi ir pamatoti spriest, ka leģējot hematītu ar Rh, varētu samazināt aizliegtās zonas platumu [127].

Tiesām, no optiskā absorbcijas spektra aprēķinātas aizliegtās zonas platums hematītam samazinās, palielinoties Rh piemaisījuma koncentrācijai kārtiņās, kas iegūtas ar impulsu lāzera izputināšanas metodi [127]. Šajā darbā, pētot kārtiņas XRD spektrus, noskaidrots, ka

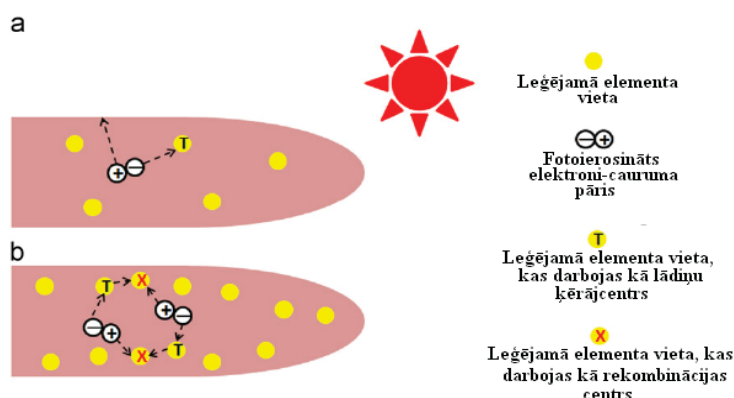
Rh ir iebūvējies Fe vietā, saglabājoties hematīta fāzei. Mērot fotoelektroķīmiskās īpašības, atrasts, ka ievērojami pieaug fotostrāva ar Rh leģētām kārtiņām, bet palielinot Rh koncentrāciju virs 10 at%, aizliegtās zonas platums samazinās daudz ievērojamāk. Tomēr zinot to, ka Rh_2O_3 materiālā lādiņnesēju rekombinācija ir ļoti augsta, arī šādi leģētas hematīta kārtiņas neuzrāda labu fotoaktivitāti, ja Rh koncentrācija lielāka par 10 at%.

1.3.6.11. Leģēšana ar Hromu

Hroms ir ķīmiskais elements ar simbolu Cr un atomskaitli 24. Tas pieder pie pārejas metālu grupas ar valences konfigurāciju $3d^5 4s^1$. Tam ir trīs iespējamās oksidācijas pakāpes: +6, +3 un +2 ar attiecīgajiem jonu rādiusiem 0,44 Å, 0,615 Å un 0,73 Å [108].

Ar hromu leģētas hematīta kārtiņas fizikālās un fotoelektroķīmiskās īpašības ir pētītas vairākos darbos [128, 97]. Secinājumi par kristālrežģa struktūru, kas izriet no XRD rezultātiem, abos darbos ir līdzīgi, apgalvojot, ka neleģētas un leģētas kārtiņas struktūrā ir tikai viena fāze, kas atbilst hematīta fāzei. Kaut arī izmantotas dažādas sintēzes metodes [128, 97], virsmas morfoloģijas izmaiņas daudz neatšķiras neleģētām un leģētām kārtiņām. Var piebilst tikai to, ka ar Cr leģētām kārtiņām ir nedaudz lielāki nanodaļiņu izmēri salīdzinot ar neleģētu kārtiņu daļiņu izmērus.

Interesantu metodi rekombinācijas novērtēšanai izmantojuši autori [128] atsaucē. Ir zināms, ka pie 700nm, hematīta optiskajos absorbcijas spektros, parādās fotoluminiscences maksimums Stoksa nobīdes dēļ. Pētot fotoluminiscenci ar ierosmes viļņa garumu 450nm pamanīts, ka Cr piemaisījuma koncentrācija būtiski to ietekmē. Palielinot Cr koncentrāciju, šī pīķa amplitūda samazinās, līdz sasniedz minimumu pie Cr koncentrācija 1,47 wt%. Turpinot palielināt Cr koncentrāciju, pīķa amplitūda atkal sāk pieaugt. Fotoluminiscence pie 700nm hematītā principā ir fotoierosinātu lādiņu rekombinācijas rezultāts, un tās intensitāte šajā viļņu diapazonā ir daļēji saistīta ar fotoierosinātu lādiņnesēju rekombinācijas varbūtību. Palielinoties fotoierosināto lādiņu rekombinācijas varbūtībai, šī pīķa intensitāte palielinās. Tā kā Cr līdz 1,47 wt% koncentrācijai samazina šo pīķa intensitāti, vajadzētu samazināties arī rekombinācijai. Fotostrāvu mērījumi apstiprina šo secinājumu, uzrādot lielāko fotostrāvu ja Cr koncentrācija kārtiņā ir 1,47 wt% [128]. Cr ietekmi uz rekombināciju, kas samazinās līdz koncentrācijai 1,47wt% un tad atkal palielinās, skaidro ar leģējamā materiāla radīto lādiņa ķērājcentru un rekombinācijas centru veidošanos materiālā. Attālums starp tiem nosaka rekombinācijas varbūtību (1.15.attēls; autora modificēts no [128] atsaucēs).



1.15.attēls. Lādiņu ķērājcentru un rekombinācijas centru shematisks attēls ar hromu leģētā hematīta nano-granulā: (a) – Cr koncentrācija 1,47 wt%; (b) Cr koncentrācija lielāka.

Attēla a) gadījumā leģējamais elements darbojas, kā fotoierosinātu lādiņu ķērājcentrs, aktīvāk pievelkot un turot elektronu. Pa to laiku, kamēr elektrons tiek turēts lamatās, caurums spēj difundēt līdz elektrolīta virsmai un piedalīties ūdens oksidēšanas reakcijā. Palielinot leģējamā elementa koncentrāciju (attēlā b) gadījumā), daļa tā katjonu sāk darboties kā rekombinācijas centrs. Tūlīt pēc fotoierosmes, elektroni tiek noķerti ķērājcentrā un caurumi - rekombinācijas centrā. Tā kā to attālums starp tiem ir mazs, jo leģējamā elementa koncentrācija liela, tad tunelējoties tie atkal apvienojas, jeb rekombinējas.

1.3.6.12. Leģēšana ar Molibdēnu

Molibdēns ir ķīmiskais elements ar simbolu Mo un atomskaitli 42. Tas pieder pie pārejas metālu grupas ar valences elektronu konfigurāciju $4d^55s^1$ un tam iespējamās vairākas oksidācijas pakāpes: +6, +5, +4 un +3 ar jonu rādiusiem attiecīgi 0,73 Å, 0,75 Å, 0,79 Å un 0,83 Å [108].

Ar molibdēnu leģētas kārtiņas iegūtas elektrogālvāzācijas ceļā, pierādot, ka Mo koncentrācija kārtiņā ir maināma, mainot tā koncentrāciju galvanizācijas šķīdumā [97]. Virsmas morfoloģija leģētām un neleģētām kārtiņām paliek nemainīga, kaut gan mazliet jūtamas izmaiņas pirms karsēšanas. XRD Arī no optisko absorbcijas spektru rezultātiem izriet secinājums, ka Mo tos nav ietekmējis.

Savukārt fotostrāva elektroķīmiskajā šūnā un iekšējās fotostrāva ir 2,2 reizes lielāka ar 15 at% Mo leģētai kārtiņai, salīdzinājumā ar tīras hematīta kārtiņas rezultātiem. No XPS

rezultātiem izriet, ka Mo hematītā eksistē Mo^{6+} formā. Šāda forma varētu kalpot struktūrā kā fotovadāmības uzlabotājs, jo vadītspējas zona piepildās ar papildus līmeni [97].

1.3.6.13. Leģēšana ar Platīnu

Platīns ir ķīmiskais elements ar simbolu Pt un atomskaitli 78. Tas pieder pie pārejas metālu grupas ar valences elektronu konfigurāciju $5d^9 6s^1$ un tam ir iespējamās vairākas oksidācijas pakāpes: +4 un +2 ar attiecīgajiem jonu rādiusiem 0,77 Å un 0,94 Å [108].

Ar Pt ir leģētas hematīta kārtiņas, uznešanai izmantojot elektrogālvāzācijas metodi [129]. Noskaidrots, ka Pt ietekmē virsmas morfoloģiju, padarot to daudz kompaktāku. XRD rezultātos atspoguļojas tikai viena fāze, kas atbilst hematīta fāzei, un nav pierādījumu, ka veidotos vēl kāda fāze, piemēram, PtO_2 vai Pt [129]. Izmantojot Ramana spektroskopijas metodi, atklāts, ka parādās pīķis, kas atbilst magnetītam, un palielinot Pt koncentrāciju, šī pīķa intensitāte samazinās. XPS rezultātos Pt uzrādās kā Pt^{4+} , kas liecina, ka šādā formā Pt iebūvējas hematīta kristālrežģī. Pie kam mainot Pt koncentrāciju, nemainās oksidācijas pakāpe, tāpat platīna jona elektroniskais stāvoklis nav atbildīgs par Ramana spektra uzvedību. Drīzāk pīķa intensitātes izmaiņas Ramana spektrā var izraisīt elektroniskie virsmas stāvokļi, jeb Pt koncentrācijas gradients kārtiņas dziļumā, lai gan noskaidrots, ka Pt koncentrācija sadalīta vienmērīgi pa visu kārtiņas biezumu.

Fotostrāvas mērījumi uzrāda vislielāko fotostrāvu kārtiņām, kas leģētas ar Pt 5at% koncentrācijā. Veicot mērījumu par fotostrāvas ietekmi mainot gaismas intensitāti, noskaidrots, ka ar Pt leģētām kārtiņām šī atkarība ir lineāra, kas liecina, ka neiestājas piesātinājums un ir samērā vāja ierosināto lādiņnesēju rekombinācija. Noteikts, ka šī atkarība tīrai hematīta kārtiņai ir kvadrātsaknes funkcija, kas liecina, ka dominē rekombinācija [129]. Pt pozitīvo ietekmi hematītā skaidro divējādi

- a) Pt^{4+} aizstājot Fe^{3+} jonu, dod lieku elektronu, pildot donora funkciju,
- b) Pt klātbūtne padara virsmas morfoloģiju ar mazākiem graudu izmēriem, kas izteikti atdalīti ar porām. Tas var pozitīvi ietekmēt fotoelektroķīmiskās īpašības.

1.3.6.14. Leģēšana ar Cirkoniju

Cirkonijs ir ķīmiskais elements ar simbolu Zr un atomskaitli 40. Tas pieder pie pārejas metālu grupas ar valences elektronu konfigurāciju $4d^2 5s^2$ un oksidācijas pakāpi +4 ar jona rādiusu 0,73 Å. Tam ir iespējamās arī citas oksidācijas pakāpes +3, +2 un +1 [108].

Izmantojot elektrogālvāzācijas metodi, veiksmīgi iegūtas ar Zr leģētas hematīta kārtiņas [130]. XRD rezultātos atspoguļojas viena fāze, liecinot par Zr iebūvēšanos hematīta

strukturā. Virsmas morfoloģiju ietekmē Zr klātbūtne - līdz 2 at% Zr koncentrācijai graudu izmēri samazinās, bet turpinot palielināt Zr koncentrāciju, graudu izmēri palielinās. Ramana spektros parādās līdzīga Zr koncentrācijas ietekme uz hematīta pīķa intensitāti. Zr nerada būtiskas izmaiņas optiskajos absorbcijas spektros, liecinot, ka tas neveido jaunus donoru vai akceptoru enerģijas līmeņus materiālā. XPS rezultāti uzrāda, ka Zr iebūvējies hematīta strukturā kā Zr^{4+} jons.

Zr ir viens no tiem elementiem, kas legēts hematītā uzrāda gan negatīvāku E_{FB} , gan palielinātu līdzsvara (tumsas) lādiņnesēju koncentrāciju. Abi šie aspekti pozitīvi ietekmē fotoelektroķīmiskās īpašības. Interesanti arī tas, ka palielinot Zr koncentrāciju līdz 2at%, E_{FB} nobīdās negatīvo potenciālu virzienā un lādiņnesēju koncentrācija pieaug, kamēr palielinot Zr koncentrāciju virs 2at%, E_{FB} bīdās atpakaļ anodiskajā virzienā un lādiņnesēju koncentrācija sāk samazināties [130].

Fotostrāvu mērījumi apliecina, ka dotajā sintēzes metodē un apstākļos Zr 2at% piemaisījums ir optimālākais, uzrādot fotostrāvu, kas vairāk kā divas reizes pārsniedz nelegēta parauga fotostrāvu. No fizikālo un fotoelektroķīmisko datu analīzes izriet, ka Zr^{4+} ir aizstājis Fe^{3+} jonu, dodot vienu lieku elektronu valences zonā un tādējādi darbojoties kā elektronu donors. Lielākā koncentrācijā Zr katjoni sāks darboties kā rekombinācijas centri, pasliktinot fotoelektroķīmiskās īpašības.

1.3.6.15. Legēšana ar Niobiju

Niobijs ir ķīmiskais elements ar simbolu Nb un atomskaitli 41. Tas pieder pie pārejas metālu grupas ar valences elektronu konfigurāciju $4d^45s^1$. Tam ir sekojošas iespējamās oksidācijas pakāpes: +5, +4, +3 un +2 ar attiecīgiem jonu rādusiem 0,78 Å, 0,82 Å, 0,86 Å un 0,85 Å [108].

Legējot hematītu ar Nb, novērota strauja tumsas pretestības krišanās, jau sasniedzot Nb koncentrāciju 0,3 at%. Ja nelegēta dzelzs oksīda kārtiņas pretestība ir $10^{12} \Omega \text{ cm}$, tad pie Nb koncentrācijas 1 at% tā nokrītas līdz $10^2 - 10^3 \Omega \text{ cm}$. Šāda stipra pretestības atkarība no Nb koncentrācijas tiek saistīta ar kārtiņas elektriskās vadāmības uzlabošanu. Hematīta vadāmības mehānismā būtiska ir lādiņnesēju koncentrācija un varbūtība, ka elektrons ierosināsies starp Fe^{2+} un Fe^{3+} katjoniem. Varbūtība palielinās, ja samazinās attālums starp Fe^{2+} un Fe^{3+} katjoniem. Nb^{5+} iebūvējoties Fe^{3+} vietā radīs vēl lielāku koncentrāciju ar Fe^{2+} joniem un tas palielina varbūtību ierosināties elektroniem gaismas ietekmē. Papildus, Fe^{2+} jonu koncentrācijas palielināšanās padarīs maisījumu nestehiometriskāku un lādiņnesēju koncentrācija pieaugs [131].

Fotoelektrokīmiskie mērījumi parāda, ka līdz 10at% Nb koncentrācijai, fotostrāva pieaug un tad sasniedz piesātinājumu. Līdz ar to Nb optimāla koncentrācija dzelzs oksīdā no fotostrāvas viedokļa ir 10 at% [131].

1.3.6.16. Leģēšana ar Varu

Varš ir ķīmiskais elements ar simbolu Cu un atomskaitli 29. Cu pieder pie pārejas metālu grupas ar valences konfigurāciju $3d^{10}4s^1$. Tam ir vairākas oksidācijas pakāpes +4, +3, +2 un +1, kur pēdējām divām jonu rādiusi ir attiecīgi 0,87 un 0,91 Å [108].

Vara ietekmi kā iespējamo dzelzs aizvietotāju hematītā pēta teorētiski [132] atsaucē. Kad Cu aizvieto Fe vietu hematīta režģī, veidojas akceptora stāvoklis virs valences zonas maksimuma dzelzs oksīdā. Šo akceptora līmeņa pozīciju nosaka Cu 3d orbitāle. Sakarā ar to, ka O 2p orbitāle ir cieši saistīta ar Cu 3d orbitāli, pēdējā pabīdās tai tuvāk līdz ar to nobīdoties enerģētiskajā skalā uz augšu. Tā kā O 2p orbitāle veido valences zonu dzelzs oksīdā, tad sagaidāms, ka Fe aizvietošana ar Cu optiskajos absorbcijas spektros izraisīs sarkano nobīdi. Papildus valences zonas nobīdei uz augšu enerģētiskajā skalā, arī vadītspējas zonas apakšējā mala pabīdīsies uz augšu.

Ir labi zināms, ka ar dzelzs oksīda fotoelektrodu nav iespējams spontāni dalīt ūdeni fotolīzes procesā, jo enerģētisko zonu novietojums dzelzs oksīdā neatbilst ūdens oksidēšanās-reducēšanās potenciālu novietojumam enerģētiskajā skalā. Teorētiskie aprēķini parāda, ka Cu piemaisījums ietekmē enerģētisko zonu novietojumu, bīdot tās izdevīgākā pozīcijā attiecībā pret ūdens oksidēšanās-reducēšanās potenciālu [132].

1.3.6.17. Leģēšana ar Titānu

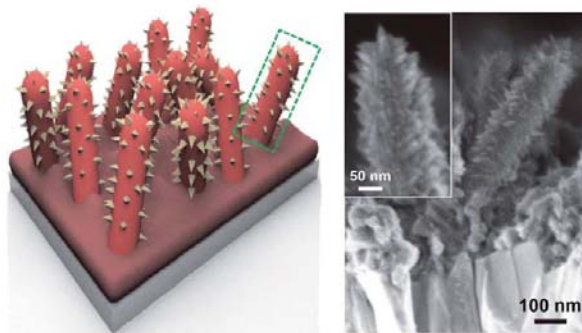
Titāns ir ķīmiskais elements ar simbolu Ti un atomskaitli 22. Tas pieder pie pārejas metālu grupas ar valences elektronu konfigurāciju $3d^24s^2$. Tam iespējamās sekojošās oksidācijas pakāpes: +4, +3 un +2 ar attiecīgiem jonu rādiusiem 0,75 Å, 0,81 Å un 1 Å [108].

Literatūrā izmantotas dažādas sintēzes metodes ar Ti leģētas hematīta kārtiņas iegūšanai, piemēram, izsmidzināšanas pirolīze [133], rotācijas uznešana (spin coating) [134], lāzera izputināšana [135], izsēdināšana no šķīduma [136], hidrotermālā metode [137] un teorētiski ietekmes pētījumi [132]. Tik liela uzmanība pievērsta tādēļ, ka Ti visvairāk uzlabo fotoelektrokīmiskās īpašības hematītam, salīdzinot ar visiem citiem aizvietojošajiem elementiem, kas pārbaudīti.

Struktūras pētījumi ar Ti leģētām hematīta kārtiņām atklāj, ka hematīta rentgenstaru difrakcijas pīķu intensitāte pieaug, palielinot Ti koncentrāciju, liecinot par labāku

kristalizāciju [133]. Ir arī novērota atsevišķa hematīta pīķa intensitātes palielināšanās, kas saistāma ar kristālu orientāciju noteiktu kristalogrāfisku plakņu virzienā [134]. Optiskajos absorbcijas spektros parādās atšķirības starp rezultātiem dažādos literatūras avotos. Sintezējot ar izsmidzināšanas pirolīzi [133], novēro absorbcijas malas nobīdi uz garāko viļņu pusi - palielinot Ti koncentrāciju aizliegtās zonas platums samazinās, ko saista ar jauna elektrona donora līmeņa rašanos aizliegtajā zonā [133]. Savukārt sintezējot ar rotācijas uznešanas vai lāzera izputināšanas metodi, atrasts, ka Ti klātbūtne neietekmē aizliegtās zonas platumu [134-135].

Ti klātbūtne hematīta struktūrā būtiski ietekmē virsmas morfoloģiju [133-135], palielinoties graudu izmēriem augot Ti koncentrācijai, kā arī poru parādīšanās starp graudiem. Gala rezultātā tiek iegūti fotoelektrodi ar stipri porainu virsmu. Runājot par fotoelektroķīmisko īpašību uzlabošanos, morfoloģijas uzlabošanos min kā sekundāru efektu, kaut gan, porās iekļūstot elektrolītam, palielinās kontaktvirsmas laukums, kas būtiski atvieglo fotoģenerētā cauruma difūziju līdz virsmai.



1.16.attēls. Trīsdimensionāli nanostrukturēt ar Ti leģēta hematīta plānās kārtiņas morfoloģija [137].

Kā primāru fotoelektroķīmisko īpašību uzlabošanās iemeslu uzskata kārtiņas fotovadāmības palielināšanos [132-136], Ti^{4+} aizvietojot Fe^{3+} katjona vietu, kas dod vienu lieku elektronu. Liekais elektrons var reducēt kaimiņa Fe^{3+} katjonu līdz Fe^{2+} katjonam, kas rada elektrona-donora efektu un palielina tumsas lādiņnesēju koncentrāciju. To arī novēro MS analīzes rezultātos, kuros lādiņnesēju koncentrācija palielinās vairāk kā par kārtu [133]. Papildus novērojama E_{FB} nobīde katodisko potenciālu virzienā, kas būtiski atvieglo ūdens sadalīšanās reakciju.

Super nanostrukturētu un jau iepriekš paredzētu ar Ti leģētu nanostieņu arhitektūru sintezē [137] darbā (skatīt 1.16.attēlu). Vispirms uz FTO pamatnes uzsintezēts homogēns hematīta slānis. Pēc tam uz šī slāņa uzaudzēti ar Ti leģēti hematīta nanostieņi, kuri vēlāk apaudzēti ar dzelzs oksihidrāta nanolapām. Katram sarežģītās arhitektūras elementam ir sava funkcija fotoelektroda darbības laikā. Ar Ti leģēti nanostieņi ir ar paaugstinātu fotovadāmību. Hematīta homogēnais slānis kalpo kā katalizators, bet dzelzs oksihidrāta nanolapas kalpo kā paaugstinātas caurumu vadāmības vide. Protams, liek pieminēt, ka fotoelektrods ir daudzreiz aktīvāks, kā tīra hematīta fotoelektrods.

1.3.6.18. Leģēšana ar Niķeli

Niķelis ir ķīmiskais elements ar simbolu Ni un atomskaitli 28. Tas pieder pie pārejas metālu grupas ar valences elektronu konfigurāciju $3d^8 4s^2$. Tam ir iespējamās vairākas oksidācijas pakāpes +4, +3, +2 un +1, un Ni^{2+} jona rādiuss ir $0,69 \text{ \AA}$ [108].

Ar Ni leģēta Fe_2O_3 fotoelektroda īpašības pēfītas sekojošai struktūrai [138]: vispirms ar sono-elektroķīmisko anodizācijas metodi iegūts hematīta nanocaurulīšu pārklājums, kuram virsū ar elektrogālvānizācijas metodi uzklāts ar Ni leģēts hematīta klājums (biezums 1nm). Novērots izteikts fotostrāvas palielinājums pat 4,5 reizes, apgaismojot ar 400 – 550nm gaismu. SEM attēlos ar Ni modificēta parauga morfoloģija īpaši neatšķiras no tīra Fe_2O_3 nanocaurulīšu pārklājuma. Nanocaurulīšu diametrs ir 42nm un sienas biezums 5-7nm. Elektroda virsmas porainība novērtēta uz 49%. Optiskajos absorbcijas spektros parādās jauns absorbcijas pīķis pie 680nm, liecinot par jauna enerģijas līmeņa izveidošanos aizliegtajā zonā. Šī darba autori novērtējuši arī tumsas lādiņnesēju koncentrāciju tīrā un ar Ni leģētā paraugā, iegūstot 3 reizes lielāku lādiņnesēju koncentrāciju ar Ni leģētā paraugā.

Lai izskaidrotu fotoefektivitātes palielināšanos, autori uzskata, ka ar Ni leģēts virsējais klājums saķer apakšējā daudz biežākā nanocaurulīšu kārtiņā gaismas ierosinātos caurumus un uzlabo skābekļa izdalīšanās reakcijas ātrumu. Papildus jauns enerģijas līmenis var absorbēt zemākas enerģijas fotonus, uzlabojot fotostrāvu.

1.3.6.19. Leģēšana ar Kobaltu

Kobalts ir ķīmiskais elements ar simbolu Co un atomskaitli 27. Tas pieder pie pārejas metālu grupas ar valences elektronu konfigurāciju $3d^7 4s^2$. Tam ir divas oksidācijas pakāpes +3 un +2 ar attiecīgiem jonu rādiusiem $0,69 \text{ \AA}$ un $0,79 \text{ \AA}$ [108].

Co leģēts hematītā rada atsevišķu fāzi, kas migrē uz virsmu un darbojas kā katalizators fotoreakcijā [95, 139-140]. Piesūcinot elektrogālvānizācijas metodē sintezētu hematīta kārtiņu ar Co nitrātu, iegūts ar Co leģēta hematīta fotoelektrods. Jau XRD rezultātos

tiek parādīts, ka Co izveidojis atsevišķu oksīda fāzi un šī fāze migrējusi uz virsmas [95]. Šajā darbā iegūtas lielākās līdz tam (publicēts 2011.gadā) zināmās fotoefektivitātes vērtības hematīta fotoelektrodam un iemesls tik lielām vērtībām ir Co klātbūtne. Optiskajos absorbcijas spektros lielas atšķirības nav pamanāmas, bet zinot kobalta kā katalizatora īpašības, secināts, ka tieši tās ir atbildīgas par izteikto efektivitātes palielināšanos. Co samazina arī skābekļa izdalīšanās virspotenciālu [140]

Adsorbējoties Co^{2+} joniem uz hematīta virsmas, panākts ievērojams fotostrāvas pieaugums [139]. Ievērots, ka ne tikai fotostrāvas vērtība pieaug, bet tā parādās par 100mV ātrāk kā tīram hematītam, - fotostrāvas parādīšanās potenciāls nobīdās uz katodisko pusi. Šie rezultāti liecina par kobalta kā katalizatora lomu – gaismas ierosinātie un atdalītie caurumi tiek noķerti Co^{2+} vietās, pārvēršot to par Co^{3+} . Pie kam, šāda vieta var tikt vēl oksidēta ar vēl vienu caurumu par Co^{4+} . Tik efektīvas cauruma lamatas var būt par iemeslu ievērojamam fotostrāvas pieaugumam [139].

1.3.6.20. Leģēšana ar Mangānu

Mangāns ir ķīmiskais elements ar simbolu Mn un atomskaitli 25. Mangāns ir pārejas metāls ar valences konfigurāciju $3d^5 4s^2$. Iespējamās vairākas oksidācijas pakāpes +7, +4 un +2 ar attiecīgajiem jonu rādiusiem 0,39 Å, 0,52 Å un 0,8 Å [108].

Mn šķiet pievilcīgs dzelzs katjona aizstājējs hematīta struktūrā dēļ jona rādiusa, kas ir ļoti tuvs dzelzs jona rādiusam. Tā kā Mn ir +2 un +4 oksidācijas pakāpes, tas var būt gan n-tipa, gan p-tipa donors. Pieļaujams, ka Mn var arī modificēt enerģētisko zonu stāvokļus, ievērojami ietekmējot hematīta elektriskās un optiskās īpašības [141].

Atrasts, ka ar MnCl_2 apstrādāts hematīta nanocaurulīšu fotoelektrods uzrāda vairāk kā divas reizes lielāku fotoefektivitāti, salīdzinot ar tīru hematītu [141]. Papildus mērījums parādīts, ka izmainījies fotoelektroda izejas darbs, kas liecina, ka izmainījies Fermī līmeņa novietojums. M-S analīzē novērota liela lādiņnesēju koncentrācijas izmaiņa, tai pieaugot par divām kārtām. Šāda dramatiska lādiņnesēja koncentrācijas palielināšanās var pietuvināt Fermī līmeni vadītspējas zonas apakšējai malai un var būt par iemeslu palielinātai fotoefektivitātei [141].

1.3.6.21. Koleģēšana.

Plašs pētījums par divu dažādu elementu ietekmi uz hematīta fotoelektroķīmiskajām īpašībām veikts [99] darbā, ar izsmidzināšanas pirolīzi uznesot hematīta kārtiņas, kuras leģētas ar Ti, Pt, Ta, In, Cr, Al, Ni un Li. Izpētītas šādas divu elementu leģēšanas

kombinācijas: Ti/Al, Ti/Cr, Ti/In un Ti/Pt. Vislabākos rezultātus parāda leģēšana ar Ti 5% un Al 1% - šādam fotoelektrodam iegūta 3 reizes lielāka fotostrāva. Kamēr Ti koncentrācija šādā trinārā sistēmā ir 1%, fotoelektroķīmiskās īpašības ir sliktākas kā tīram hematītam, bet pie 5% Ti koncentrācijas sasniedz trīskāršu pieaugumu, salīdzinot ar tīru hematītu. Pārējās trinārās sistēmas nedeva labus rezultātus – novērotās fotostrāvas bija mazākas kā tīrā hematītā.

Izmantojot par fotoelektroda pamatni ar In leģētu alvas oksīdu (ITO), gandrīz viennozīmīgi var apgalvot, ka alva no pamatnes difundēs hematītā, ja karsēšanas temperatūras sintēzes procesā pārsniedz 500 grādus. Alva vispār dod ievērojamu fotoelektroķīmisko īpašību uzlabojumu [111], tādēļ vēl leģējot hematītu ar kādu citu elementu, vienmēr būs arī Sn piemaisījums.

1.4. Kopsavilkums literatūras aprakstam

Kā rāda literatūras pārskats, impulsu elektrolīze maz pētīta zinātniskajā literatūrā, kaut gan patenti izsniegti vairākiem autoriem un kompānijām. Nav atrodams skaidrojums impulsu elektrolīzes procesam, nav skaidri cēloņi sagaidāmajai efektivitātei. Nav pētījumu par reaktīvas dabas īsu sprieguma impulsu izmantošanu ūdens šķīdumu elektrolīzē, nav pētīta robežvirsmas elektrods/elektrolīts ar mikroelektrodiem izšķīdušā ūdeņraža un skābekļa rašanās kinētikas noteikšanai tieši pie elektroda šķīdumā. Tāpat maz pētīta impulsu elektrolīzes salīdzināšana ar līdzstrāvas elektrolīzi, piemēram, izmantojot volt-ampēru līknes efektivitātes noteikšanai.

Daudz pētījumu publicēts par dažādu materiālu fotoelektriskajām īpašībām un to pielietošanas iespējām ūdens sadalīšanai gaismā. Parādīts, ka viens no piemērotākiem, visplašāk sastopamajiem un videi draudzīgiem materiāliem varētu būt hematīts, ja vien tā zonu novietojums būtu tuvāk ūdens sadalīšanas red-oks reakcijām, kā arī lādiņnesēju (caurumu) difūzijas ceļa garums lielāks un redzamās gaismas absorbcijas dziļums mazāks. Neskaitāmos pētījumos veikti mēģinājumi šos trūkumus novērst, leģējot hematītu ar visdažādākiem elementiem. 1.1.tabulā ir apkopota leģējamo elementu noskaidrotā ietekme uz hematīta fotoaktivitāti. Nav pētīts, kā itrijs ietekmē hematīta fotoelektroķīmiskās īpašības. Itrijs ir pārejas metāls, kura jona rādiuss ir ļoti atšķirīgs no Fe^{3+} jona rādiusa, un kā piemaisījums hematīta struktūrā tas varētu deformēt apkārt esošos skābekļa oktaedrus ar dzelzs joniem centrā. Tas varētu ietekmēt gaismas ģenerēto lādiņnesēju (caurumu un elektronu) rekombināciju un veicināt lādiņu atdalīšanos, palielinot fotoaktivitāti.

1.1.Tabula. Legēto elementu ietekme hematīta fotostrāvas uzlabošanā

Elements	Aizstāšanas mehānisms	Iemesls fotostrāvas palielinājumam	Atsauce
Sn	Sn ⁴⁺ aizstāj Fe ³⁺	Palielināta lādiņnesēju koncentrācija un izteiktāka graudu robežvirsmā	109-111
Si	Neiebūvējas	Si izsēžas uz graudu robežvirsmām pasivējot tās, rezultātā veidojas orientētas nanostruktūras.	112, 113
Al	Al ³⁺ aizstāj Fe ³⁺	Samazina Fe-O saites garumu atdarinot liela spiediena uzlikšanu, kas uzlabo fotoaktivitāti.	104, 114-115
Ge	Ge ⁴⁺ aizstāj Fe ³⁺	Palielina lādiņnesēju koncentrāciju un uzlabo virsmas morfoloģiju palielinot raupjainību un porainību	116-118
Ta	Ta ⁵⁺ aizstāj Fe ³⁺	Palielina lādiņnesēju koncentrāciju un uzlabo virsmas morfoloģiju palielinot raupjainību un porainību	120, 121
Ir	Veidojas IrO ₂	IrO ₂ izsēžas uz graudu robežvirsmām un uzlabo fotoierosinātu caurumu vadāmību	122, 123
Zn	Zn ²⁺ aizstāj Fe ³⁺	Zn klātbūtne hematītā nobīda plakanas zonas potenciālu katodiskā virzienā, atvieglojot ūdens sadalīšanās reakciju	105-106, 124-125
Ce	Ce ⁴⁺ aizstāj Fe ³⁺	Palielina lādiņnesēju koncentrāciju un uzlabo virsmas morfoloģiju palielinot raupjainību un porainību	126
Rh	Rh ³⁺ aizstāj Fe ³⁺	Samazina aizliegtās zonas platumu, uzlabojot kārtiņas optiskās īpašības palielinot gaismas absorbcijas spējas	127
Cr	Cr ³⁺ aizstāj Fe ³⁺	Cr struktūrā darbojas kā fotoierosinātu lādiņu ķērājcentrs, samazinot rekombināciju	97, 128
Mo	Mo ⁶⁺ aizstāj Fe ³⁺	Palielina lādiņnesēju koncentrāciju un uzlabo kārtiņas tumsas vadāmību	97
Pt	Pt ⁴⁺ aizstāj Fe ³⁺	Palielina lādiņnesēju koncentrāciju un uzlabo virsmas morfoloģiju	129
Nb	Nb ⁵⁺ aizstāj Fe ³⁺	Uzlabo kārtiņas tumsas vadāmību un būtiski palielina lādiņnesēju koncentrāciju	131
Cu	Cu ³⁺ aizstāj Fe ³⁺	Enerģētisko zonu nobīde izdevīgākā pozīcijā pret ūdens sadalīšanās potenciālu, kā arī aizliegtās zonas platuma samazināšanās	132
Ti	Ti ⁴⁺ aizstāj Fe ³⁺	Palielināta lādiņnesēju koncentrācija un plakanas zonas nobīde katodiskā virzienā	133-137
Ni		Palielina skābekļa izdalīšanās reakcijas ātrumu	138
Co	Neiebūvējas	Veido atsevišķu fāzi, kas izsēžas uz kārtiņas	95, 139-

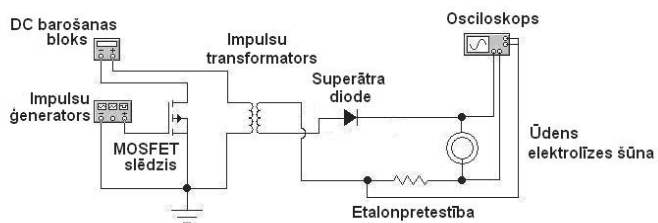
		virsmas un darbojas kā katalizators	140
Mn	Mn ²⁺ un Mn ⁴⁺ aizstāj Fe ³⁺	Izteikta lādiņnesēju koncentrācijas palielināšanās (pieaug par divām kārtām), var pietuvināt Fermī līmeni vadītspējas zonas apakšējai malai un var būt par iemeslu palielinātai foto-efektivitātei, jo samazinās izejas darbs.	141

Lai arī hematīta kā fotoanoda, sintēze elektrogālvāzācijas metodē ir zināma, nav pētīta impulsu galvanizācijā izmantoto impulsa parametru ietekme uz fotoanoda aktivitāti. Impulsu galvanizācija plaši tiek izmantota metālu pārklājumu iegūšanai, bet maz zināms par tās lietošanu pusvadītāju elektrodu plāno slāņu iegūšanai.

2. Metodiskā daļa

2.1. Induktīvu spriegumu impulsa ģenerators

Induktīvu sprieguma impulsa ģenerēšanai tika izmantota shēma, kas sastāv no līdzsprieguma barošanas bloka Aligent N5751A, impulsa ģenerators GFG-3015, MOSFET pusvadītāju slēdža IRF840, impulsa transformatora, bloķējošas diodes, ūdens elektrolīzes šūnas kā slodzes, etalonpretestības un oscilogrāfa GDS-2204 (attēls 2.1). Līdzsprieguma barošanas bloka sprieguma diapazons bija no 0 – 200V ar maksimālo strāvu 2,5A, sasniedzot maksimālo jaudu 500W. Impulsa ģenerators frekvenču intervāls bija no 1Hz – 150 MHz. Iespējamās trīs impulsa formas: sinusodāls, taisnstūrveida un trijstūrveida. Aizpildījuma koeficientu varēja mainīt no 10 – 90 % un impulsa sprieguma amplitūdu no 0 – 10V. Atsevišķi bija iespējama TTL izeja ar 5V vienpolāru taisnstūrveida impulsu.

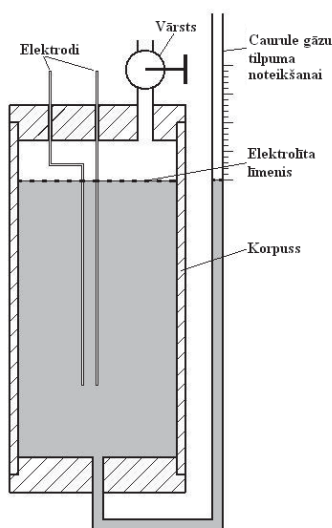


2.1.attēls. Darbā izmantota induktīva sprieguma ģenerators principiālā shēma

MOSFET pusvadītāja slēdža IRF840 maksimāli pieļaujamais spriegums starp avotu un noplūdi bija 500V, avota – noplūdes strāva 8A un pārejas pretestība atvērtā stāvoklī 0.85 Ω . Ieejas kapacitāte pie 1MHz frekvences un aizvērtā stāvoklī sastādīja 1225 pF, izejas kapacitāte ir 200 pF un pārejas kapacitāte - 85 pF. Iekšējā noplūdes induktivitāte 3.5 nH un iekšējā avota induktivitāte - 7.5 nH. Pusvadītāja slēdzis tika ieslēgts nulles ķēdē. Tika izmantots solenoīda tipa impulsa transformators ir ar bifilāriem tinumiem. Bifilāri tīts nozīmē, ka primārās puses tinums uztīts reizē ar sekundārās puses tinumu. Solenoīda garums bija 20 cm un vijuma diametrs 2.3 cm. Vijumu skaits gan primārajā, gan sekundārajā tinumā 75 ar vijumu attiecību 1:1. Tika izmantota ferīta stieņa serde. Induktivitāte aptuveni 250 μ H. Superātra bloķējoša diode, aizvēršanās laiks 10ns, tika ieslēgta sekundārajā ķēdē tā, lai filtrētu tikai impulsa transformatorā inducēto pretējas polaritātes impulsu. Tiešo impulsu diode uz šūnu nelaida.

2.2. Elektrolīzes šūna

Mērījumiem izmantota pašu taisīta šūna, kura sastāv no cilindriskā organiskā stikla korpusa, kura abi gali noslēgti ar vākiem (attēls 3.2). Augšējā vākā iestrādāti elektrodi, no kuriem viens ir taisna nerūsējošā tērauda stieple un otrs, nerūsējošā tērauda stieple, kas saliekta tā, lai var mainīt elektrodu savstarpējo attālumu to pagriežot. Papildus augšējā vākā iestrādāts gāzu vārsts, ko var noslēgt eksperimenta laikā. Apakšējā vākā iestrādāts caurules izvads izdalīto gāzu tilpuma noteikšanai. Caurulītes iekšējais diametrs 2mm un tā augšējā daļa graduēta garuma vienībās. Zinot caurulītes iekšējo diametru un izspiesto šķidruma augstumu var noteikt izdalīto gāzu tilpumu.



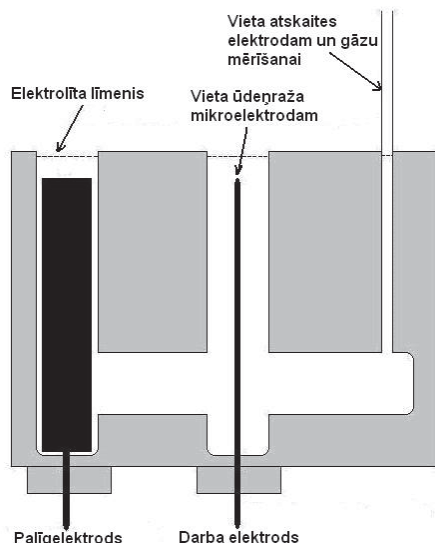
2.2.attēls. Ūdens elektrolīzes šūna Nr1.

Par elektrodiem izmantoja nerūsējošā tērauda stieples, kuru diametrs bija 1,5mm. Elektroda laukums, kas tika iemērīts elektrolītā bija $2,8 \text{ cm}^2$. Pirms katra eksperimenta elektrodi tika nopolēti ar filca ripu un nomazgāti ar acetonu. Tad tie tika iemērkti 6M KOH šķīdumā, kurā turēti 30min, pēc tam noskaloti ar dejonizētu ūdeni. Tika izmantoti trīs koncentrāciju KOH šķīdumi ūdenī: 0,1 M, 0,3M un 0,5M šķīdumi. Pie katra elektrodu savstarpējā attāluma (1mm, 3mm un 5mm) un šķīduma koncentrācijas ar osciloskopu tika uzņemts sprieguma impulss un strāvas impulss. Impedances spektru uzņēma ar diviem instrumentiem. Dejonizētā ūdenī pie noteikta elektrodu savstarpējā attāluma impedances spektru uzņēma ar HP 3563A Frequency Response Analyser frekvenču diapazonā no 100Hz līdz 40MHz. Savukārt 0,1M KOH šķīdumā uzņēma impedances spektrus ar Solartron 1250 frekvenču analizatoru diapazonā no 1Hz līdz 60 kHz. Lai modelētu ekvivalentās shēmas, tika izmantota programmatūra ZView.

2.3. Metodika izšķīdušā ūdeņraža koncentrācijas mērījumiem

Eksperimentā tika izmantota paštaisīta šūna, kuru veido trīs atsevišķas kameras, kas savienotas savā starpā ar elektrolīta tiltu (attēls 2.3). Pirmajā kamerā tika ievietota niķeļa plāksne, kas pildīja palīgelektroda funkciju. Otrajā kamerā tika ievietoti darba elektrodi. Par

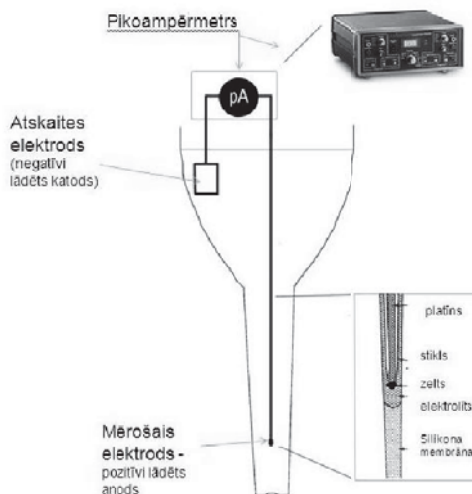
darba elektrodiem tika izmantotas spīdīgā platīna un volframa stieples, kuru izmēri bija 0,5mm diametrs un 100mm garums. Par elektrolītu izmantoja 0,1 un 0,2 molārus KOH šķīdumus. Pirms elektrodi tika iemērkti darba elektrolītā, tos 24 stundas izturēja koncentrētā KOH šķīdumā un tad skaloja ar dejonizētu ūdeni.



2.3.attēls. Ūdens elektrolīzes šūna ar iespēju mērīt izšķīduša ūdeņraža koncentrāciju.

Lai novērtētu izdalītā ūdeņraža daudzumu no šūnas, izšķīdušā ūdeņraža koncentrācijas mērīšanai izmantots mikrosensors (Unisense, Dānija), kādu izmanto mikroorganismu pētījumiem bioloģijā. Lai detektētu ūdeņradi dabiskos vides paraugos un novērtētu gāzu veidošanos kinētiku no šķidrās fāzes, nepieciešama tehnoloģija, kas neizjauc parauga sākotnējo, dabisko uzbūvi, kā arī neietekmē tajā notiekošos procesus. Šīm prasībām atbilst komerciāli pieejamie ūdenī izšķīdušo gāzu sensori, kas parasti mēra vienu noteiktu savienojumu. Pie šāda tipa sensoriem pieder augstas jutības t.s. Klarka tipa elektrodu mikrosensori, kurus ražo A/S Unisense, Dānija. Klarka mikrosensors ir platīna anods (ūdeņraža sensoram) vai katods (skābekļa sensoram) kura elektriskā potenciāla izmaiņas izmanto mērīšanai. Anods (katods) atrodas piesātinātā KCl kamerā, kas satur iekšējo Ag/AgCl atskaites anodu (katodu). Iekšējais šķīdums un elektrodi ir atdalīti no ārējās vides ar stikla korpusu un ūdeņraža vai skābekļa molekulu caurlaidīgu silikona membrānu. Sudraba anods (katods) elektrolītā kalpo kā atskaites elektrods (2.4. attēlā). Darba režīmā mērkatods (anods) ir polarizēts pie -0,8V (skābekļa sensoram) un +0,8 V (ūdeņraža sensoram) sprieguma, attiecībā pret Ag/AgCl atskaites elektrodu. Mērījumu laikā ūdeņraža molekulas

difundē cauri silikona membrānai, izšķīst elektrolītā un pēc tam tiek oksidētas uz platīna anoda (skābeklim – reducētas uz katoda). Strāva tiek mērīta ar augstas jūtības pikoampermetru. Ūdeņraža mikrosensora detektēšanas zemākā robeža ir 0,2 $\mu\text{mol/l}$ šķidrumā, skābekļa mikrosensoram – 1,6 $\mu\text{mol/l}$.



2.4.attēls. Ūdeņraža mikrosensora uzbūves princips.

Lai šo instrumentu varētu izmantot mūsu eksperimentā, šūna tika veidota tā, lai mikrosensora galu, kurš sastāv no 100 μm diametra stikla caurulītes ar silikona membrānu galā, varētu piebīdīt 1 mm attālumā no elektroda virsmas (skatīt 2.3.attēlu). Mikrosensors pirms katra mērījuma tika izturēts dejonizētā ūdenī un tad graduēts, izmantojot dejonizētu ūdeni un ūdeņradi, ko burbuļoja caur dejonizētu ūdeni. Kad mikrosensors tika iegremdēts dejonizētā ūdenī, kurš izburbuļots ar argona gāzi, tā radītā izšķīdušā ūdeņraža koncentrācija tika pieņemta par nulli un, kad tīra ūdeņraža gāze burbuļoja caur ūdeni, tad - 760 $\mu\text{mol/l}$ (maksimālā ūdeņraža šķīdība tīrā ūdenī normālos apstākļos – pēc A/S Unisense instrumentu rokasgrāmatas: <http://www.unisense.com/Default.aspx?ID=458>). Eksperimenta gaita norisinājās sekojoši: atsevišķi induktīvi sprieguma impulsi tika pievadīti šūnai, uz kuras reģistrēja sprieguma un strāvas oscilogrammas. Tajā pašā laikā tika paralēli mērīta izšķīdušā ūdeņraža koncentrācija šķīdumā, izmantojot mikrosensoru, lai novērtētu izdalītā ūdeņraža daudzumu. Mērījumi tika veikti ilgākos laika periodos un rezultāti integrēti, jo atsevišķi vienam impulsam izmērīt izdalīto gāzu daudzumu nav iespējams, tas tika aprēķināts.

2.4. Eksperimentālās metodes induktīvu spriegumu impulsu elektrolīzes un DC elektrolīzes salīdzināšanai izmantojot voltampēru līknes

Svarīgi ir spēt impulsa elektrolīzi salīdzināt ar DC elektrolīzi. Popov et.al. [142] izmanto impulsa strāvas un virssprieguma efektīvās vērtības, kuras, mainot impulsa amplitūdu, atliek virssprieguma – strāvas plaknē, tā iegūstot voltampēru (VA) raksturlīkni, kuru salīdzina ar DC režīmā iegūto VA raksturlīkni. Efektīvo strāvas un virssprieguma vērtību [142] uzdod ar sekojošām izteiksmēm:

$$i_{eff} = \frac{nFD}{T} \int_0^T \frac{\partial C}{\partial x}(0,t) dt \quad (45)$$

$$\eta_{eff} = \frac{1}{T} \int_0^T \eta(t) dt \quad (46)$$

kur n – elementārādiņu skaits, kas piedalās viena elementārā reakcijas soļa laikā, F – Faradeja konstante, D – difūzijas koeficients joniem, kuri piedalās reakcijā, T – impulsa periods, $\partial C/\partial x$ – koncentrācijas gradients x virzienā joniem, kas piedalās reakcijā (x virziens ir perpendikulārs elektroda plaknei).

(45) izteiksmē i_{eff} iegūst no koncentrācijas gradienta. Lai atrastu gradientu, jārisina Fika difūzijas likums, kas var sarežģīt uzdevumu. Šajā darbā strāvas impulsu iegūts procesa laikā, tādēļ (45) izteiksmi var vienkāršot, iegūstot to līdzīgu (46) izteiksmei:

$$i_{eff} = \frac{\eta_I}{T} \int_0^T i(t) dt \quad (47)$$

kur, η_I ir strāvas lietderības koeficients.

Mainot impulsa amplitūdu, reģistrējot sprieguma atkarību no laika un strāvas atkarību no laika, izmantojot (46) un (47) izteiksmi iegūst efektīvās virssprieguma un strāvas vērtības. Elektrolīts tika pagatavots no dejonizēta ūdens un KOH elektrolīta. Tika izmantoti trīs koncentrāciju šķīdumi: 0,1M KOH, 0,3M KOH un 0,5M KOH. Tika izmantoti trīs savstarpējie elektrodu attālumi: 1mm, 3mm un 5mm. Pie katras šķīduma koncentrācijas kinētiku pētīja šajos trīs attālos.

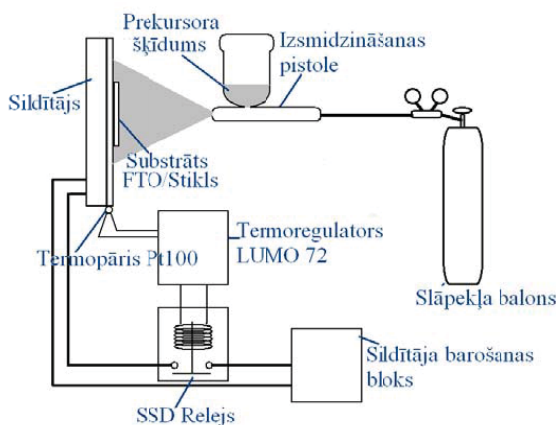
Lai atrastu efektīvo strāvas vērtību pēc izteiksmes (47), eksperimenta laikā bija jānosaka gāzu izdalīšanās daudzums. Izmantojot ūdens elektrolīzes šūnu gāzu izdalīšanās daudzumu varēja noteikt ar izspiešanas metodi. Pie katra punkta gāze tika mērīta 10 reizes, tad atrasta gāzu izdalīšanās daudzuma vidējā vērtība un novērtēta kļūda.

Mainot DC barošanas spriegumu, tika mainīta primārā impulsa amplitūda kā rezultātā mainījās arī induktīvā sprieguma amplitūda. Tādā veidā pie vienas koncentrācijas šķīduma un pie viena elektroda attāluma tika iegūti vairāki impulsi ar dažādām amplitūdām un ar

dažādām efektīvajām vērtībām, kuras ieguva izmantojot (46) un (47) vienādojumu. Šīs vērtības atliekot VA plaknē ieguva VA raksturlīkni. Pēc tam VA raksturlīknes ieguva tradicionālā veidā pie vienas un tās pašas konfigurācijas elektrodiem un šķīduma koncentrācijas. Lai to izdarītu, tika izmantots VoltaLab PGZ 301 potenciostats cikliskās voltametrijas režīmā pie sekojošiem parametriem: pieci cikli (aprēķiniem izvēlējās ceturto ciklu), 50mV/s izvērse ātrums rajonā no -2,5V līdz +2,5V, divu elektrodu shēma. Iegūtās voltampēru raksturlīknes tika salīdzinātas ar impulsa režīmā konstruētām VA raksturlīknēm.

2.5. Hematīta $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plāno kārtiņu iegūšana ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi

Hematīta $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plānās kārtiņas un ar itriju leģētas hematīta plānās kārtiņas ($\text{Y}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$, kur $x=0,05$; $x=0,1$; $x=0,15$ un $x=0,2$) tika iegūtas ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi. Izsmidzināšanas pirolīze ir salīdzinoši vienkārša metode, kuru galvenokārt izmanto 2D nanomateriālu sintēzei. Izmantojot izsmidzināšanas pirolīzi, ar nesējgāzes palīdzību uz sakarsēta substrāta vairākkārtīgi tiek izsmidzināts metālu sāļu šķīdums (saukts arī par prekursora šķīdumu vai vienkārši prekursoru). Šķīduma pilieni saduras ar substrātu, izplūst pa tā virsmu, vienlaicīgi termiski sadaloties. Šķīduma sastāvdaļas tiek izvēlētas tā, lai reaģenti, kuri neietilpst galarezultātā iegūtās plānās kārtiņas sastāvā, šī procesa laikā iztvaikotu. [143]



2.1.attēls. Izsmidzināšanas pirolīzes stenda shematiskais attēls.

Izsmidzināšanas pirolīzes iekārtas shematisks attēlojums parādīts 2.1.attēlā. Sildītāja temperatūras kontrolei tika izmantots termopāris Pt100 un termokontrolieris LUMO72. Termokontrolieris atkarībā no uzliktā temperatūras režīma vadīja SSD releju, kas ieslēdza vai izslēdza sildītāja barošanu. Prekursora šķīdumu izsmidzināja ar pneimatisku izsmidzināšanas sistēmu SIRA 06XT299 (Taivāna). Izsmidzināšanas sistēmas gāzes pievads tika savienots ar slāpekļa balonu, lai slāpeklis izsmidzināšanas laikā kalpotu par nesošo gāzi.

Sākuma stadijā, lai sintezētu tīru $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tika sagatavots $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M šķīdums dejonizētā ūdenī, bet lai iegūtu ar itriju aizvietota hematīta $\text{Y}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ plānās kārtiņas, papildus tika sagatavots 0,1M $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ šķīdums dejonizētā ūdenī.

Nākamajā stadijā šķīdumi tika sajaukti noteiktās tilpuma attiecībās (skatīt 2.1. tabulu) ar kopīgo tilpumu 20 ml un maisīti 1 h istabas temperatūrā.

2.1. tabula. Prekursora šķīdumu proporcijas attiecīgam kārtiņas sastāvam.

Gaidāmās kārtiņas kompozīcija	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M šķīduma tilpums	$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M šķīduma tilpums
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20 ml	---
$\text{Y}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_3$	19,5 ml	0,5 ml
$\text{Y}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_3$	19 ml	1 ml
$\text{Y}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_3$	18,5 ml	1,5 ml
$\text{Y}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_3$	18 ml	0,2 ml

Pēc prekursoru šķīdumu samaisīšanas, to ielēja izsmidzināšanas pistoles rezervuārā, lai tālāk to izsmidzinātu uz pamatnes. Prekursora šķīduma padeves ātrums tika noregulēts 4 ml/min un nesošās gāzes spiediens 2,5 bar. Par pamatni izmantoja stikla plāksni, pārklātu ar vadošu alvas oksīda kārtiņu, kas leģēta ar fluoru (FTO/Stikls). FTO/stikls pamatne tika piestiprināta pie sildītāja plates, 3mm augšējo daļu nosedzot ar alumīnija foliju, lai būtu iespējams piekontaktēt izvadu fotoelektroķīmiskajiem mērījumiem. Ar termoregulatora, SSD releja un barošanas bloka palīdzību pamatne tika uzkarstēta līdz $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ar sildīšanas ātrumu $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Kad temperatūra nostabilizējās, ar izsmidzināšanas pistoli prekursoru šķīdumu izsmidzināja tieši uz uzkarstētās pamatnes. Smidzināšanas sekvence bija sekojoša: 0,5 sekundes smidzināšana, 30 sekundes pauze. Pauze tika ieturēta ar mērķi, lai pilieni, saplokot uz karstās pamatnes, paspētu kristalizēties līdz nākamajam izsmidzināšanas ciklam. Mainot cikla skaitu bija iespējams iegūt dažāda biezuma kārtiņas. Darba gaitā ciklu skaits tika variēts no 15 līdz 45 cikliem. Pēc smidzināšanas, pamatni dzesēja ar $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Tad paraugus ievietoja krāsnī un apdedzināja $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 min. Izvēlēta apdedzināšanas temperatūra bija

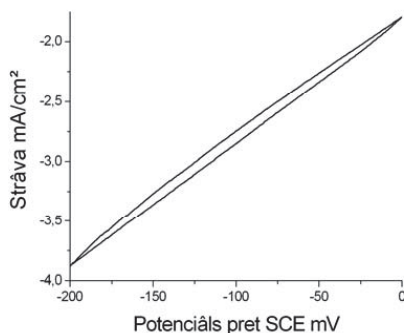
augstākā iespējamā, jo stikla pamatnes mīksttapšanas temperatūra ir aptuveni 525 °C. Zemākās temperatūrās, savukārt, var nenotikt pilnīga hematīta fāzes izkristalizēšanās. Krāsns sildīšanas ātrums bija 5°C/min un dzesēšana līdz istabas temperatūrai noritēja dabīgi, izslēgtai krāsnij atdziestot.

2.6. α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu iegūšana ar katodisku galvanizācijas metodi

Katodiskā galvanizācijas metode tika izmantota nelegētu hematīta α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu iegūšanai uz FTO/Stikls pamatnes. Pirmajā stadijā tika sagatavots galvanizācijas šķīdums dejonizētā ūdenī, kurš sastāvēja no 5mM FeCl₃·6H₂O + 5mM KF·2H₂O + 0,1M KCl. Šķīduma kopējais tilpums bija 180 ml.

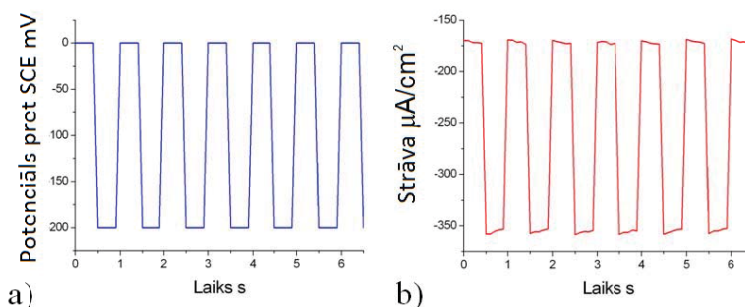
Nākamajā stadijā 30 ml galvanizācijas šķīdumu ielēja karstumizturīgā stikla traukā un uzkarsēja līdz 40 °C. Tad traukā ievietoja pamatni (1,3 x 2,5 cm), kas kalpoja kā darba elektrods. Papildus ievietoja 12 cm² platīna loksnī kā palīgelektrodu un standarta piesātinātu kalomela elektrodu (SCE-Saturated Calomel Electrode) kā atskaites elektrodu. Elektrods pievienoja potenciostatam VoltaLab PGZ 301 (Radiometer Analytical). Pirms galvanizācijas procesa uzsākšanas, 30 ml šķīdumam pievienoja 3 ml 30% H₂O₂, lai kopējā peroksīda koncentrācija darba šķīdumā būtu 1M.

Galvanizācija noritēja divos atšķirīgos režīmos: potenciāla ciklēšanas (PC) režīmā un pulsējoša potenciāla (PP) režīmā. PC režīmā potenciostats cikloja potenciālu starp divām potenciāla vērtībām ar potenciāla ciklošanas ātrumu 20 mV/s. Robežpotenciāli tika mainīti, bet labākos rezultātus ieguva, ja tas bija no 0 līdz -200mV (viens cikls parādīts 2.2 attēlā). Ciklu skaits tika mainīts, lai iegūtu dažādu biezuma kārtiņas. Minimālais ciklu skaits hematīta kārtiņu iegūšanai bija 15.



2.2.attēls. Tipisks potenciāla cikls PC galvanizācijas laikā.

PP galvanizācijas laikā potenciāls tika mainīts lēcienveidīgi starp divām potenciāla vērtībām, kuras mainīja, meklējot labāko intervālu. Potenciālu robežvērtības salāgoja ar PC režīmu, lai vēlāk varētu salīdzināt fizikālās un fotoelektroķīmiskās īpašības. PP laikā izmantoja divas frekvences: 0,25 Hz un 1 Hz. Tipiska impulsa forma galvanizācijas laikā attēlota 2.3.attēlā. Pēc PC un PP galvanizācijas paraugi tika ievietoti krāsnī un karsēti 1h 450°C; tāpat kā pirolīzes izsmidzināšanas procesā iegūtām kārtiņām, karsēšanas temperatūru optimizējot darba gaitā. Izvēlēts labākais režīms bija - temperatūras celšanas ātrums no istabas temperatūras līdz 450°C - 5 °C/min, izturēšana krāsnī pie 450°C – 1 stunda, dzesēšana līdz istabas temperatūrai – krāsnij atdziestot dabīgā ceļā.



2.3.attēls. Tipiska PP galvanizācijā izmantotā a) sprieguma un b) strāvas impulsa forma.

2.7. α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu iegūšana ar anodisku galvanizācijas metodi

Anodiska galvanizācijas metode tika izmantota nelegētu hematīta α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu iegūšanai. Pirmajā stadijā sagatavoja galvanizācijas šķīdumu, kas sastāvēja no FeCl₂ 0,02M šķīduma ūdenī. Turpmākajā stadijā šķīdumu ielēja karstumizturīgā glāzē un uzkaršēja to līdz 75 °C, lai galvanizācijas laikā palielinātu reakcijas ātrumu. Tad traukā ievietoja FTO/stikls pamatni (1,3 X 2,5 cm), kas kalpoja kā darba elektrods. Papildus ievietoja 12 cm² platīna loksnī kā palīgelektrodu un SCE kā atskaites elektrodu. Elektrodus pievienoja potenciostatam VoltaLab PGZ 301. Tāpat kā katodiskā galvanizācijā, arī anodiskajā izmantoja divus atšķirīgus galvanizācijas režīmus: potenciostatisku un pulsējoša potenciāla (PP) režīmu. Potenciostatiskā režīmā darba elektrodam tika pievadīts +1200 mV potenciāls un galvanizācija noritēja 10 min. PP režīmā potenciāls lēcienveidīgi pulsēja starp +1200mV un 0 mV. Pulsācija noritēja ar 50% aizpildījuma koeficientu un pie 0,25 Hz un 1 Hz

frekvences. Pēc galvanizācijas paraugi tika ievietoti krāsnī un karsēti 1h 450°C. Krāsns uzsilšanas ātrums bija 5 °C/min un dzesēšana noritēja dabīgi, krāsnij atdziestot.

2.8. Kārtnas biezuma noteikšana

Kārtnas biezums darbā tika noteikts ar kontakta tipa virsmas profilometru Veeco DEKTAK-150 (ASV). Profilometra adatas diametrs bija 100nm un vertikālā izšķirtspēja 0,6nm. Izvēloties par atskaiti ar hematītu nepārklātu pamatnesa virsmu, kārtnas profils tika skenēts 100mm distancē, iegūstot datu kopu par kārtnas biezumu šajā distancē. Tālāk, veicot datu apstrādi tika atrasts kārtnas vidējais biezums un kvadrātiskā standarta nobīde.

2.9. Rentgenstaru difrakcijas fāžu analīze

Lai noskaidrotu pārklājumos izveidojušās kristāliskās fāzes un kristālīta izmērus, tika izmantota rentgenstaru difrakcijas analīze. Izmantojot rentgenstaru difrakcijas iekārtu PANalytical X'Pert Pro ar Cu K α starojumu. Kristālīta izmēri tika noteikti pēc Debaja-Šērera vienādojuma [144]:

$$D = \frac{A\lambda}{B \cos \theta} \quad (48)$$

Kur D – vidējais kristālīta izmērs;

λ – rentgenstarojuma viļņa garums, nm;

B – rentgendifrakcijas pīķa platums pie tā pusaugstuma;

Θ – Vulfā – Brega leņķis;

A – konstante, kas atkarīga no grauda ģeometrijas (šajā darbā A = 0,94 [95])

2.10. Skenējošā elektronu mikroskopija

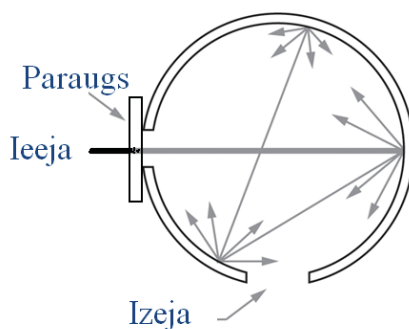
Paraugu mikrostruktūras pētījumiem izmantoja skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM). SEM kalpo informācijas ieguvei par cietas vielas pētāmās virsmas ģeometriskajiem raksturojumiem, un arī parāda virsmas slāņa fizikālo nevienmērīgumu. Darbā tika izmantots augstas izšķirtspējas skenējošais elektronu mikroskops (HR-SEM) (Helios Nanolab, FEI). ar maksimālo izšķirtspēju 1 nm, maksimālo enerģiju 30 keV un maksimālo palielinājumu 10⁶ reizes.

2.11. Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas analīze

Lai analizētu plāno kārtiņu sastāvu, darbā tika veikta rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas (XPS) analīze ar Y leģētām $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plānajām kārtiņām. XPS metode pamatojas uz virsmas jūtīgu kvantitatīvu spektroskopijas tehniku, kurā ar rentgenstaru kūli apstaro pētāmā materiāla virsmu (līdz 10nm dziļumā), paralēli mērot no parauga izsisto elektronu enerģiju sadalījumu. Rezultātā tiek iegūts XPS spektrs, kurā uz ordinātu ass parasti ir atlikts detektēto elektronu skaits, un uz abscisa ass – detektēto elektronu saites enerģija materiālā. Katrs elements XPS spektrā rada raksturīgu pīķi, kas attiecas uz čaulu, no kuras elektrons izsists, piemēram, 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, utt [145]. XPS spektrus uzņēma gredzena tipa sinhrotronā, kurā, paātrinoties jonu kūlim, pagriezienos tiek izstarots rentgenstarojums, kas iet caur monohromatoru un tālāk uz pētāmo materiālu. Par elektrona saites enerģijas atskaiti izmanto oglekļa C 1s (284,8 eV) elektrona fotoemisijas līniju. Uzņemtajiem spektriem pēc fona atņemšanas, Fe 2p, Y 3d, C 1s un O1s elektronu raksturīgās emisijas līnijas tika normalizētas ar asimetrisku Gausa-Lorenca funkciju un noteikti pīķu novietojumi. Analīzi veica ar CasaXPS (versija 2.3.13) programmatūras palīdzību.

2.12. Optiskās īpašības $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plānajām kārtiņām

Optiskos absorbcijas spektrus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plānajām kārtiņām uzņēma gaismas viļņu garuma intervālā no 300 līdz 1200nm ar spektrofotometru Shimazu 3260 (Japāna). Absorbcijas spektrs tika mērīts izmantojot integrālo sfēru pēc mērījuma shēmas, kas attēlota 2.4.attēla.



2.4. attēls. Absorbcijas spektra mērījuma shēma integrālajā sfērā.

Integrālā sfērā tiek mērīta relatīvā atstarošanās attiecībā pret etalonu – bārija sulfātu, kura atstarošanās tiek pieņemta par 100% visā spektra diapazonā. Lai no izkliedētās atstarotās gaismas iegūtu absorbciju, kas raksturo paraugu, izmanto Kubelka-Munkes (Kubelka-Munk)

$$\text{vienādojumu, kur } f(R_{\infty}) \text{ ir lielums, proporcionāls absorbcijai: } f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R} = \frac{\alpha}{s}$$

(49)

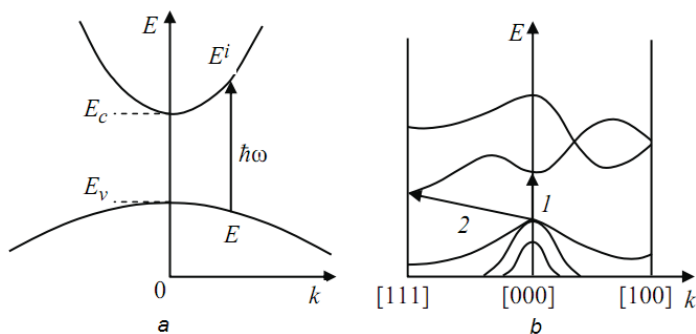
kur R_{∞} ir relatīvā atstarošanās no parauga, α ir absorbcijas koeficients, s ir izkliedes koeficients, proporcionāls izkliedētās gaismas daļai. Parasti $R_{\infty} < 0.01$, tad $R_{\infty} = R$ un vienkāršāku funkciju $\log(1/R_{\infty})$ lieto difūzās atstarošanās noteikšanai. Pirms mērījuma tika uzņemts atskaites spektrs, parauga vietā ievietojot nepārklātu FTO/stikls pamatni. Pēc tam parauga vietā ievietoja pētāmo leģēta vai neleģēta hematīta $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plāno kārtiņu uzklātu uz FTO/tikls pamatnes un uzņēma absorbcijas spektru. Paraugiem tika rēķināta gan tiešo, gan netiešo pāreju aizliegtās zonas enerģijas.

Pusvadītājiem gaismas absorbciju nosaka pārejas starp zonu struktūras enerģētiskajiem stāvokļiem. Patstāvīgajos pusvadītājos kā ideāls hematīts visi valences zonas stāvokļi ir pilnīgi aizpildīti, bet visi vadāmības zonas stāvokļi ir tukši. Tāpēc elektronu pāreja notiek tikai no valences zonas uz vadāmības zonu, kad elektrons saņem no gaismas fotona enerģiju, kas pārsniedz aizliegtas zonas platumu. Fotoni ar mazāku enerģiju neizsauc elektronu pāreju un pusvadītājs kļūst caurspīdīgs frekvenču diapazonā $\omega < E_g / \hbar$, kur E_g - aizliegtas zonas platums, $\hbar$ - Planka konstante. Šī frekvence E_g nosaka pusvadītāja absorbcijas malu. Hematītam absorbcijas malu nenosaka noteikta frekvence, bet gan frekvenču diapazons redzamās gaismas spektrā. Papildus gaismas fotona absorbcijas ierobežojumu nosaka impulsa saglabāšanas likums. Šis likums pieprasa, lai beigu stāvokļa kvazi-impulss atšķirtos no sākumstāvokļa kvazi-impulsa par absorbētā fotona impulsa vērtību. Kvaziimpulss, atšķirībā no brīvā elektrona impulsa ($p = mv$) ir vektoriāls lielums, kurš raksturo kustīga elektrona stāvokļi periodiskā laukā kristālrežģī $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, kur $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$ -

elektrona viļņu vektors, tā modulis ir $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ - viļņu skaitlis, kas ir viļņu skaits uz 2π

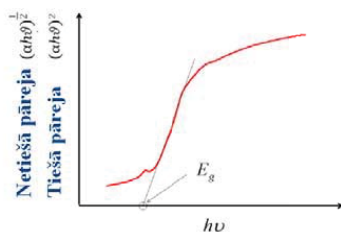
garuma vienībām, $\vec{n}$ ir vienības vektors viļņa izplatīšanas virzienā. Fotona viļņu skaitlis ir $2\pi/\lambda$, kur λ - fotona viļņa garums, kurš ir ļoti liels redzamās gaismas diapazonā salīdzinājumā ar pusvadītāja starpatomu attālumu. Pie frekvencēm, kas ir tuvas absorbcijas malai kvazi-impulsa saglabāšana ir iespējama tikai tiešās zonas pusvadītājiem. Optiskās pārejas pusvadītājos, kad elektrona impulss gandrīz nemainās, sauc par *tiešām* vai *vertikālām*.

Sākumstāvokļa impulss var ievērojami atšķirties no beigu stāvokļa impulsa, ja gaismas fotona absorbcijas procesā piedalās vēl trešā daļiņa – fonons. Tomēr šādas pārejas ir mazāk iespējamās un tās sauc par *netiešām pārejām*. Tiešās zonas pusvadītāji sāk stipri absorbēt gaismu, kad kvanta enerģija pārsniedz aizliegtās zonas platumu, savukārt netiešās zonas pusvadītāji, tādi kā nestehiometrisks vai ar piemaisījumiem hematīts, absorbē gaismas kvantus ar enerģiju, kas ir mazāka par aizliegtās zonas platumu, krietni vājāk, netiešu pāreju dēļ, kurās piedalās fononi. Fononu skaits cietā ķermenī nav pastāvīgs, to ir jo vairāk, jo augstāka temperatūra, bet tuvojoties nullei, to skaits arī tiecas uz nulli. Kad elektrons pāriet no valences zonas uz vadāmības zonu, pusvadītājā rodas brīvi lādiņnesēji un kā rezultāts – fotovadāmība. Netiešās zonas pusvadītājos valences un vadāmības zonas maksimumi atrodas dažādos Briljuena zonas punktos (attēls 2.5).



2.5. attēls. Fotona absorbcija pie tiešām pārejām (a) un 1 (b, kā arī pie netiešām 2 (b).

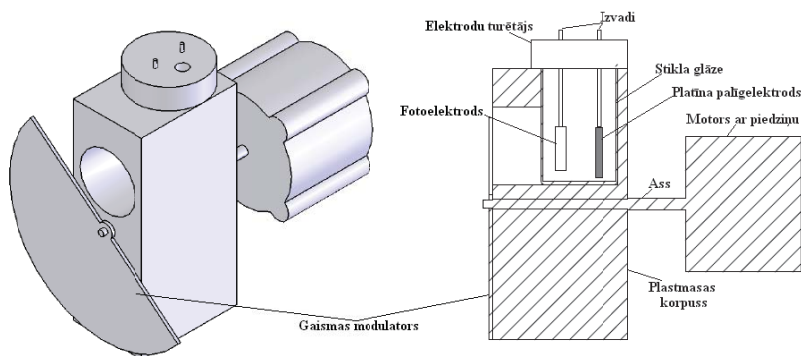
Lai noteiktu tiešajām pārejām aizliegtās zonas platumu E_g , pēc absorbcijas spektra ir jākonstruē absorbcijas koeficienta un fotona enerģijas reizinājuma kvadrāta grafiku atkarībā no fotona enerģijas $\hbar\omega$. Tad no tā jāizdala lineārais apgabals un jāekstrapolē līdz krustojumam ar abscisu asi (nepieciešamības gadījumā vēl atskaita no spektra izkliedes radīto fonu, ko var izsaukt parauga nehomogenitāte, ja tāda ir). Krustojuma punkts ir vienāds ar E_g (attēls 2.6). Ja pārejas ir netiešas, tad jāzīmē grafiks $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$, uz kura var būt divi lineāri apgabali, kuriem atbilst pārejas ar fotona absorbciju un/vai izstarošanu. Šos lineāros apgabalus ekstrapolē līdz krustpunktam ar abscisu asi un aizliegtās zonas platumu E_g šajā gadījumā ir uz abscisu ass nogriežņa vidējais punkts (ja tiek novēroti abi lineārie apgabali). Jāpiezīmē, ka amorfos un mikrokristāliskos pusvadītājos translācijas simetrijas nav vai tā ir izjaukta, tādēļ sakarība $\alpha = f(\hbar\omega)$ var būt sarežģītāka un absorbcijas mala savādāka salīdzinājumā ar monokristāliskiem materiāliem.



2.6.attēls. Aizliegtās zonas enerģijas noteikšana no optiskā absorbcijas spektra.

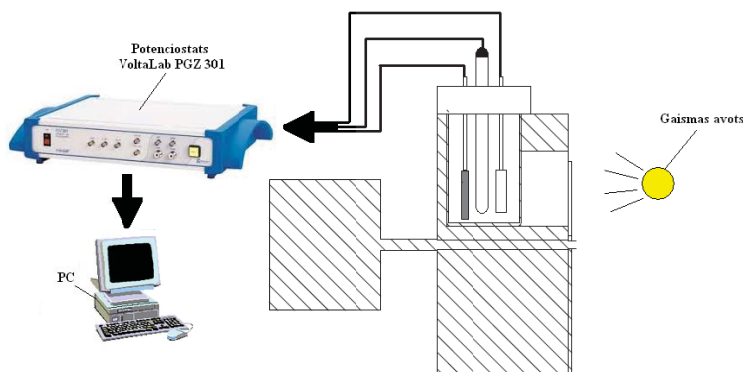
2.13. Fotoelektroķīmiskie mērījumi un fotostrāvas noteikšana

Fotostrāvas mērījumos tika izmantota paštaisīta fotoelektroķīmiska (PEC) šūna, kuras zīmējums attēlots 2.7 attēlā. Šūnas plastmasas korpusā tika izveidoti divi perpendikulāri urbumi. Vertikālajā urbumā tika ievietota stikla glāze ar elektrolītu, kurā, izmantojot elektroda turētāju un izvadus, iemērc darba elektrodu, palīgelektrodu un atskaides elektrodu. Darba elektrods (fotoelektrods) tika gatavots uz FTO/Stikls pamatnes. Par palīgelektrodu izmantoja spīdīgā platīna loksni (laukums 12 cm²) un par atskaides elektrodu – piesātinātu kalomela elektrodu (SCE), kura potenciāls pret normālo ūdeņraža elektrodu tika pieņemts kā +244 mV. Plastmasas korpusā, zem horizontālā un vertikālā urbuma, tika izvadīta ass, kuras vienā galā piestiprināja elektromotoru un otrā – gaismas modulatoru. Gaismas modulators sastāvēja no metāla loksnes pusriņķa, motoram griežoties, horizontālais caurums tika aizsegts un atsegts, veidojot tumsas un gaismas intervālus.



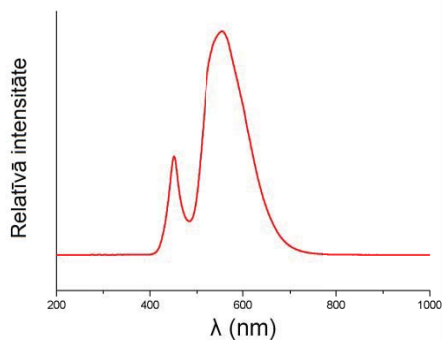
2.7.attēls. Fotostrāvas mērījumos izmantotās šūnas zīmējums (labajā pusē - 3D attēls, kreisajā - šķērsgriezums)

Mērījumam sagatavotu šūnu (2.8 attēls) pieslēdz potenciostatam VoltaLab PGZ 301 un 30 minūtes tiek mērīts atvērtas ķēdes potenciāls. Seko fotostrāvas mērījums, kura laikā potenciostatu pārslēdz lineārā sprieguma ciklēšanas režīmā spriegumu intervālā no -400 mV līdz 400mV ar sprieguma izvērse ātrumu 2mV/s, tādā veidā uzņemot voltampēru raksturlīkni.



2.8.attēls. Fotostrāvas mērījumu shēma.

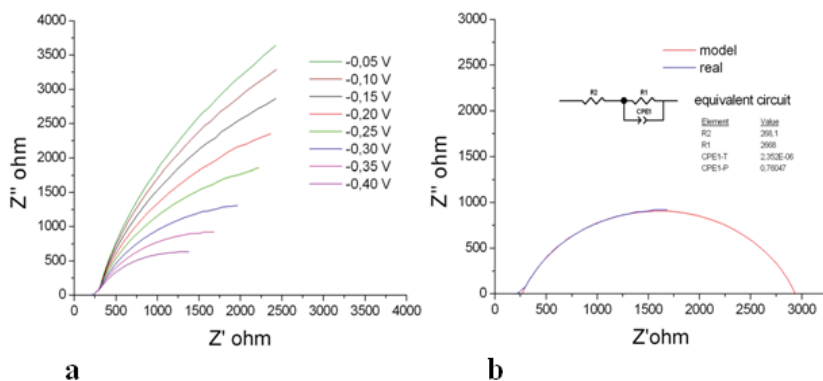
Paralēli voltampēru raksturlīknes mērījumam tika ieslēgts gaismas avots un gaismas modulators, kura rotācijas ātrumu bija 2,5 apgriezieni minūtē, veidojot šūnā 20 sekundes tumsas intervālu, kam seko 20 sekundes gaismas intervāls. Par gaismas avotu darbā izmantoja 30W LED prožektoru, kura spektrs attēlots 2.9. attēlā. Kad modulators atvērts gaismai, voltampēru raksturlīknē strāva pieauga fotoreakcijas dēļ, bet iestājoties tumsas intervālam, strāva samazinājās līdz sākotnējai vērtībai. Paraugu raksturojošās fotostrāvas vērtība tika iegūta, aprēķinot starpību starp gaismas strāvu un tumsas strāvu.



2.9. attēls. 30W LED prožektora izstarotās gaismas spektrālais sadalījums.

2.14. Motta – Šotki analīze

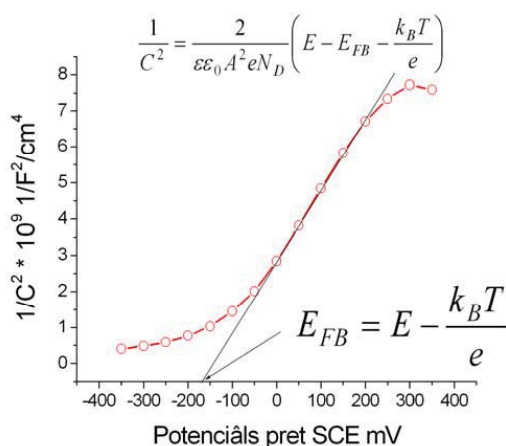
Lai iegūtu Motta – Šotki grafiku, kurā uz ordinātas ass tiek atlikts $1/C^2$ un uz abscisas ass pieliktais potenciāls, pirmajā stadijā nepieciešams noteikt barjeras slāņa kapacitātes C atkarību no pieliktā potenciāla. Barjeras slāņa kapacitātes veidošanās ir līdzsvara iestāšanās sekas uz robežvirsmu pusvadītāja elektrods – elektrolīts. Katram paraugam to mērīja trīs elektrodu elektroķīmiskā šūnā, kurā darba elektrods bija pētāmais fotoelektroda paraugs ar laukumu 1 cm^2 , palīgelektrods - platīna loksne ar laukumu 12 cm^2 un atskaites elektrods SCE. Šūna tika pieslēgta potenciostatam VoltaLab PGZ 301. Potenciostats tika iestatīts fiksētas frekvences impedances mērīšanas režīmā. Lai stabilizētu šajā režīmā izmantotās frekvences vērtību, tika veikts precizējošs impedances spektru mērījums ar neitrālu paraugu, iegūtu ar izsmidzināšanas pirolīzi. Precizējošais mērījums tika veikts sekojoši: ar impedances analizatoru HP tika uzņemts pilns dinamiskās impedances spektrs pie vairākiem potenciāliem sākot ar -400 un beidzot ar 100 mV ar soli 50 mV . Nākošajā stadijā iegūtie impedances spektri tika apstrādāti ZView programmā, modelējot ekvivalentu robežas pusvadītājs-elektrolīts shēmu. Modeļa rezultātā tika ģenerētas ekvivalentās shēmas elementu vērtības, iekļaujot arī barjeras slāņa kapacitātes vērtību C . Uzzīmējot grafiku, kurā uz ordinātu ass tika atlikts $1/C^2$ un uz abscisas ass pieliktais potenciāls, tika iegūts Motta – Šotki grafiks. Impedances spektri un modeļa piemērs attēlots 2.10.attēlā.



2.10.attēls. a) Impedances spektri pie dažādiem potenciāliem; b) ekvivalentas shēmas modelēšanas piemērs ZView vidē.

Nākamajā stadijā, šūnu tādā pašā konfigurācijā mērīja fiksētas frekvences režīmā ar potenciostatu VoltaLab PGZ 301. Frekvence tika eksperimentāli mainīta, līdz sasniegta vērtība, kad fiksētas frekvences režīmā Motta – Šotki grafiks sakrita ar dinamiskā režīmā

iegūto grafiku. Iegūtās frekvences vērtība, pie kuras abi grafiki sakrita, bija 10 kHz. Ar trīs dažādiem paraugiem salīdzināšana tika atkārtota, iegūstot izteiktu abu metožu līkņu sakritību pie 10kHz frekvences un turpmāk darbā Motta – Šotki grafiku ieguva fiksētas frekvences režīmā pie 10 kHz frekvences, mainot potenciālu no -500 mV līdz +200mV ar soli 50 mV. 2.11.attēlā ir parādīts Motta – Šotki grafika piemērs, kas iegūts jau ar VoltaLab PGZ 301 potenciostatā fiksētas frekvences impedances mērījuma režīmā. Tāpat attēlā ir dots Motta – Šotki vienādojums, kur C – barjeras slāņa kapacitāte, ϵ – pusvadītāja materiāla relatīvā dielektriskā caurlaidība, ϵ_0 – absolūtā dielektriskā caurlaidība, A – elektroda laukums, e – elektrona lādiņš, N_D – lādiņnesēju koncentrācija, E – pieliktais potenciāls, E_{FB} – plakanas zonas potenciāls, k_B – Bolcmaņa konstante, T – absolūtā temperatūra. Ekstrapolējot taisnes apgabalu līdz nullei un zinot ārējā pieliktā potenciāla vērtību, iespējams noteikt plakanas zonas potenciālu E_{FB} .



2.11.attēls. Motta – Šotki grafika piemērs plakanas zonas potenciāla noteikšanai.

Lai noteiktu lādiņnesēju koncentrāciju N_D , nosaka slīpuma koeficientu k taisnes apgabalā Motta-Šotki vienādojumā:

$$k = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \quad (50)$$

un no (50) izsaka N_D :

$$N_D = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e k} \quad (51)$$

Zinot kapacitātes vērtību pie kāda potenciāla, iespējams noteikt barjeras slāņa biezumu, izmantojot sekojošu vienādojumu:

$$d = \frac{C}{\varepsilon \varepsilon_0 A} \quad (52)$$

kur d ir barjeras slāņa biezums, C – kapacitāte. Darbā barjeras slāņa biezumu rēķināja pie 0V potenciāla pret SCE.

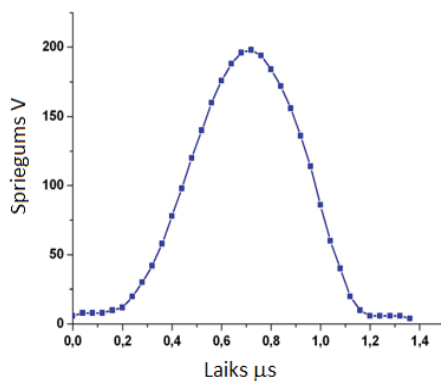
3. Rezultāti un diskusija

3.1. Ūdens elektrolīzes pētījums induktīva sprieguma režīmā

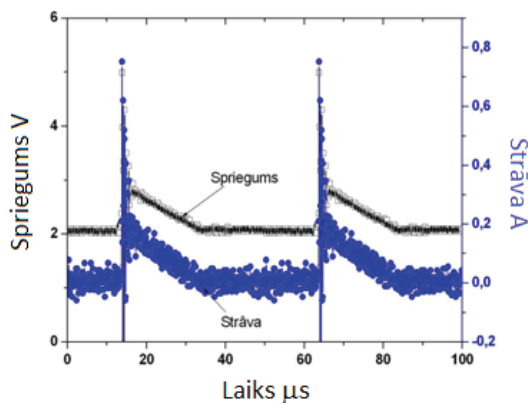
3.1.1. Induktīva sprieguma impulsa raksturojums.

Induktīva sprieguma impulss, kas reģistrēts atvērtas ķēdes apstākļos, attēlots

3.1.attēlā: impulsa amplitūda 200V, impulsa laiks 1μs un atkārtošanās laiks 50μs.

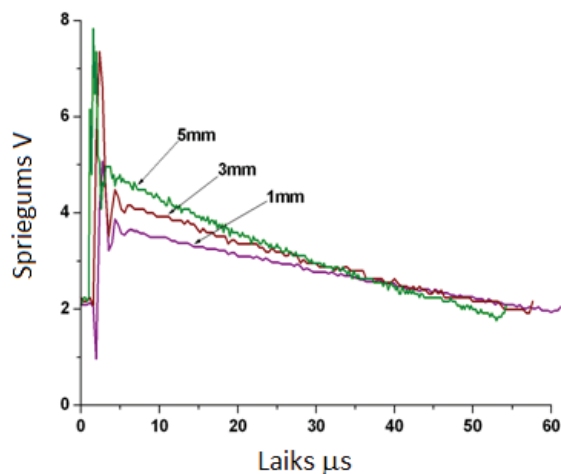


3.1.attēls. Eksperimentos izmantotais induktīvā sprieguma impulss uz 1M Ω pretestības.



3.2.attēls. Tipiskas sprieguma un strāvas impulsu oscilogrammas izmantojot elektrolīzes šūnas barošanā inductīvus impulsus

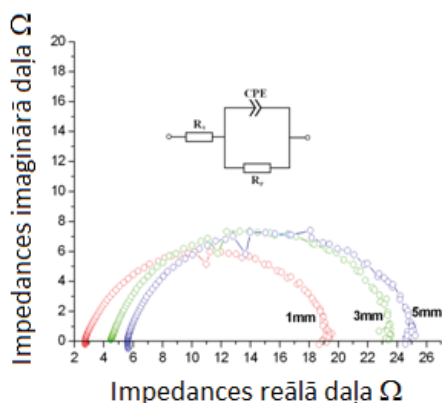
Uz ūdens elektrolīzes šūnas reģistrētie strāvas un sprieguma impulsi 0,1M KOH šķīdumā attēloti 3.2.attēlā. Salīdzinot ar atvērtas ķēdes apstākļos reģistrētu impulsu, ūdens elektrolīzes šūna būtiski ietekmē sprieguma un strāvas impulsa kinētiku. Gan sprieguma, gan strāvas impulsus var sadalīt divās būtiski atšķirīgās daļās: strauji augošs sākums (aptuveni 1μs) un lēni dilstoša izlādes aste (aptuveni 20μs). Pāreja no impulsa straujā sākuma uz izlādes asti notiek ar lūzuma punktu.



3.3.attēls. Sprieguma impulsa oscilogrammas 0,1 M KOH šķīdumā pie dažādiem elektrodu savstarpējiem attālumiem.

Mainot elektrodu savstarpējo attālumu, sprieguma impulsa uzlādes amplitūda tiek mainīta. Kad attālums starp elektrodiem ir 5mm, straujās uzlādes beigu amplitūda ir aptuveni 5V, kamēr samazinot attālumu starp elektrodiem līdz 3mm un 1mm, sprieguma vērtība uzlādes beigās krīt attiecīgi 4,2V un 3,8V.

Lai spētu analizēt, kurš no elektroķīmiskas šūnas ekvivalentajiem elementiem nosaka impulsa kinētikas raksturu, turpmāk tika uzņemts impedances spektrs 0,1M KOH šķīdumā ar savstarpējo elektrodu attālumu 5, 3 un 1mm. Līdzsprieguma komponente impedances spektra uzņemšanas laikā tika izvēlēta 2V, kas ir vērtība uz šūnas starp impulsiem izlādes astes beigās.



3.4.attēls. Impedances reālā un imaginārā daļas attiecība 0,1M KOH šķīdumā pie trim elektrodu savstarpējiem attālumiem. Attēlota arī ekvivalentā shēma dotajai šūnai, kas iegūta, izmērīto līkni modelējot ZView programmatūrā.

Palielinot elektrodu savstarpējo attālumu, impedances arka nobīdās pa labi. Tas nozīmē, ka elektrolīta pretestība (ekvivalentajā shēmā R_s) palielinās, palielinot attālumu starp elektrodiem. Arkas diametrs atspoguļo lādiņa pārneses pretestību. Tā kā arka nav ideāla riņķa daļa, bet ir saspiesta, elektriskā dubultslāņa kapacitāti var aprakstīt ar konstantas fāzes elementu (CPE-Constant Phase Element). Zinot CPE kapacitātes un pakāpes rādītāju, var aprēķināt dubultslāņa kapacitāti C_{EDL} .

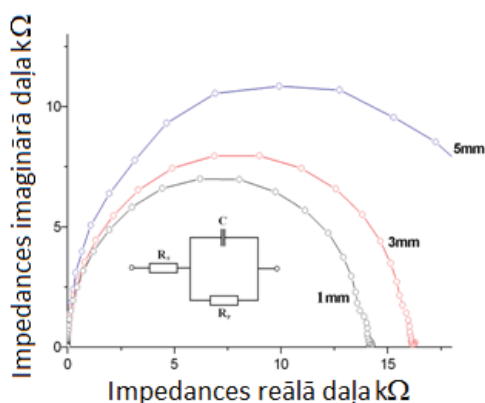
3.1.tabula. Modelētās ekvivalentās ķēdes elementu vērtības

Attālums starp elektrodiem [mm]	Rs ± 0,35% [Ω]	Rp ± 0,45% [Ω]	C_{EDL} ± 3,4% [μF]
1	2,74	16,74	22
3	4,51	19,40	24
5	5,61	15,56	22,7

3.1.tabulā apkopoti impedances spektra analīzes rezultāti. Rezultāti parāda, ka elektrolīta pretestība korelē ar elektrodu savstarpējo attālumu, kas ir likumsakarīgi. Rp, kas raksturo lādiņa pārnese pretestību un C_{EDL}, kas raksturo elektriskā dubultslāņa kapacitāti nekorelē ar elektrodu savstarpējo attālumu, kas arī bija gaidāms, jo elektriskā dubultslāņa kapacitāti veido pie elektroda polarizēts ūdens molekulu monoslānis un aiz tā piedifundējuši joni. Tā biezums ir ar kārtu 10 Å, nav sagaidāma būtiska šo elementu ietekme no elektrodu savstarpējā attāluma, jo tas ir ar milimetru kārtu [1]. Pie kam, elektriskā dubultslāņa kapacitātes C_{EDL} un lādiņu pārnese pretestības Rp relaksācijas laiks, kuru iegūst, pareizinot šos abus lielumus, ir aptuveni 0,4ms. Tas nozīmē, ka pirmajās mikrosekundēs pēc induktīva sprieguma impulsa pielikšanas, C_{EDL} un R_p nepaspēj reaģēt, bet reaģē kāds cits elements. Daudz mazāka kapacitāte ir šūnas ģeometrijas veidotajam kondensatoram, diviem stieples elektrodiem, kuriem pa vidu ir ūdens, kas ir dielektrisks šķīdums ideālā gadījumā. Šūnas ģeometriskā kapacitāti var izrēķināt pēc sekojošas formulas [51]:

$$C = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0 l}{\ln \left(\frac{d}{2r} + \sqrt{\frac{d^2}{4r^2} - 1} \right)} \quad (53)$$

kur r ir stieples rādiuss, d – attālums starp stieplu centriem un l – stieplu garums. Paņemot elektrodu savstarpējo attālumu 5mm, stieples rādiusu 1,5mm un ūdens dielektrisko caurlaidību 80, iegūst, ka šūnas ģeometriskā kapacitāte ir 66,26 pF pie 5mm elektrodu attāluma, 79,45 pF pie 3mm elektrodu attāluma un 93,93 pF pie 1mm elektrodu attāluma. Lai noskaidrotu eksperimentāli šūnas ģeometriskā kapacitāti, jāuzņem impedances spektrs, kad par elektrolītu izmanto dejonizētu ūdeni. Uz šūnas impedances spektrs ar dejonizētu ūdeni attēlots 3.5.attēlā.



3.5.attēls. Impedances reālā un imaginārā daļas attiecība uz šūnu dejonizētā ūdenī.

Ekvivalentajā shēmā attēloto elementu fizikālā nozīme ir sekojoša: R_s – raksturo ūdens orientācijas polarizācijas radīto pretestību plus pievadu pretestība, C – raksturo kapacitāti, ko veido elektrodi, kas iemērkta dejonizētā ūdenī, R_p – ūdens vadītspējas pretestība [1]. Ekvivalentās ķēdes elementu modelētās vērtības apkopotas 4.5.tabulā.

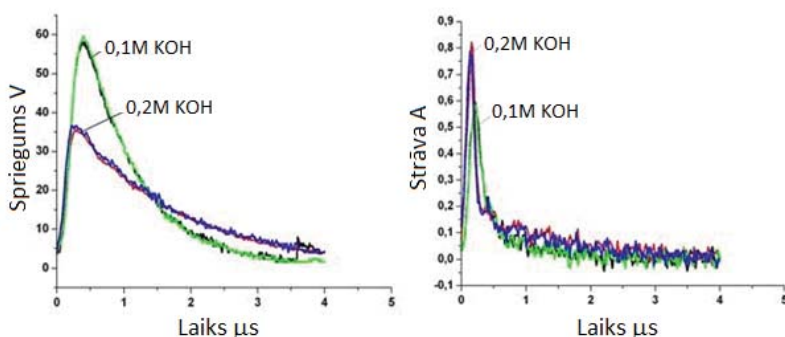
3.2.tabula. Modelētās ekvivalentās ķēdes elementu vērtības

Attālums starp elektrodiem [mm]	$R_s \pm 10\%$ [Ω]	$R_p \pm 1\%$ [Ω]	$C_g \pm 1,1\%$ [pF]	Relaksācijas laiks τ [μ s]
1	0,786	14021	109,6	1,54
3	1,28	15997	98	1,57
5	2,5	22369	69	1,54

No rezultātiem redzams, ka izrēķinātā un nomērītā ģeometriskā ūdens šūnas kapacitāte gandrīz sakrīt. Aprēķinot relaksācijas laiku, ko rada šūnas ģeometriskā kapacitāte un paralēlā pretestība, tas sakrīt ar induktīva sprieguma impulsa ātrā sākuma laiku. Tas liecina, ka ātro impulsa kinētikas sākumu nosaka ģeometriskā elektrolīzes šūnas kapacitāte. Tā kā sprieguma vērtība pēc ātrā impulsa krītas, samazinot elektrodu savstarpējo attālumu, tad impulsa enerģija ir noteikta jau pirms pielikšanas šūnai. Likumsakarīgi, ka palielinoties kapacitātei, kurai pievada impulsu ar vienu un to pašu enerģiju, sprieguma vērtība krītas.

3.1.2. Induktīva sprieguma impulsa kinētika uz dažādiem elektrodu materiāliem

Ūdeņraža izdalīšanās reakcijas uz platīna un volframa elektroda ir principiāli atšķirīgas. Uz platīna elektroda ūdeņraža izdalīšanās reakcijā lielu lomu spēlē ūdeņraža atomu adsorbcija tūlīt pēc lādiņa pārnese. Volframa elektrodam šis adsorbcijas solis ir neizteikts. Platīna elektrodam ir mazāks virsspriegums salīdzinot ar volframa elektrodu un tiem ir atšķirīgi elektroķīmiskie potenciāli [1]. Šie divi elektrodi tika izvēlēti ūdens elektrolīzes šūnā ar induktīviem sprieguma impulsiem ar mērķi izpētīt tā kinētiku uz dažādiem elektroda materiāliem. Eksperimenta laikā uzņemtas sprieguma un strāvas oscilogrammas uz platīna un volframa elektrodiem divos atšķirīgos koncentrācijas šķīdumos attēlotas 3.6. attēlā. Mainot elektrodus, sprieguma impulsi nemaina savu augšanas fronti un relaksāciju, bet palielinot šķīduma koncentrāciju, sprieguma impulsa amplitūda samazinās, palielinoties strāvas impulsa amplitūdai. Strāvas impulsi arī neatšķiras uz platīna un volframa elektrodiem vienādas koncentrācijas KOH šķīdumos.



3.6. attēls. Sprieguma un strāvas oscilogrammas Pt un W elektrodiem (praktiski sakrīt).

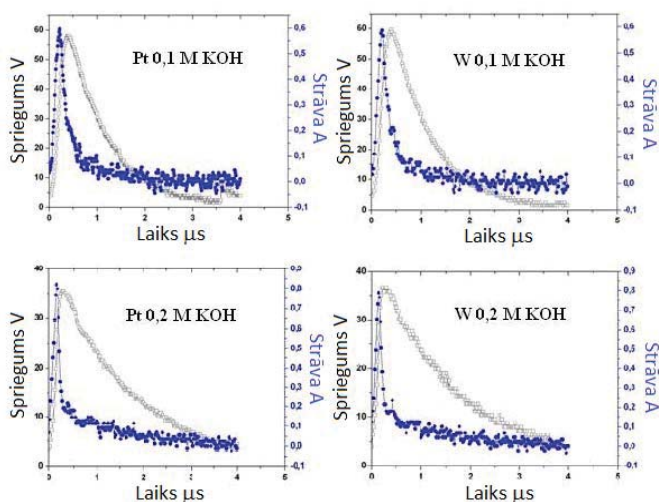
Lai labāk novērtētu fāžu nobīdes leņķi starp strāvu un spriegumu, 3.7. attēlā attēlotas katra elektroda sprieguma un strāvas oscilogrammas vienā laika mērogā. Gan uz platīna un volframa elektroda, gan dažādas koncentrācijas šķīdumos pamanāms fāžu nobīdes leņķis starp strāvu un spriegumu. Strāva apsteidz spriegumu fāzē, kas liecina par kapacitatīvu uzlādi un apstiprina hipotēzi, ka ātrajā uzlādes daļā norit mazas kapacitātes uzlāde. Starp fāžu nobīdes leņķiem nav pamanāmas būtiskas atšķirības atkarībā no elektroda materiāla, bet tas samazinās palielinot KOH koncentrāciju. Lai novērtētu impulsa enerģijas, kas pievadītas šūnai impulsa laikā, tika sareizinātas sprieguma un strāvas vērtības un iegūtā līkne integrēta laikā. Enerģiju vērtības apkopotas 3.3. tabulā. Katrā tabulas rindīņā dots elektroda materiāls

un šķīduma koncentrācija. Blakus kolonā dotas izrēķinātās enerģijas, kas pievadītas sistēmai impulsa laikā.

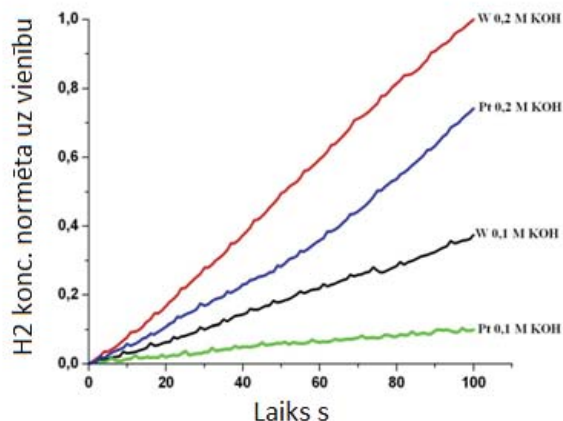
3.3.tabula. Impulsa laikā pievadītā enerģija šūnai.

Elektroda materiāls un šķīdums	Enerģija μJ
Pt 0,1M KOH	8,5
Pt 0,2M KOH	7,7
W 0,1M KOH	8,2
W 0,2M KOH	7,6

Jau eksperimenta laikā tika pamanīta atšķirība gāzu izdalīšanās intensitātē. Gāzu izdalīšanos, kaut arī pamanāmu, nebija iespējams reģistrēt ar tilpuma izspiešanas metodi (pārāk mazi izdalītās gāzes tilpumi), tādēļ tika pamēģināts noteikt izšķīdušā ūdeņraža koncentrācijas elektroda tuvumā ar mikrosensoru. Mikrosensora rādījumi tika nonormēti uz vienību, lai noteiktu relatīvu izšķīdušā ūdeņraža koncentrācijas pieaugumu laikā. Katrā eksperimentā mērīšanas laiks bija 100 s. Iegūtās līknes attēlotas 3.8. attēlā. No 3.8. attēla līknēm jāsaprot, ka jo stāvāka līkne, jo lielāka izšķīdušā ūdeņraža koncentrācija eksperimenta laikā.

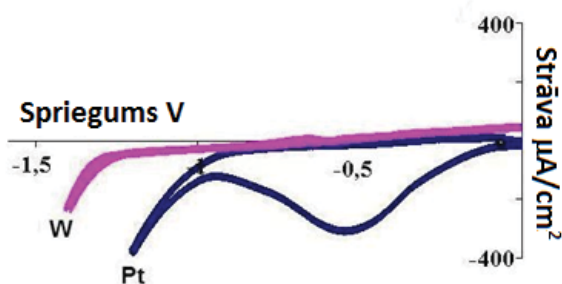


3.7.attēls. Strāvas un impulsa oscilogrammas uz platīna un volframa elektrodiem 0,1 un 0,2 M KOH šķīdumā.



3.8.attēls. Izšķīdušā ūdeņraža koncentrācijas šķīdumā pieaugšanas raksturs.

Interesantus rezultātus dod izšķīdušā ūdeņraža koncentrācijas mikrosensora mērījumi, kas parāda, ka uz volframa elektrodiem, izšķīdušā ūdeņraža koncentrācija pieaug ātrāk kā uz platīna elektrodiem. Pie kam, zilā līkne 3.8 attēlā, kas parāda izdalītā ūdeņraža koncentrāciju uz platīna elektroda 0,2M KOH šķīdumā, no sākuma ir ar mazāku slīpuma koeficientu un aptuveni pēc 50 sekundēm palielina slīpuma koeficientu, kļūstot taisnei ar tādu pašu stāvumu, kā pie volframa elektroda mērītā ūdeņraža koncentrācija. 3.9. attēlā redzamas voltampēru raksturlīknes, kuras tika uzņemtas ar VoltaLab PGZ 301 potenciostat uz volframa un platīna elektrodiem, veicot sprieguma izvērsi no 1200 mV līdz -1200 mV platīnam, un līdz -1400 mV volframam, pie vienāda izvērse ātruma 10 mV/s.



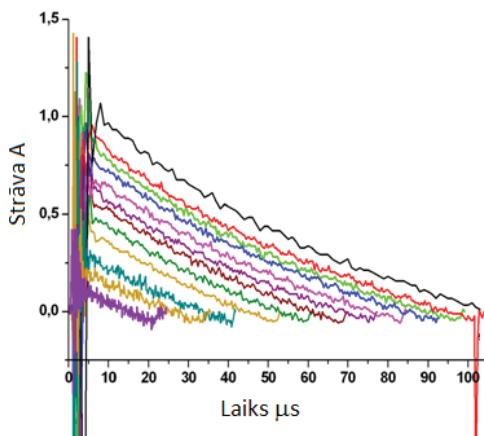
3.9.attēls. Voltampēru raksturlīknes uz platīna un volframa elektrodiem 0,1M KOH šķīdumā.

Platīna elektrodam ir izteikts ūdeņraža adsorbcijas apgabals, kas iztrūkst volframa elektrodam. Tā kā induktīva sprieguma impulsa enerģija ir limitēta, tad šī enerģija uz platīna

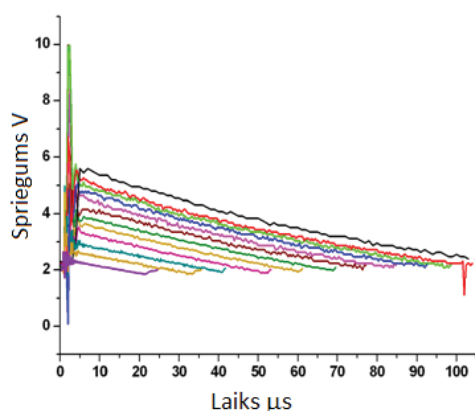
elektroda izsīkst, kad adsorbcijas process vēl nav beidzies un notiek adsorbētā ūdeņraža atomu monoslāņa veidošanās. Volframa elektrodam, savukārt, nav raksturīgs adsorbcijas apgabals, tādēļ impulsa laikā transformējoties elektronam no metāla šķīdumā, uzreiz veidojas H atoms, kas tālāk atrod vēl vienu H atomu un veido ūdeņraža molekulu, ko pamana izšķīdušā ūdeņraža sensors. Aptuveni pēc 50 sekundēm, ūdeņraža adsorbcija un desorbcija sasniedz dinamisku līdzsvaru uz platīna elektroda un ūdeņraža izdalīšanās ir tik pat efektīva kā uz volframa elektroda.

4.1.2. Induktīvu spriegumu impulsa elektrolīzes un DC elektrolīzes salīdzināšana, izmantojot polarizācijas līknes

Mainot induktīva sprieguma amplitūdu un atrodot strāvas impulsa un sprieguma impulsa efektīvās vērtības, var iegūt impulsa režīmā analoģu voltampēru raksturlīkni, kā tas ir lineāri cikliskā sprieguma režīmā. 3.10.attēlā ir reģistrētas strāvas oscilogrammas pie dažādām impulsa amplitūdām 0,1M KOH šķīdumā un elektrodu savstarpējā attāluma 1mm. Ar gāzu izspiešanas metodi nosakot izdalītā ūdeņraža daudzumu, tika aprēķināta strāvas efektīvā vērtība visām impulsa amplitūdām. Rezultātā tika iegūtas pavisam 12 strāvas efektīvās vērtības VA plaknē. Šāda procedūra tika atkārtota 0,3M un 0,5M KOH šķīdumos pie elektrodu attālumiem 1, 3 un 5mm.

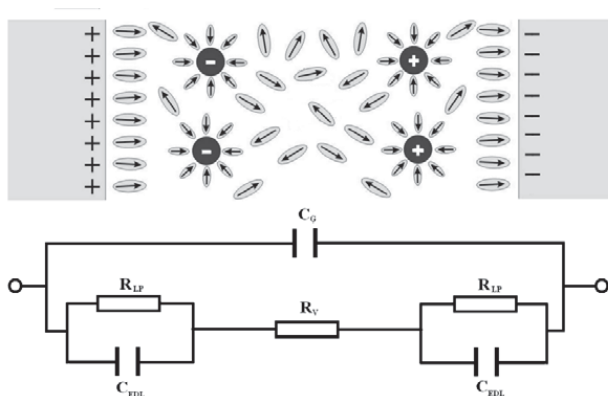


3.10.attēls. Strāvas oscilogrammas 0,1 M KOH šķīdumā pie 1mm elektroda attāluma mainot primārā impulsa amplitūdu.



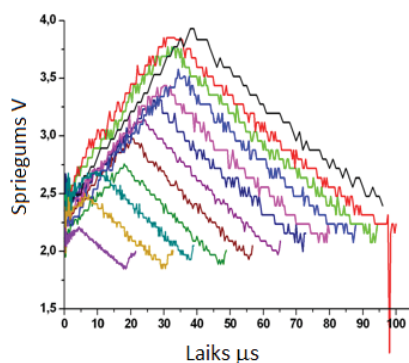
3.11.attēls. Sprieguma oscilogrammas 0,1 M KOH šķīdumā pie 1mm elektroda attāluma mainot impulsa amplitūdu

Līdzīgi kā strāvas impulsi, arī sprieguma impulsi tika reģistrēti uz ūdens elektrolīzes šūnas un tie attēloti 3.11.attēlā. Lai atrastu sprieguma efektīvo vērtību un ņemtu vērā iespējamo ģeometriskās šūnas kapacitātes uzlādes atdalīšanu no elektriskā dubultslāņa uzlādes un Faradejiskas reakcijas, sprieguma oscilogrammas ir jāpārveido. Proti, 3.12.attēlā ir attēlota ekvivalenta ūdens elektrolīzes šūnas shēma ar to elementu nozīmi dabā. C_G ir ģeometriskās šūnas kapacitāte, kas rodas starp diviem elektrodiem un ūdeni kā dielektrisku šķīdumu starp tiem. C_{EDL} ir elektriskā dubultslāņa kapacitāte un R_{LP} ir lādiņa pārnese pretestība; R_V ir elektrolīta pretestība.



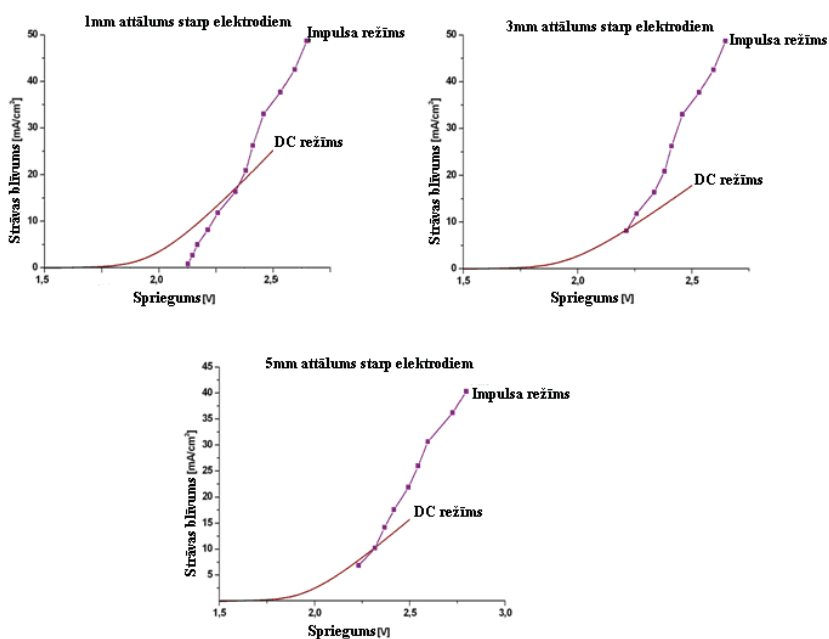
3.12.attēls. Ūdens molekulu izvietojums elektrolīzes šūnā un tās ekvivalentā shēma.

Tā kā ātrajā uzlādes laikā darbojas tikai šūnas ģeometriskā kapacitāte, tad nav pamata pieņemt, ka tūlīt pēc ātrās impulsa daļas beigām elektriskā dubultslāņa kapacitāte būs uzlādēta. Tieši pretēji, tā saglabās tādu pašu potenciālu, kā starp impulsiem, jo nespēj reaģēt uz ātro potenciāla izmaiņu. Noreāģēs ģeometriskā šūnas kapacitāte, kurā tiks uzkrāta ātrajā impulsa uzlādes laikā izdalītā enerģija. Bet pēc uzlādes beigām, ģeometriskajā šūnas kapacitātē uzkrātā enerģija pārlādēsies elektriskajā dubultslāņa kapacitātē un palielinās potenciālu uz tās un uz šūnas. Potenciālam pārsniedzot vajadzīgo virsspriegumu, sāksies paralēli ūdeņraža un skābekļa izdalīšanās reakcijas katra uz sava elektroda. Tādēļ, lai noteiktu patieso sprieguma vērtību uz C_{EDL} un R_{LP} , sprieguma oscilogrammas ir jāpārveido kā redzams 3.13 attēlā. No pārveidotajām sprieguma impulsa oscilogrammām iegūst sprieguma efektīvās vērtības un kopā jau iegūtajām strāvas efektīvajām vērtībām atliek tās sprieguma - strāvas līkņu plaknē, iegūstot voltampēru raksturlīkni, kas analoga cikliskā potenciāla režīmā iegūtām voltampēru raksturlīknēm.



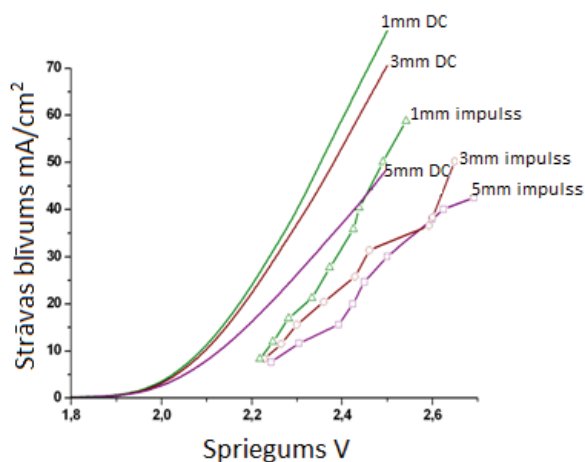
3.13.attēls. Koriģētas sprieguma oscilogrammas uz EDL.

3.14. attēlā attēlota impulsa režīma ģenerēta polarizācijas līkne un DC režīmā iegūta polarizācijas līkne 0,1M KOH šķīdumā pie trīs elektrodu attālumiem. Redzams, ka visās trīs distancēs impulsa režīmā elektrolīzes process ir intensīvāks, līkne stāvāka. Abas līknes krustojas. Pie sprieguma vērtībām, kas zemākas par krustpunkta vērtību, labāk darbojas DC režīms, bet pēc krustpunkta dēļ impulsa režīma līknes stāvuma, sāk dominēt impulsa režīms.

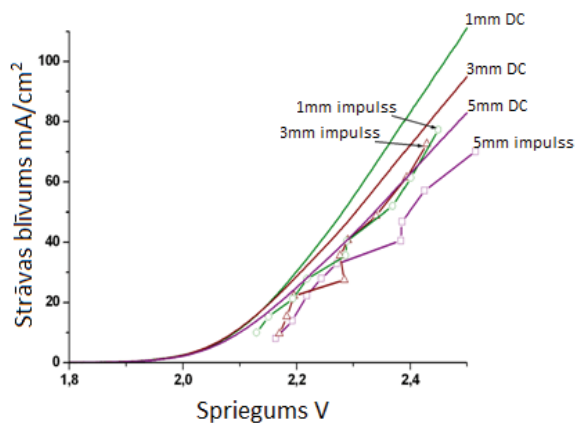


3.14.attēls. Voltampēru raksturlīknes 0,1 M KOH šķīdumā.

3.15. un 3.16. attēlā attēlotas voltampēru līknes 0,3M un 0,5M KOH šķīdumā. Tās iegūtas tieši tādā pašā veidā kā iepriekš. Novērojams, ka pie 0,3 un 0,5 M koncentrācijas impulsu režīms vairs tā nedominē, kā pie 0,1M KOH šķīduma koncentrācijas. Ja visas līknes aproksimē lineārajā apgabalā uz taisni un salīdzina taisnes slīpuma koeficientus impulsu un DC režīmā, tad 0,1M KOH šķīdumā impulsu režīmā taisnas slīpums ir gandrīz divas reizes lielāks, bet 0,3 un 0,5M KOH šķīdumā pie visiem elektrodu attālumiem slīpuma koeficienti ir aptuveni vienādi impulsu un DC režīmā.



3.15.attēls. Voltampēru līknes 0,3M KOH šķīdumā impulsa un DC režīmā.



3.16.attēls. Voltampēru līknes 0,5M KOH šķīdumā impulsa un DC režīmā.

Voltampēru līkņu salīdzināšana rāda, ka vājos un arī vēl 0,1M KOH šķīdumā impulsu elektrolīze ir intensīvāka - slīpuma koeficients ir gandrīz divas reizes lielāks, kā DC režīmā. Savukārt 0,3 un 0,5M KOH šķīdumos impulsu elektrolīzes voltampēru līknes stāvums ir gandrīz tāds pats kā DC režīma polarizācijas līknēm. Voltampēru līkņu līdzība impulsu režīmā un līdzstrāvas režīmā apstiprina izstrādātās sprieguma impulsu oscilogrammu metodes pielietojamību elektrolīzes procesu salīdzināšanai. Tas apstiprina jau augstāk pierādīto hipotēzi, ka induktīva sprieguma impulsu ātrajā uzlādes daļā tiek uzlādēta tikai elektrolīzes

šūnas ģeometriskā kapacitāte, un pēc tam lādējas elektriskā dubultslāņa kapacitāte un attiecīgi paralēli sākas lādiņa pārneses (elektrolīzes) process.

3.2. α -Fe₂O₃ kā fotoanods ūdens sadalīšanai fotolīzes procesā

Jau literatūras pārskatā augstāk minēts, ka viens no šodien visplašāk pētītiem materiāliem ūdens fotolīzes elektroda lomā ir dzelzs oksīds α -Fe₂O₃ (hematīts). Šis materiāls ir interesants ar atbilstošu aizliegtās zonas platumu, ir paši pieejams arī Latvijā (rūdu iegulās vietām pat 50% un vairāk), viegli sintezējams ar nepieciešamo sastāvu, izmantojot dažādas ķīmiskās un arī fizikālās metodes, ir noturīgs pret koroziju un, tā kā jau atrodams dabā, tad nepiesārņo apkārtējo vidi. Materiāla pielietojumiem ūdens fotolīzē traucē mazais gaismas ierosināto lādiņnesēju difūzijas ceļa garums un zonu novietojums enerģiju skalā, ko var risināt, mainot morfoloģiju un sastāvu.

Lai to veiktu, nepieciešams salīdzināt esošās un optimizēt piemērotākās vai attīstīt jaunas materiāla sintēzes metodes. Mūsu darbā izvēlēts salīdzināt divas plašāk zināmās un lietotās ķīmiskās hematīta plāno kārtiņu iegūšanas metodes: katodiska elektrogālvānizācija un izsmidzināšanas pirolīze, pētīt iegūto kārtiņu struktūru, morfoloģiju un fotostrāvu. Tālāk optimizējot sintēzes metodes, pētīta mazāk zināma impulsu gālvānizācijas metode, un skaidrots, kā impulsu parametri ietekmē iegūstamo α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu struktūru, morfoloģiju un foto-vadāmības īpašības. Mazāk pazīstama arī anodiskā elektrogālvānizācijas metode, kas ļauj paplašināt iegūstamo morfoloģiski atšķirīgo struktūru spektru, tādēļ nodaļā 3.2.3 aprakstītas ar šādu metodi sintezētas α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu īpašības.

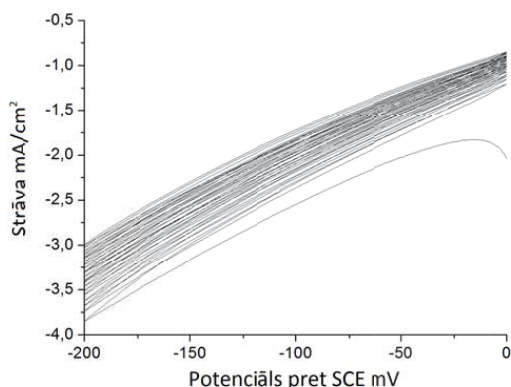
Legējot, vai aizstājot Fe katjonu ar citiem elementiem Fe₂O₃ materiālā, tiek radīti piemaisījumu līmeņi tuvu pie vadāmības vai valentās zonas malām, kā arī deformējas režģis; tas ir - mainās zonu novietojums enerģētiskajā skalā un, materiāla fotoelektroķīmiskā aktivitāte kļūst lielāka. Zinātnieki pētījuši dažādu elementu piemaisījumu ietekmi uz hematīta foto-aktivitāti, bet irīdija ietekme nav skaidrota, tādēļ nodaļa 3.2.4. apraksta īpašības Y/ α -Fe₂O₃ plānajām kārtiņām, atkarībā no irīdija koncentrācijas.

3.2.1. Katodiskas elektrogālvānizācijas un izsmidzināšanas pirolīzes ceļā sintezētu α - Fe₂O₃ plāno kārtiņu īpašību salīdzinājums

3.2.1.1. Elektrogālvānizētu Fe₂O₃ plāno kārtiņu raksturojums

Pirmā dzelzs oksīda plāno kārtiņu sērija tika sintezēta ar katodisku elektrogālvānizācijas metodi ciklējošā potenciāla režīmā no 0 mV līdz -200 mV un sprieguma

izvērses ātrumu 20 mV/s. Par kritēriju potenciālu robežvērtību izvēlē bija straujas kārtiņas masas pieaugums šajā intervālā [73]. Kārtiņas tika sagatavotas ar mainīgu ciklu skaitu, 20, 40 un 60 cikli, lai panāktu dažāda biezuma kārtiņas. Galvanizācijas laikā katrs nākamais cikls gandrīz kopēja iepriekšējo ciklu ar nelielu nobīdi mazāku strāvu virzienā (attēls 3.17). Tas ir likumsakarīgi, jo pieaugot kārtiņas biezumam, samazinās tās vadāmība.

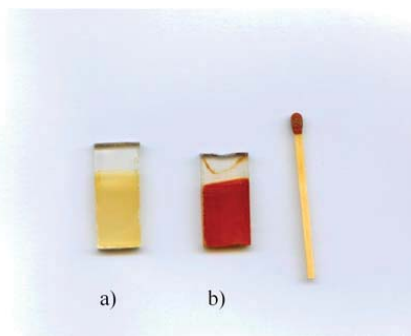


3.17. Tipiska voltamperu raksturlīkne galvanizācijas cikliem

Sprieguma – strāvas atkarība ir tuva lineārai, kas liecina par oksidēšanās reakcijas esamību dotajā sprieguma intervālā, proti:



Tūlīt pēc galvanizācijas, iegūtās kārtiņas ir gaiši dzeltenā krāsā, liecinot par dzelzs oksihidroksīda FeOOH klātbūtni. Tas vēlreiz apstiprina (3.2) oksidēšanās reakcijas dominanci galvanizācijas laikā. Lai dzelzs oksihidrātu transformētu par hematītu, iegūtās kārtiņas tiek karsētas pie 450 °C 1h. Apdedzināšanas temperatūra un laiks tika eksperimentāli optimizēti. Atrasts, ka augstākā temperatūrā kārtiņas nanostruktūras tiek bojātas, proti, rodas graudu augšana uz savstarpēju robežu izzušanas rēķina, kā rezultātā var samazināties porainība un kārtiņas īpatnējā virsma. Pārāk zemā temperatūrā dzelzs oksihidrata transformācija hematītā var nenotikt pilnībā, kas negatīvi ietekmēs vēlāk fotoelektroķīmiskās īpašības. Karsēšanu jāpārtrauc tad, kad visā biezumā dzelzs oksihidrāts ir transformējies hematītā [82], tādēļ karsēšanas laika optimizācija ir būtiska. Pēc karsēšanas, kārtiņas ieguva sarkanbrūnu nokrāsu liecinot par hematīta fāzes veidošanos. Kārtiņu vizuālais izskats pirms un pēc apdedzināšanas parādīts 3.18.attēlā.



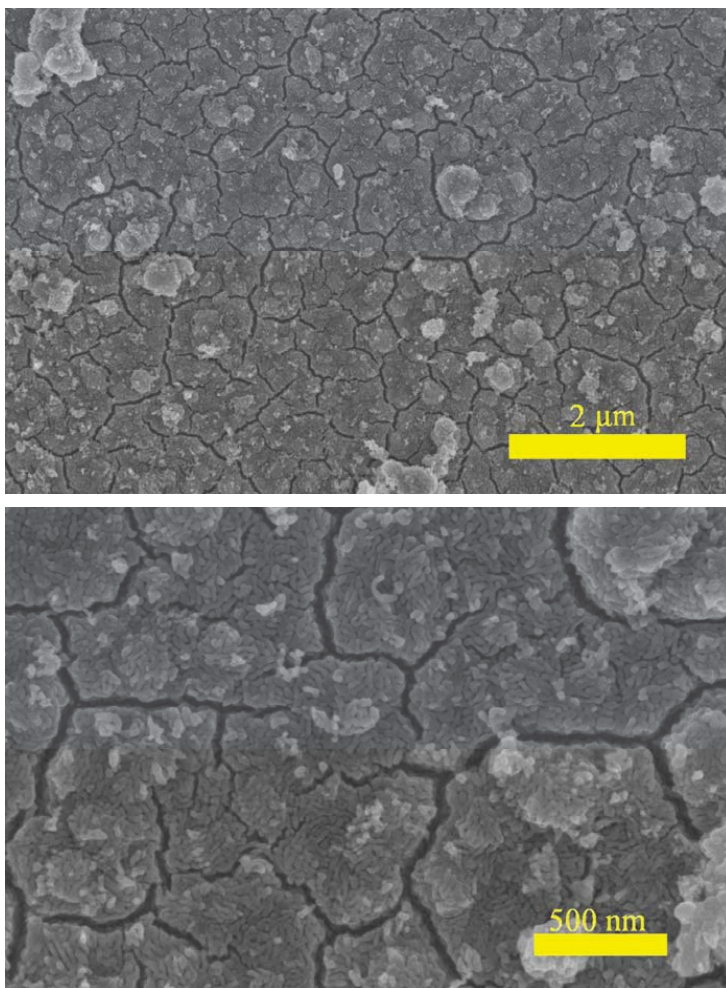
3.18.attēls. Kārtnu vizuālais izskats; a) – pēc galvanizācijas, b) pēc 1 stundas apdedzināšanas gaisā 450°C .

Ar virsmas kontakta profilometru Veeco DEKTAK150 (ASV) noteica kārtnas biezumu. Skenējot virsmas profilu atklājās, ka kārtnas biezums ir neregulārs ar kvadrātisko standarta nobīdi 25nm. Neregularitāte ir likumsakarīga, jo reakcijas laikā uz virsmas izdalās gāzu burbuļi [94, 98]. Šī gāzu burbuļu izdalīšanās ir H_2O_2 sabrukšanas sekas, kad H_2O_2 ne tikai sadalās OH^- jonos, bet arī sabrūk O_2 un H_2O molekulās. Jebkurā gadījumā, veicot 1cm virsmas profila skanēšanu un veicot datu statistisku apstrādi, kārtnas biezums pie attiecīgā ciklu skaita ir apkopoti 3.4.tabulā.

3.4.tabula. Kārtnu statistiski vidējais biezums pie dažāda galvanizācijas ciklu skaita

Galvanizācijas ciklu skaits	Kārtnas biezums nm, ± 25 nm
20	150 – 200
40	250 – 300
60	350 - 400

SEM virsmas morfoloģijas attēli pie dažādiem palielinājumiem doti 3.19.attēlā.

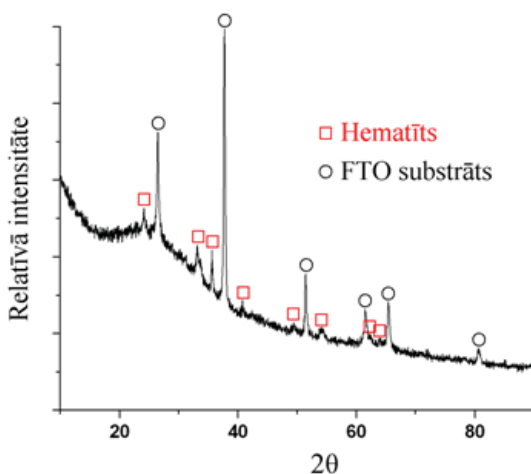


3.19. attēls. SEM mikrofotogrāfijas katodiski galvanizētai hematīta kārtīnai.

Mazāka palielinājuma fotogrāfijā (attēls 3.19, augšā) redzams, ka hematīts ir homogēni noklājis pamatnes virsmu. Atsevišķās vietās kārtiņas uzlādes rezultātā parādās gaišāki apgabali, kā arī kārtiņa ir nosēta ar plaisām, kas atdala atsevišķus apgabalus. Aplūkojot lielāka palielinājuma fotogrāfiju (attēls 3.19, apakšā), redzams, ka starp plaisām esošie homogēnie apgabali ir mezoporaini, uzbūvēti no orientētām anizotropiskas formas granulām. Granulu platums ir līdzīgs visā aplūkotajā reģionā ap 25 nm. Plaisu platums svārstās no 20 – 50nm. Plaisas virzās pa graudu robežām. Vietām var redzēt plaisu, rašanās stadijā, kamēr citā vietā plaisa jau sasniegusi ievērojamu platumu. Plaisu veidošanās skaidrojama ar kārtiņas

dzesēšanas ātrumu pēc apdedzināšanas. Iespējams arī, ka orientēta graudu nanostruktūra rada palielinātu iekšējo mehānisko spriegumu, kas rada plaisu [56].

Rentgenstaru difraktogramma galvanizētai hematīta kārtīnai parādīta 3.20.attēlā. Difraktogrammā novērojami pīķi, kas atbilst hematīta kristāliskajai fāzei (JCPDS 86-0550) un FTO pamatnes fāzei. Jāpiebilst, ka bez hematīta un FTO/stikls, citas fāzes spektrā nav novērojamas, liecinot ka iegūta tīra hematīta fāze. Intensīvākais pīķis no hematīta fāzei piederīgajiem pīķiem spektrā atrodas pie $2\theta = 35,68^\circ$, kas reprezentē plakni ar Milera indeksiem (110) [96]. Izmantojot šo pīķi un Brega–Šērera vienādojumu, aprēķinātais vidējais hematīta kristālīta izmērs kārtīnā ir aptuveni 35 nm. Tā kā no SEM attēla redzams, ka anizotropiskas formas graudu platums ir aptuveni 25 nm, bet garums ap 70 – 80nm (3.19.attēls), iespējams secināt, ka XRD un SEM noteiktie kristālītu izmēri ir līdzīgi un raksturo iegūto materiālu nanostruktūru.



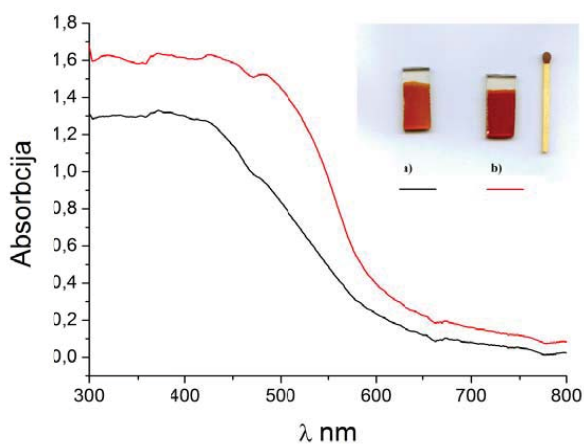
3.20.attēls. Rentgenstaru difrakcijas spektrs galvanizētai hematīta kārtīnai.

3.2.1.2. Izsmidzināšanas pirolīzē sintezētu kārtiņu raksturojums

Sintezējot kārtiņas izsmidzināšanas pirolīzē, par prekursora šķīdumu izmantoja 0,1M FeCl_3 šķīdumu ūdenī. FTO/Stikls pamatnes temperatūra procesa laikā bija 400°C un smidzināšanas sekvenca bija sekojoša: 0,5 sekundes smidzināšana, 30 sekundes pauze. Ciklu skaits dažādām kārtiņām bija sekojošs: 15, 30 un 45 cikli. Pēc sintēzes kārtiņas izkarsēja 450°C 1h.

Kārtiņu vizuālais izskats pēc sintēzes un pēc karsēšanas attēlots 3.21.attēlā. Vizuāli atšķirības nav lielas, kas ir likumsakarīgi, jo brīdī, kad dzelzs sāļu aerosols saskaras ar pamatni, tās temperatūra ir 400 °C un, sabrūkot sāļiem, uz virsmas veidojas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fāze. Tomēr var pamanīt, ka sarkanā krāsa apdedzinātai kārtiņai ir intensīvāka.

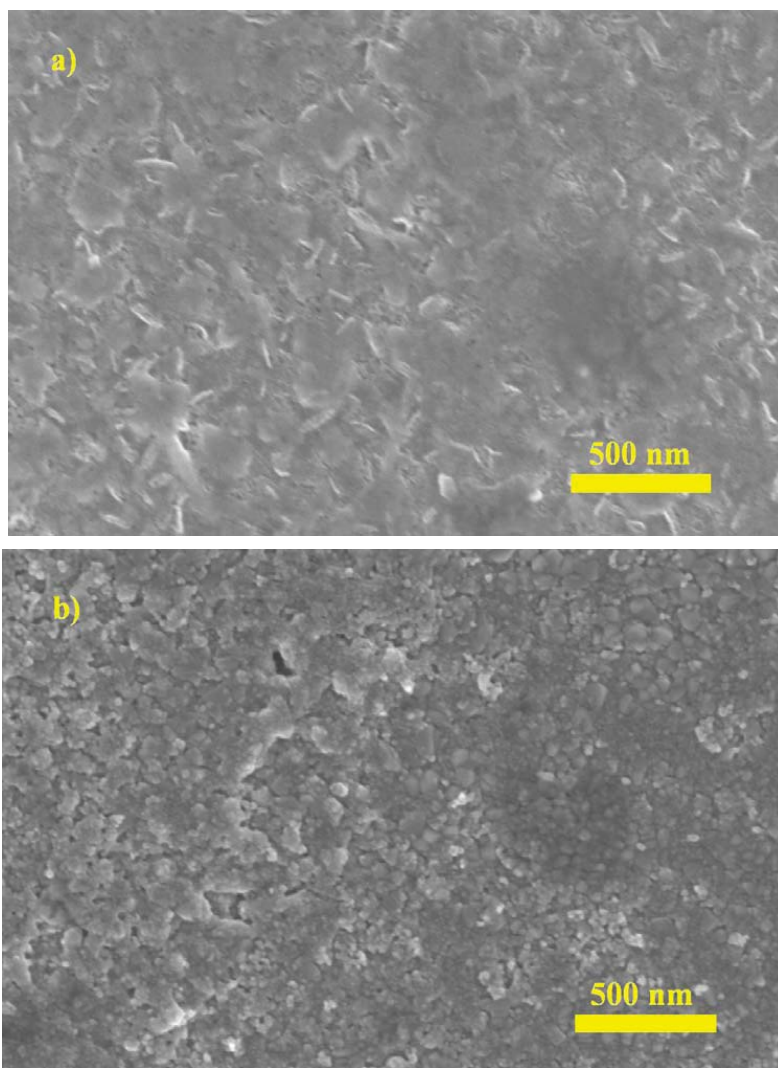
Absorbcijas spektros 3.21. attēlā redzams, ka gan neapdedzināta, gan apdedzināta kārtiņa intensīvi absorbē ultravioletajā spektra daļā un intensīva absorbcija saglabājas redzamās gaismas reģionā līdz 600nm. Absorbcijas intensitāte apdedzinātai kārtiņai ir lielāka, kā arī pamanāma sarkana absorbcijas spektra nobīde starp neapdedzinātu un apdedzinātu kārtiņu.



3.21. attēls. Absorbcijas spektrs un vizuālais izskats izsmidzināšanas pirolīzē sintezētām hematīta kārtiņām. a) pēc sintēzes, b) pēc karsēšanas.

SEM fotogrāfijā (3.22.attēls a)), uz neizkarsētas kārtiņas virsmas parādās gaišas līnijas, kas varētu būt perpendikulāri virsmai orientēta pārsļveidīgu daļiņu šķautne. Pārsļveidīgu daļiņu biezums ir ap 15 nm, kamēr to garums ir ap 75nm. Pārsļveidu daļiņu veidošanās liecina par dzelzs oksihidrātu klātbūtni [95, 146], kas veidojušies nepilnīgas prekursora sadalīšanās rezultātā. Fotogrāfijas fons ir vietām miglains un neizceļas konkrētas graudu robežvirsmas. Tas liecina par amorfas fāzes klātbūtni vai arī ļoti maziem kristalītu izmēriem.

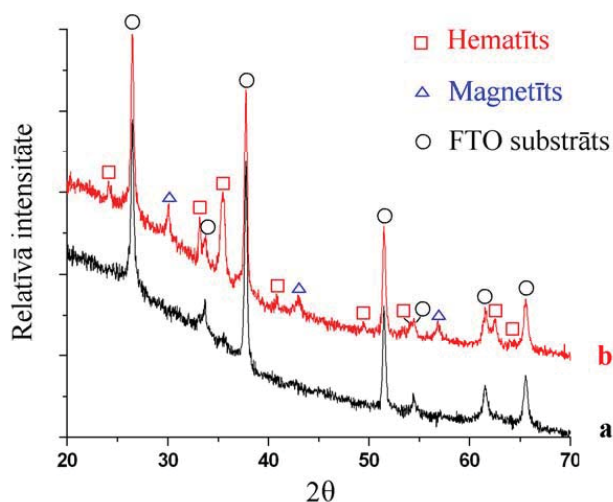
Pēc karsēšanas, kārtiņas mikrostruktūra ir ar daudz izteiktākām graudu robežvirsmām. Graudi galvenokārt ir granulu tipa ar dažādiem diametriem (aptuveni no 25 – 70nm).



3.22. attēls. SEM mikrofotogrāfijas izsmidzināšanas pirolīzē sintezētām hematīta kārtiņām. a) pēc sintēzes, b) pēc karsēšanas.

Izsmidzināšanas pirolīzē sintezētu kārtiņu rentgenstaru difrakcijas spektrs pirms un pēc apdedzināšanas attēlots 3.23.attēlā. Pirms apdedzināšanas, kārtiņas spektrā tikai atsevišķas līnijas norāda par hematīta klātbūtni, pie kam līniju intensitāte ir ļoti vāja. Dominē FTO pamatnes pīķi. Tas vēlreiz apliecina iespējamību, ka pirms karsēšanas kārtiņa ir amorfa. Pēc karsēšanas, parādās astoņi pīķi, kas liecina par kristālisku hematīta fāzi. Papildus parādās trīs pīķi, kuri pieder magnetīta fāzei (Fe_3O_4). Jau iepriekš literatūrā ir parādīts, ka izsmidzināšanas pirolīzē sintezētas hematīta kārtiņas var saturēt magnetītu [146]. Vidējo

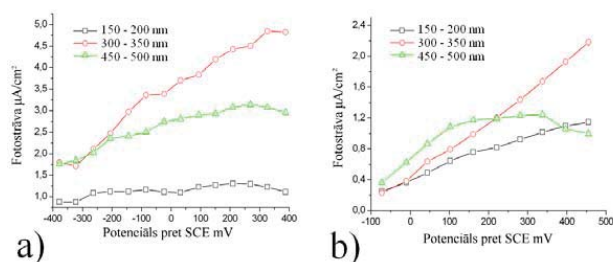
kristalītu izmēru tā pat kā iepriekš aprēķināja no intensīvākā hematīta fāzes pīķa pie $2\theta=35,48^\circ$ izmantojot Brega–Šēra vienādojumu. Aprēķinātais kristalīta izmērs izkarsētai kārtiņai bija 16 nm. Mazākie graudi SEM attēlā (3.22 attēls, b gadījums) ir ar aptuveno diametru 14nm. Tas ir labā saskaņā ar kristalīta aprēķinu liecinot, ka mazākie graudi sastāv no viena kristalīta, kamēr lielākos veido 3 līdz 5 atsevišķi kristalīti.



3.23.attēls. Rentgenstaru difrakcijas spektrs ar izsmidzināšanas pirolīzi sintezētām kārtiņām pirms (a) un pēc (b) apdedzināšanas

3.2.1.3. Fotoelektrokīmisko īpašību salīdzināšana ar izsmidzināšanas pirolīzi un elektrogālvānizāciju sintezētām $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kārtiņām

Fotostrāvas katrai kārtiņai atsevišķi ir attēlotas 3.24. attēlā. Palielinot kārtiņas biezumu līdz 300-350 nm fotostrāva pieaug, bet tad samazinās. Fotostrāvas pieaugums biezākās kārtiņās skaidrojams ar gaismas absorbcijas pieaugumu, kamēr palielinot biezumu vēl vairāk fotoierosināto lādiņu difūzija caur kārtiņu tiek arvien vairāk apgrūtināta, kā rezultātā pieaug lādiņu rekombināciju reakciju īpatsvars un samazinās fotostrāva [82].

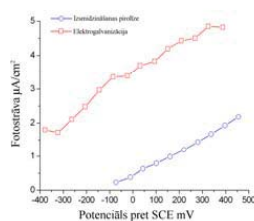


3.24. attēls. Fotostrāvu līknes dažāda biezuma $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plānajām kārtiņām, a) sintezētas ar elektrogālvānizāciju, b) sintezētas ar izsmidzināšanas pirolīzi.

Biezākām kārtiņām fotostrāvas līknē parādās maksimums (3.24. attēls a un b gadījumā zaļā līknē). Šo maksimumu literatūrā skaidro kā elektrona injekciju no elektrolīta fotoelektroda vadītspējas zonā [96]. Elektrolītā pie pusvadītāja elektroda virsmas OH^- jonu koncentrācija ir palielināta, un tā aug, palielinot potenciālu anodiskajā virzienā. Sasniedzot kritisku potenciālu, 3.24. attēla abos gadījumos, tas ir ap 200 – 250 mV pret SCE, elektrons no OH^- jona transformējas vadītspējas zonā. Elektronu, piepildot vadītspējas zonu, materiālā palielinās rekombinācijas reakciju īpatsvars un fotostrāvas vērtība samazinās.

Lai salīdzinātu galvanizācijas un izsmidzināšanas pirolīzē sintezēto kārtiņu fotostrāvas, labākās fotostrāvas kārtiņas no 3.24 attēla abiem gadījumiem tiek atliktas vienā grafikā, kas attēlots 3.25. attēlā. Attēlā skaidri redzams, ka ar elektrogālvānizācijas metodi iegūtām kārtiņām ir vairākas reizes augstāka fotostrāva visā mēritajā potenciāla intervālā. Pirmā un galvenā priekšrocība galvanizētām kārtiņām ir lielāka fotostrāva. Tā konstanti saglabā 3 μA lielāku vērtību, salīdzinot ar izsmidzināšanas pirolīzē iegūto kārtiņu. Otrā priekšrocība ir fotostrāvas parādīšanās sliekšņa potenciāls. Paturpinot zilo līkni 3.25. attēlā, var aptuveni spriest, ka pie -200 mV izsmidzināšanas pirolīzē iegūtā kārtiņa pārtrauks ģenerēt fotostrāvu, kamēr galvanizētā kārtiņa 2,5 μA fotostrāvu saglabās. Iemesli šādai fotostrāvas domināncei galvanizētā kārtiņā var būt dažādi. No SEM attēliem redzams, ka galvanizētā kārtiņa ir labi strukturēta, satur mezoporas un izteiktus anizotropiskas formas graudus. No XRD datiem galvanizētā kārtiņa nesatur nevienu citu fāzi kā hematīts, kamēr izsmidzināšanas pirolīzē sintezētām kārtiņām ir arī magnetīta piejaukums. Literatūrā ir zināms, ka magnetīta piejaukums hematītā samazina kristalizāciju, kas negatīvi ietekmē fotoaktivitāti [95, 146].

Lai spriestu par pusvadītāja materiāla enerģētisko zonu novietojumu absolūtajā potenciālu skalā, turpmāk darbā tika veikta detalizēta Motta – Šotki analīze.



3.25. attēls. Ar izsmidzināšanas pirolīzes un elektroģalvanizācijas metodi iegūtu α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu (biezums 300-350 nm) fotostrāvu vērtību salīdzinājums.

3.2.1.4. Motta-Šotki analīze sintezētajām α -Fe₂O₃ kārtiņām

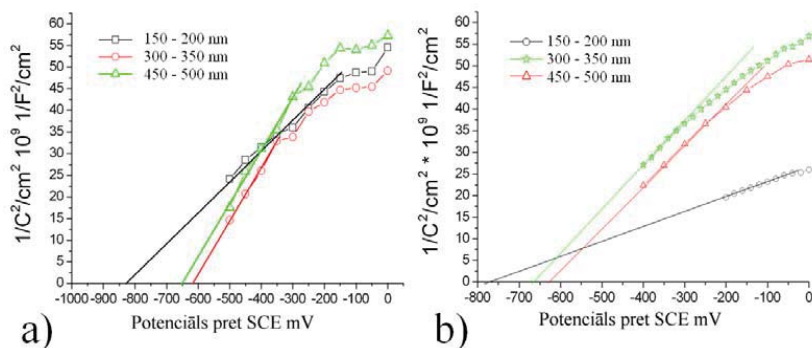
Motta-Šotki līknes α -Fe₂O₃ plānām kārtiņām, kas iegūtas ar elektroģalvanizācijas un izsmidzināšanas pirolīzes metodēm, parādītas 3.26. attēlā. Grafikos pozitīvs slīpuma koeficients taisnes apgabalos norāda, ka visas sintezētās kārtiņas ir n-tipa pusvadītājs. Palielinoties kārtiņas biezumam, novērojama plakanas zonas potenciāla nobīde anodisko potenciālu virzienā. To reprezentē 3.26 attēla a un b varianta regresijas līkņu ekstrapolācija līdz abscisas asij. Pēc Šotki teorijas šāda nobīde liecina, ka valences un vadītspējas zonas nobīdās potenciālu skalā, pie kam, palielinot kārtiņas biezumu, zonas novietojas neizdevīgākā pozīcijā pret ūdens oksidēšanās – reducēšanās potenciālu. Taisnes slīpuma koeficients uzrāda arī lielāku lādiņnesēju koncentrāciju plānākām kārtiņām salīdzinot ar biezākām. No šiem rezultātiem izriet, ka plānākas kārtiņas atrodas izdevīgākā pozīcijā pret ūdens sadalīšanās potenciālu un palielināta lādiņnesēju koncentrācija liecina, ka elektrodam jābūt aktīvākam par biezākām kārtiņām. Tomēr gaismas absorbcija plānai kārtiņai ir zemāka kā rezultātā tās ģenerē zemākas fotostrāvas vērtības [82].

Salīdzinot analīzes rezultātus starp metodēm, mērījumu raksturs ir līdzīgs. Vidēju biezumu kārtiņas abās metodēs uzrāda līdzīgas plakanzonas potenciāla vērtības un lādiņnesēju koncentrācijas. Motta - Šotki rezultāti apkopoti 3.5. tabulā.

Papildus, zinot barjeras slāņa kapacitāti un uzskatot, ka kapacitāti rada plakanparalēls plākšņu kondensators, tika aprēķināts barjeras slāņa biezums īsslēgtā ķēdē. No literatūras ir zināms, ka biezāks barjeras slānis palielina ilgdzīvojošu fotoatdalītu lādiņu koncentrāciju fotolīzes procesā, tādā veidā samazinot rekombinācijas reakciju īpatsvāru [70]. Izsmidzināšanas pirolīzē sintezēto kārtiņu dati lieliski korelē ar šo atziņu, uzrādot biezāko barjeras slāni kārtiņai, kas uzrāda lielāko fotoaktivitāti. Barjeras slāņa biezuma palielināšanās korelē ar lādiņnesēju koncentrācijas samazināšanos, kas ir likumsakarīgi, jo pie mazākas lādiņnesēju koncentrācijas no lielāka dziļuma ir jāvelk lādiņi, lai iestātos līdzsvars.

3.5. tabula. Motta – Šotki analīzes kopsavilkums.

Kārtnas biezums	Elektroģalvanizācija			Izsmidzināšanas pirolīze		
	E_{FB} pret SCE [mV]	$ND \cdot 10^{20}$ [1/cm ³]	ω [Å]	E_{FB} pret SCE [mV]	$ND \cdot 10^{20}$ [1/cm ³]	ω [Å]
150-200 nm	-830	18.4	25.7	-790	32	17.8
300-350 nm	-620	9.4	24.5	-665	12.1	26.3
450-500 nm	-650	9.6	26.4	-630	11.9	25.1



3.26. attēls. Ar elektroģalvanizāciju a) un izsmidzināšanas pirolīzi b) sintezētu α -Fe₂O₃ plāno kārtnu Motti – Šotkes grafiki

3.2.2. Impulsa galvanizācijas parametru ietekme uz iegūstamo α -Fe₂O₃ plāno kārtnu īpašībām

3.2.2.1. Impulsa galvanizācijas parametri

Šajā darba daļā tika sintezētas un izpētītas α -Fe₂O₃ plānās kārtnas, izmantojot pulsējoša potenciāla katodisku galvanizāciju. Lai turpmāk nodaļā lasītājs labāk spētu orientēties kārtnu atpazīšanā, šajā apakšnodaļā tiks iztirzāts paraugu šifrs. 3.6. tabulā ir parādīti impulsa parametri un tā potenciāla robežvērtības un katram gadījumam pievienots šifrs, kas tiks lietots šajā nodaļā lai atpazītu aprakstāmo paraugu. Pirmkārt, lai spētu salīdzināt pulsējoša potenciāla galvanizāciju ar labi zināmu cikliska potenciāla galvanizācijas sintēzi, tika atkārtota arī tā. Tās šifrs sāksies ar PC. Ja kārtna sintezēta ar pulsējoša potenciāla galvanizāciju, tad tā šifrs sāksies ar PP. Tika izvēlēti trīs robežvērtību varianti: no 0 līdz -200mV (šifrs turpinās ar burtu A), no +200 līdz -400mV (šifrs turpinās ar burtu B) un no +200 līdz -600 mV (šifrs turpinās ar burtu C). Visi potenciāli atskaitīti pret SCE. Potenciālu vērtības tika eksperimentāli noteiktas. Piemēram, potenciāla vērtību intervālā no +200 līdz -

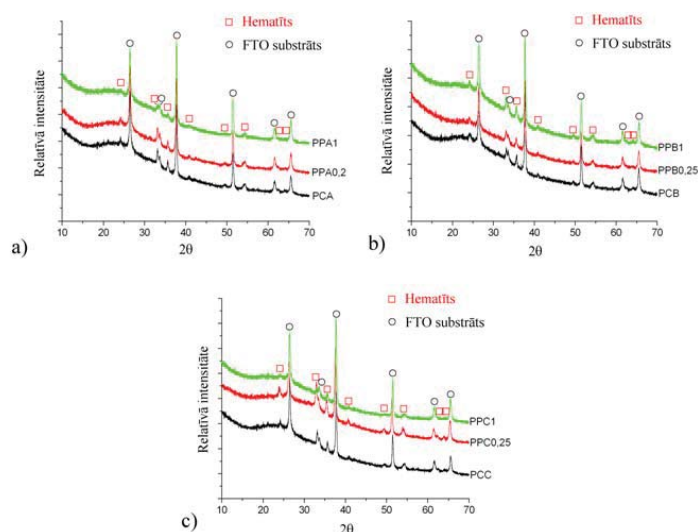
200mV gan pulsējošā, gan cikliskā režīmā potenciāla, kārtiņa neveidojās, kamēr izmantojot robežvērtības no +200 līdz 800mV, kārtiņa bija nenoturīga un atlobījās no substrāta. Turpmāk šifrā tiek atšifrēta frekvence, proti, skaitlis 0,25 reprezentē frekvenci 0,25Hz ar 50% impulsa aizpildījuma koeficientu un skaitlis 1 reprezentē 1Hz frekvenci ar aizpildījuma koeficientu 50%. Saprota, frekvences ietekme pētīta tikai pulsējoša potenciāla režīmā sintezētām hematīta kārtiņām. Ciklojoša potenciāla režīmā potenciāla izvērse ātrums bija 20mV/s visiem paraugiem.

3.6. tabula. Paraugu atšifrējums pēc tā galvanizācijas apstākļiem

Cikliska potenciāla galvanizācija		Pulsējoša potenciāla galvanizācija		
Pieliktā potenciāla intervāls (mV)	Parauga apzīmējums	Pieliktā potenciāla intervāls (mV)	Frekvence (Hz)	Parauga apzīmējums
No -200 līdz 0	PCA	No -200 līdz 0	0,25	PPA0,25
			1	PPA1
No -400 līdz +200	PCB	No -400 līdz +200	0,25	PPB0,25
			1	PPB1
No -600 līdz +200	PCC	No -600 līdz +200	0,25	PPC0,25
			1	PPC1

3.2.2.2. Cikliska un pulsējoša potenciāla režīma impulsa galvanizācijā iegūtu hematīta plāno kārtiņu raksturojums

Rentgenstaru difraktogrammas (skat. 3.27. attēlu) paraugiem, kas iegūti ar galvanizācijas metodi, izmantojot dažādus režīmus, parāda, ka visi paraugi sastāv no hematīta un pamatnei raksturīgajām kristāliskajām fāzēm. Citu kristālisko fāžu piemaisījumi netika novēroti.



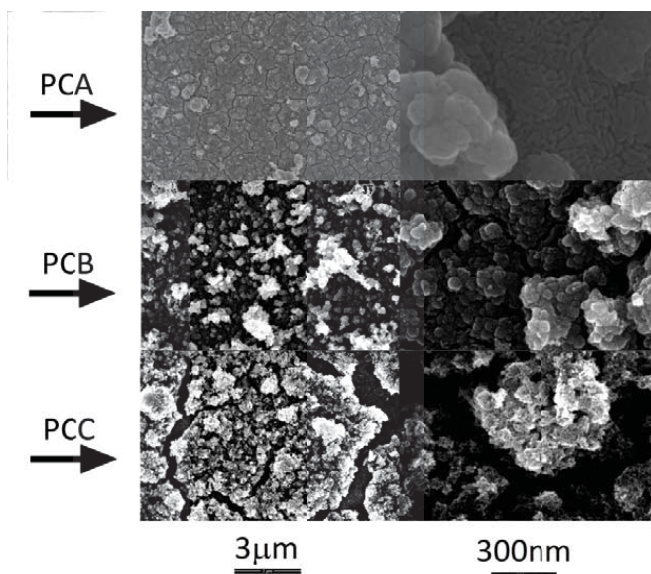
3.27. attēls. Rentgenstaru difraktogrammas ciklisku un pulsējošu potenciālu galvanizācijas metodēs iegūtām hematīta plānajām kārtiņām.

Izmantojot Brega–Šerera vienādojumu, tika aprēķināti kristālītu izmēri intensīvākam hematīta kristāliskajai fāzei raksturīgajam pīķim. No rezultātiem (3.7 tabula) redzams, ka paraugi, kas iegūti pulsejoša potenciāla režīmā, raksturojas ar mazākiem vidējiem kristālītu izmēriem.

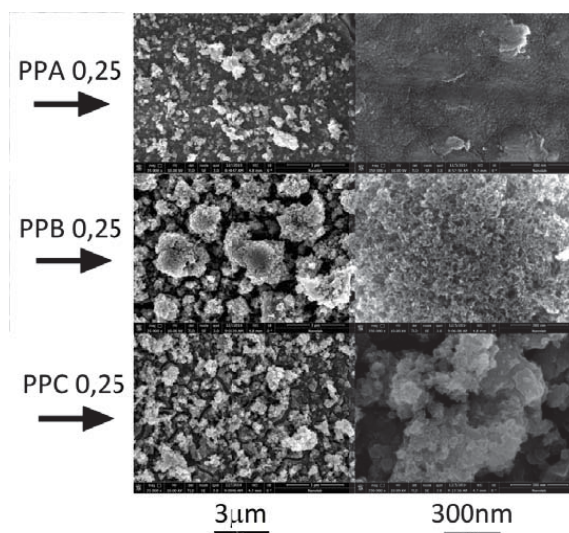
3.7. tabula. Pēc Brega – Šerera formulas aprēķinātie kristālīta izmēri un no SEM attēliem noskaidrotie daļiņu izmēri dažādiem paraugiem.

Paraugs	Kristālīta izmērs pēc Brega–Šerera formulas, nm	Daļiņu izmērs no SEM attēliem, nm
PCA	29	25
PPA0,25	22	80-90
PPA1	15	16-22
PCB	26	56-60
PPB0,25	17	30-35
PPB1	24	20-29
PCC	26	40-49
PPC0,25	20	30-50
PPC1	21	35-45

SEM mikrofotogrāfiju pētījumi parāda, ka mainot galvanizācijas režīmu, robežpotenciāla vērtības, un impulsu frekvenci, mainās virsmas morfoloģija (skat. 3.28. un 3.29. att.). Attēlā 3.28. apkopotas SEM mikrofotogrāfijas paraugiem, kas iegūtas cikliskā potenciāla galvanizācijas režīmā. Apskatot parauga virsmu, kas iegūts galvanizāciju veicot cikliskā potenciāla režīmā no -200 līdz 0mV (paraugs PCA), redzams, ka tā sastāv no anizotropiskas formas granulām un atsevišķām plaisām starp tām. Vietām uz PCA parauga virsmas novērojami arī daļiņu agregātu izaugumi. Aplūkojot parauga virsmu, kas iegūts galvanizāciju veicot cikliskā potenciāla režīmā no -400 līdz +200mV (paraugs PCB) daļiņu agregātu izmēri un koncentrācija ievērojami pieaug. Agregāti sastāv no atsevišķiem mezoporainiem graudiem ar vidējo izmēru 45nm. Tāpat redzams, ka paraugā PCB saglabājusies plaisu koncentrācija un to garums. Aplūkojot PCC parauga virsmu, redzams, ka daļiņu agregātu koncentrācija turpinājusi pieaugt un agregātu izaugumi pilnībā klāj parauga virsmu veidojot dziļas poras un krāterus. Plaisas starp atsevišķiem apgabaliem kļuvušas platākas un to virsmas īpatsvars palielinājies.

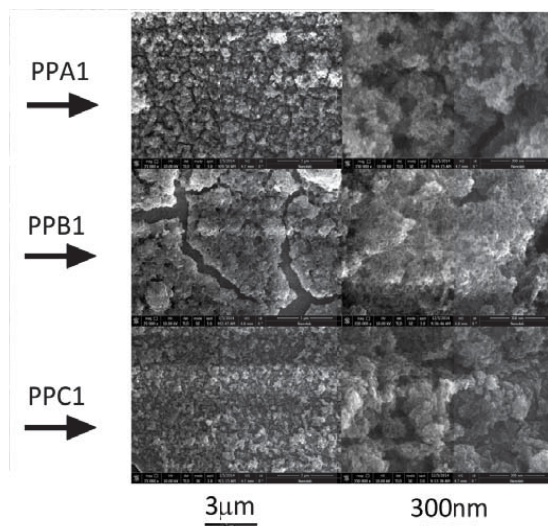


3.28.attēls. Cikliska potenciāla režīmā galvanizētu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plāno kārtiņu virsmas morfoloģija. Paraugu SEM mikrofotogrāfijas, kuri iegūti izmantojot pulsējoša potenciāla galvanizācijas režīmu ar impulsa frekvenci 0,25 Hz parādīti 3.29. attēlā. Pulsējoša potenciāla galvanizācijas laikā iegūto paraugu virsma būtiski atšķiras no paraugu virsmas, kas iegūti ar cikliskā potenciāla galvanizāciju. Būtiski mainījusies arī graudu forma. Tāpat novērojams, ka būtiski samazinājusies plaisu koncentrācija.



3.29.attēls. Pulsējoša potenciāla režīmā (frekvence 0,25Hz) galvanizētu α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu virsmas morfoloģija

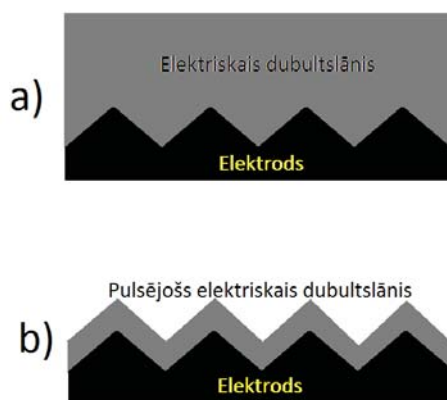
Izmainot pulsējoša potenciāla robežvērtības un pieliekot potenciālu no -400 līdz +200mV (paraugs PPB0,25) parauga virsmas atkal būtiski izmainās. Veidojās lieli sīku nanodaliņu (daļiņu vidējais izmērs ~10 nm) agregāti, starp kuriem ir dziļas liela izmēra poras.



3.30.attēls. Pulsējoša potenciāla režīmā (frekvence 1 Hz) galvanizētu α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu virsmas morfoloģija

Turpinot izmainīt pulsējoša potenciāla robežvērtības un pieliekot potenciālu no -600 līdz +200mV (paraugs PPC0,25), sīko nanodaļiņu agregātu un starp tiem esošo poru izmēri ir samazinājušies, kā arī daļiņu agregāti ir vienmērīgāk izkliedēti. Paraugs, kas uzņemts pulsējoša potenciāla galvanizācijas režīmā izmantojot frekvenci 0.25 Hz (paraugs PPA0,25) un kas tāpat kā paraugs PCA iegūts mainot potenciāla vērtību no -200 līdz 0mV sastāv no graudiem starp kuriem nav novērojams tik izteiktas robežvirsmas.. Izmainot pulsējoša potenciāla frekvenci no 0,25 Hz uz 1 Hz, paraugu mikrostruktūra vairs nav tik būtiski atkarīga no pieliktā potenciāla robežvērtībām (3.30.attēls). Kārtnas, kas uzņemtas pulsējoša potenciāla galvanizācijas režīmā sastāv no mazu nanodaļiņu (vidējais izmērs ~15 nm) agregātiem un salīdzinoši neliela izmēra porām starp tiem. Paraugi kopumā ir daudz homogēnāki salīdzinot ar paraugiem, kas iegūti izmantojot citus galvenizācijas režīmus.

Novērotās atšķirības mikrostruktūrā skaidrojamas galvanizācijas procesa īpatnībās pie dažādiem režīmiem. Pulsējoša potenciāla galvanizācijas procesā uz elektroda un elektrolīta robežvirsmas rodas aktīvo jonu pulsācija elektriskajā dubultslānī [57, 59]. Šo slāni literatūrā sauc par pulsējošu dubultslāni [57]. Pulsējoša dubultslāņa biezums ir apgriezti proporcionāls potenciāla impulsa frekvencei. Pie palielinātas frekvences, pulsējošā dubultslāņa biezums ir samazināts un potenciāla sadalījums pa virsmas reljefu ir vienmērīgāks. To reprezentē 3.31. attēls.



3.31. attēls. Statiska (a) un pulsējoša (b) elektriskā dubultslāņa virsmas reljefa noseģšanas spēja.

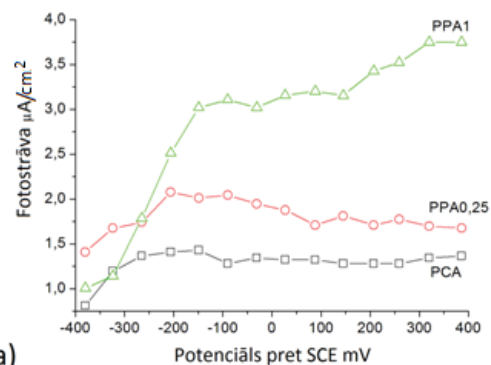
Vienmērīga potenciāla sadalījuma apstākļos galvanizācijas laikā kārtiņas nogulsnešanās ir homogēnāka. Tas atspoguļojas ar impulsa galvanizāciju galvanizētām kārtiņām gan SEM attēlos, gan rentgenstaru difrakcijas rezultātos.

Kristalīta izmēru samazināšanos palielinot frekvenci var skaidrot sekojoši. Palielinātas galvanizācijas strāvas apstākļos veidojošo kristalīta diametrs samazināsies, jo pēdējais ir apgriezti proporcionāls galvanizācijas strāvai [26-28]. Cikliska potenciāla režīmā galvanizācijas strāva samazinās galvanizācijas laikā dēļ adsorbēta ūdeņraža jonu koncentrācijas palielināšanās un attiecīgi, virsmas bloķēšanu. Impulsa galvanizācijā, laikā starp impulsiem virsma paspēj attīrīties desorbējoties ūdeņradim, un impulsa laikā strāva ir palielināta. Attiecīgi augošā kristalīta diametrs ir samazināts.

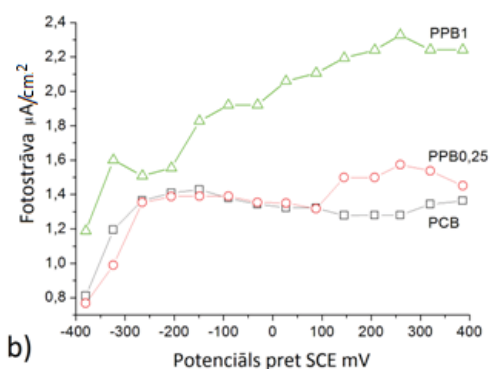
3.2.2.3. Cikliska un pulsējoša potenciāla režīma impulsa galvanizācijā iegūtu hematīta plāno kārtiņu fotoelektrokīmiskās īpašības

Fotostrāvu līknes galvanizētiem paraugiem attēlotas 3.32. attēlā. Fotostrāvu līkņu raksturs visos gadījumos ir līdzīgs, proti, fotostrāva negatīvo potenciālu reģionā palielinot potenciālu pieaug un tad sasniedz plato. Cikliska potenciāla režīmā iegūtu hematīta kārtiņu ģenerētās fotostrāvas ir līdzīgas pie visiem izmantotajiem galvanizācijas robežpotenciāliem. Potenciāla vērtības A un C sērijas paraugiem, kas iegūti pulsējoša potenciāla režīmā pie frekvences 0,25Hz fotostrāvas ir ievērojami augstākas kā cikliska potenciāla režīmā galvanizētu hematīta kārtiņu fotostrāvas. Paraugam PPB0,25 fotostrāva ir aptuveni tāda pati kā PCB, kas skaidrojams ar kārtiņas mikrostruktūru, kas sastāv no salīdzinoši lieliem nanodaļiņu agregātiem ($>2\mu\text{m}$), kas cits no cita atrodas relatīvi tālu ($>500\text{nm}$). Šāda mikrostruktūra varētu kavēt efektīvu fotoģenerēto lādiņu pānesi. Fotoatdalītu lādiņnesēju (caurumu) difūzijas ceļa garums ir aptuveni no 2 līdz 4 nm [70]. Tāpat šādu nanodaļiņu agregātu tilpumā ir apgrūtināta elektrolīta iekļūšana un produktu apmaiņa.

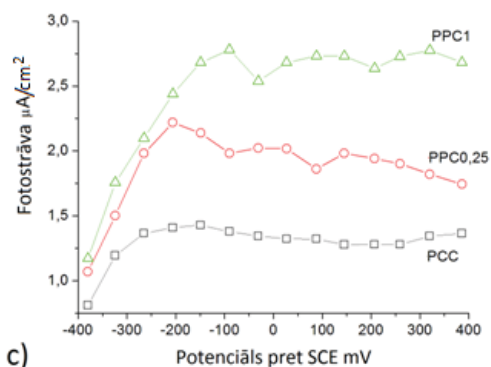
3.33. attēlā ir apkopotas īsslēgtas ķēdes fotostrāvu vidējās vērtības. Homogēnu mesostrukturētu virsmas morfoloģiju, kas izceļas ar maziem graudu izmēriem un porām, kuru izmēri svārstās no 2-50nm varētu būt galvenais iemesls PPA1 parauga vislielākajai iegūtajai fotostrāvai. Poras, kas atdala apgabalus ar izmēriem no 5 – 20nm ievērojami var uzlabot fotoaktivitāti, jo fotoierosinātu cauruma difūzija līdz elektrolīta robežvirsmai ir difūzijas ceļa garuma robežās (2-4nm) [88, 89].



a)

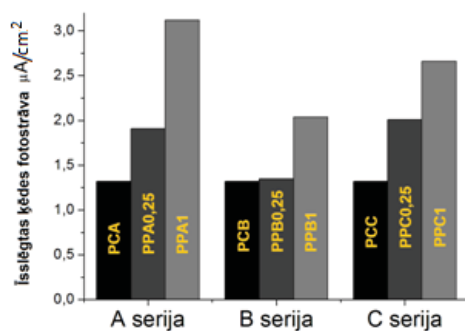


b)



c)

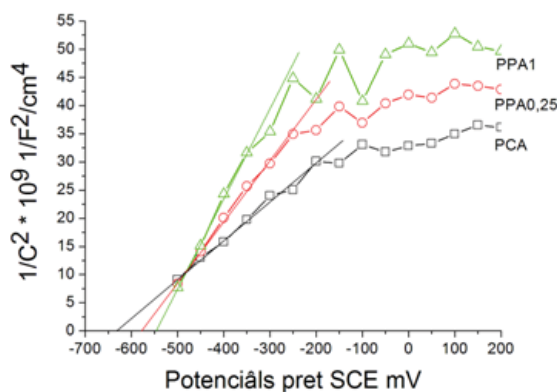
3.32. attēls. Fotostrāvas atkarībā no potenciāla ciklējoša un pulsējoša potenciāla režīmos galvanizētām kārtiņām.



3.33. attēls. Fotostrāvu vidējās vērtības paraugiem īsslēgtas ķēdes režīmā.

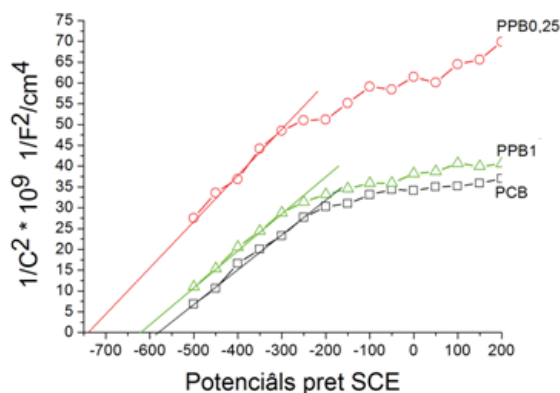
3.2.2.4. Motta–Šotki analīze ar impulsa galvanizāciju iegūtām hematīta plānajām kārtiņām

3.34. attēlā attēlotas Motta–Šotki līknes A sērijas paraugiem. Mainot cikliska potenciāla galvanizācijas režīmu uz pulsējošu un palielinot pulsa frekvenci, mainās grafīkā regresijas taisnes apgabala slīpuma koeficients. Slīpuma koeficienta izmaiņas norāda uz lādiņnesēju koncentrācijas samazināšanos [79]. Regresijas taisni ekstrapolējot līdz abscisa asij, skaidri redzama potenciāla nobīde anodiskajā virzienā, kas liecina par plakanas zonas potenciāla samazināšanos. Ir zināms, ka šāda potenciāla nobīde katodisko potenciālu virzienā nostāda hematīta fotoanoda valences un vadītspējas zonas izdevīgākā pozīcijā pret ūdens oksidēšanās-reducēšanās potenciāla absolūtajā enerģijas skalā [67, 79, 90].



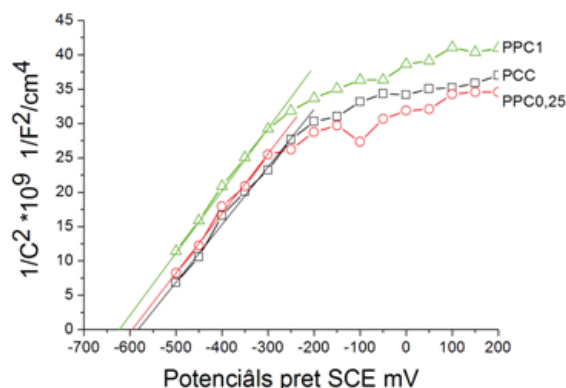
3.34. attēls. Motta – Šotki līknes A sērijas paraugiem (sintēzes laikā robežpotenciālu vērtības bija no 0 līdz -200mV)

B sērijas paraugiem Motta – Šotki grafiki attēloti 3.35. attēlā. Arī pamanāmas izmaiņas, mainot galvanizācijas apstākļus. Būtiski izceļas PPB0,25 paraugs. Šis paraugs izcēlies gandrīz visu iepriekšējo īpašību pētījumos. Šīs sērijas paraugiem raksturīga grafiku nobīde pa ordinātu asi liecinot par konstantām barjeras slāņa kapacitātes izmaiņām atkarībā no potenciāla. Šī nobīde maina plakanas zonas potenciālu kārtiņām, sintezētas dažādos apstākļos. Sakarā ar vienādu slīpuma koeficientu taisnes apgabaliem, lādiņnesēju koncentrācija ir līdzīga visiem paraugiem. Īpaši izceļas paraugs PPB0,25. Pamatīgā nobīde rosinātu ass pozitīvajā virzienā liecina par mazu barjeras slāņa kapacitāti. Atgriežoties pie virsmas morfoloģijas pētījumiem, šim paraugam tā bija noklāta ar platām plaisām. Plaisa varēja atklāt substrāta virsmu, kas varēja ietekmēt šīs analīzes rezultātu samazinot barjeras slāņa kapacitāti.



3.35. attēls. Motta – Šotki līknes, B sērijas paraugiem (sintēzes laikā robežpotenciālu vērtības bija no 200 līdz -400mV)

C sērijas paraugiem Motti – Šotkes grafiki attēloti 3.36. attēlā. Saglabājas iepriekšējā korelācija, kad palielinot galvanizācijas frekvenci, plakanzonas potenciāls nobīdās katodiskā virzienā. Taisnes apgabala slīpuma koeficienti ir līdzīgi visiem trim paraugiem liecinot par vienādu lādiņnesēju koncentrāciju visiem paraugiem.



3.36. attēls. Motti – Šotkes līknes C sērijas paraugiem (sintēzes laikā robežpotenciālu vērtības bija no 200 līdz -600mV)

3.8. tabulā ir apkopoti Motti–Šotkes analīzes rezultāti cikliska un pulsējoša potenciāla galvanizētiem paraugiem. Pēdējā tabulas ailē ir aprēķināts barjeras slāņa biezums ω pie 0V potenciāla pret SCE. Tas svārstās no 1,92 līdz 2,73 nm. Vispārīgi, samazinoties lādiņnesēju koncentrācijai, palielinās barjeras slāņa biezums, kas šķiet likumsakarīgi, jo, lai iestātos līdzsvars uz robežvirsmas elektrods – elektrolīts, jāiztukšojas no lādiņiem biezāks slānis sakarā ar samazinātu lādiņnesēju koncentrāciju. Barjeras slāņa biezums var būtiski ietekmēt fotoanoda fotostrāvu. Ir zināms, ka tikai barjeras slānī fotoierosināti lādiņi piedalās fotoreakcijā, jo barjeras slānī inducētais elektriskais lauks tos atdala [68]. Barjeras slāņa biezumam palielinoties, tanī fotoierosinātu lādiņu īpatsvars palielinās un attiecīgi fotostrāva pieaug [70].

3.8.tabula. Motta – Šotki analīzes rezultāti

	PCA	PPA0 ,25	PPA1	PCB	PPB0, 25	PPB1	PCC	PPC0 ,25	PPC1
E_{FB} pret SCE mV	-632	-578	-546	-584	-738	-622	-583	-594	-624
N_D * 10²⁰	16	10	2	14	11	13	14	13	13
ω nm	1,92	2,34	2,52	2,02	2,73	2,21	2,03	1,97	2,18

A sērijas paraugos, kas iegūti, mainot potenciāla robežvērtības no -200 līdz 0 mV, ir lielākā īpašību korelācija starp fizikālajām un fotoelektroķīmiskajām īpašībām atkarībā no galvanizācijas procesa parametriem. Pielietojot ciklisku vai pulsējošu impulsa potenciāla režīmu, kā arī mainot pulsējoša potenciāla frekvenci, samazinās hematīta kristālītu izmēri un ievērojami izmainās virsmas morfoloģija. Virsma pulsējoša potenciāla galvanizētām kārtiņām ir mezoporaina, ar poru izmēriem no 10 līdz 20nm. Tāpat pielietojot ciklisku vai pulsējošu impulsa potenciāla režīmu, kā arī mainot pulsējoša potenciāla frekvenci, palielinājās fotostrāva, negatīvā virzienā nobīdās hematīta plakanas zonas potenciāls, samazinās lādiņnesēju koncentrācija un pieaug barjeras slāņa biezums. Ja lādiņnesēju koncentrācija ir samazinājusies, tas liecina par skābekļa vakanču koncentrācijas samazināšanos un attiecīgi barjeras slāņa biezuma pieaugumu [75].

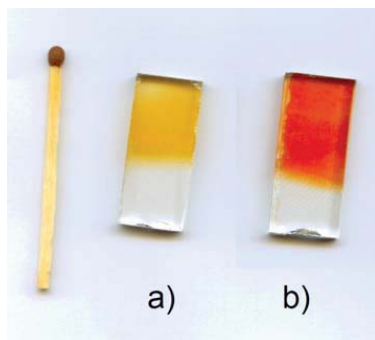
3.2.3. Anodiskā elektrogalvanizācijā sintezētas α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu īpašības

Anodiska α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu galvanizācija tika veikta 0,02M FeCl₂ ūdens šķīdumā konstanta potenciāla (1,2V) režīmā un vienpolāra taisnstūrveida sprieguma impulsa režīmā ar impulsa amplitūdu 1,2V un frekvencēm 0,25Hz, 1Hz un 10Hz. Pēc sintēzes kārtiņas tika izkarsētas gaisa atmosfērā 450 °C 1h. Konstanta potenciāla režīmu turpmāk tekstā aprakstīs ar DC (DC – Direct Current).

Salīdzinot ar katodisku galvanizāciju, kas tika aplūkota iepriekšējās nodaļās, un kurā Fe³⁺ šķīdība uz substrāta tika panākta ar H₂O₂ reducēšanos OH⁻ jonā un lokālu pH paaugstināšanu elektroda tuvumā, anodiskā galvanizācijā tiek mainīta dzelzs jona oksidācijas pakāpe galvanizācijas laikā, kur Fe²⁺ jons pie anoda atdod elektronu, kļūstot par Fe³⁺ un tālāk dēļ ierobežotas šķīdības izgulsnējas uz anoda virsmas dzelzs oksihidrāta formā.

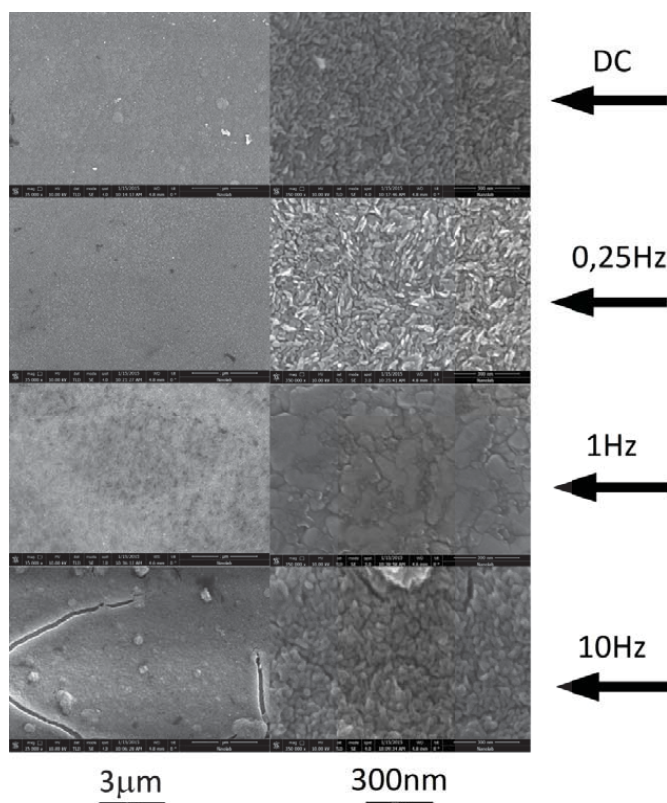
3.2.3.1. Anodiski galvanizētu α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu struktūra

Iegūto kārtiņu vizuālais izskats pēc DC galvanizācijas un apdedzināšanas 450°C attēlots 3.37.attēlā. Abas kārtiņas izceļas ar augstu caurspīdīgumu. Anodiskās galvanizācijas laikā ir zināms, ka šķīdumā esošie dzelzs joni pie anoda oksidējas mainot savu oksidācijas pakāpi no Fe²⁺ uz Fe³⁺. Trīsvertīgie dzelzs joni reaģējot ar ūdeni veido FeOOH nosēdumus uz anoda [89]. Pēc apdedzināšanas FeOOH mainās uz α -Fe₂O₃.



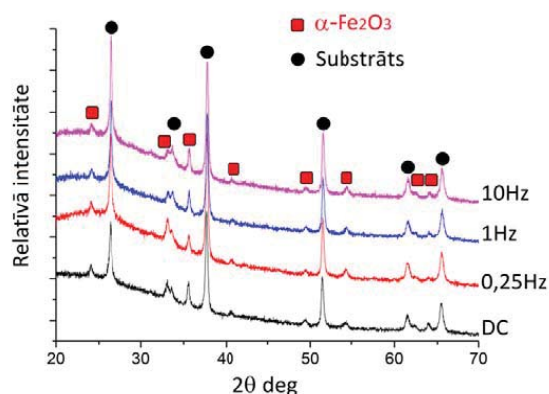
3.37. attēls. Ar anodisko galvanizāciju iegūtu plāno kārtiņu vizuālais izskats pirms (a) un pēc (b) apdedzināšanas.

Galvanizējot kārtiņas 10Hz frekvencē veidojas nenoturīga kārtiņa, kurai ar neapbruņotu aci redzamas plaisas tūlīt pēc sintēzes. Pietiekami augstas kvalitātes pārklājumu neizdevās iegūt arī, galvanizācijas procesu atkārtojot. Palielinot impulsa galvanizācijas frekvenci, samazinās kristālīta izmēri un veidojas homogēnāks pārklājums, pie kam, kā vienu no impulsa galvanizācijas frekvences palielināšanas ierobežojumiem uzskata pārklājuma saplaisāšanu dēļ palielinātiem pārklājuma iekšējiem spriegumiem [26, 56, 60].



3.38.attēls. Skenējošā elektrona mikroskopijas fotogrāfijas anodiski galvanizētām kārtiņām DC režīmā un impulsa režīmā.

SEM virsmas attēlos DC un impulsa režīmā sintezētām kārtiņām (3.38 attēls) pie mājākas izšķirtspējas var redzēt, ka kārtiņas, kas anodiski galvanizētas DC režīmā un impulsa režīmā 0,25Hz un 1Hz frekvencēs ir homogēni noklājušas visu pamatnes virsmu. 10Hz frekvencē galvanizēta kārtiņa satur plaisas, kas bija novērojamas ar neapbruņotu aci jau pēc kārtiņu sintēzes. Lielākas izšķirtspējas attēlos DC režīmā un impulsa režīmā 0,25Hz frekvencē galvanizētu kārtiņu virsma sastāv no ovālām daļiņām ar vidējo izmēru 16nm, starp kuriem pamanāmas labi izteiktas graudu robežvirsmas. Vietām graudi ir saķepuši kopā, veidojot lielākus daļiņu agregātus. 1Hz frekvencē sintezēta kārtiņas virsma noklāta ar dažāda lieluma graudiem. Lielākie graudi ir veidojušies, saķepot mazākiem un zaudējot graudu robežvirsmu. Graudu izmēri svārstās no 30nm līdz 150nm. 10Hz frekvencē sintezētas kārtiņas virsma lielākas izšķirtspējas attēlā atklāj līdzīgu graudu struktūru, kā DC un 0,25Hz frekvencē sintezētām kārtiņām.

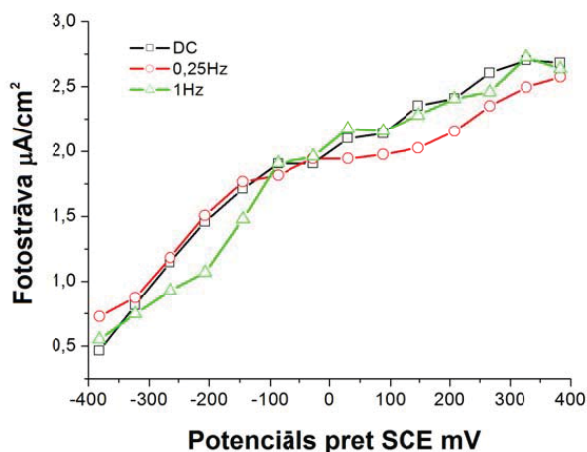


3.39.attēls. Anodiski galvanizētu hematīta kārtiņu rentgenstaru difrakcijas spektri

Rentgenstaru difrakcijas spektros anodiski galvanizētām kārtiņām DC un impulsa režīmā (3.39 attēls) bez pamatnes pīķiem neviena cita fāze nav detektēta, kā vien $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, liecinot par tīra hematīta fāzes klātbūtni iegūtajā materiālā. Pamanāmas pīķa amplitūdas izmaiņas, mainot DC režīmu uz impulsa galvanizācijas režīmu. Kristālīta izmēra aprēķinam izmantoja pīķi pie $2\theta=36^\circ$. DC režīmā galvanizētas kārtiņas un 0,25Hz, 1Hz un 10Hz frekvencē galvanizētu kārtiņu aprēķinātie vidējie kristālīta izmēri attiecīgi bija 57, 57, 63 un 59nm. Būtiska frekvences ietekme uz vidējo kristālīta izmēru anodiskā galvanizācijā netiek novērota.

3.3.3.2. Fotoelektrokīmiskās īpašības

Potenciostatiskā un sprieguma impulsa režīmā anodiski galvanizētu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plāno kārtiņu fotostrāvas attēlotas 3.40. attēlā. Pie 0V potenciāla, fotostrāvas vērtības visām kārtiņām ir aptuveni $2\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, un pie 400 mV virssprieguma sasniedz aptuveni $2,6\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Attēlā redzams, ka fotostrāvas būtiski neatšķiras kārtiņām, kas sintezētas DC režīmā un sprieguma impulsa režīmā un fotostrāvu vērtības ir līdzīgas tām vērtībām, kuras tika iegūtas katodiskā galvanizācijas ceļā sintezētām hematīta kārtiņām.

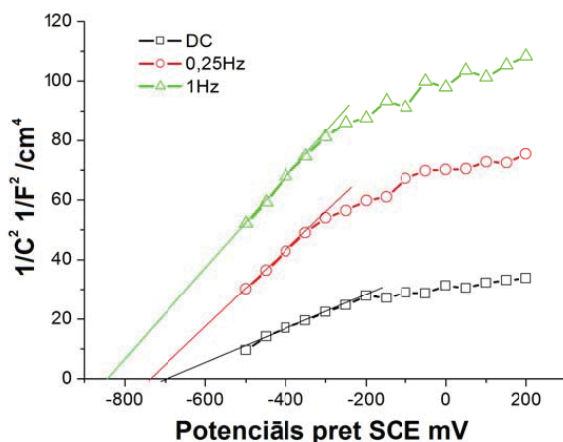


3.40. attēls. Anodiski galvanizētu α -Fe₂O₃ fotostrāvas.

3.2.3.3. Motta–Šotki analīze

Motta–Šotki līknes anodiski galvanizētām kārtiņām (3.41 attēls un 3.9 tabula) rāda, ka palielinot anodsprieguma impulsa frekvenci, plakanas zonas potenciāls nobīdās katodiskajā virzienā, bet lādiņnesēju koncentrācija samazinās un barjeras slāņa, kas izveidojies uz robežvirsmas elektrods – elektrolīts, biezums palielinās. Ir zināms, ka plakanas zonas potenciāla nobīde katodiskajā virzienā ir hematīta vadītspējas un valences zonas novietošanās absolūtajā potenciāla skalā izdevīgākā pozīcijā pret ūdens oksidēšanās-reducēšanās potenciālu vērtībām veicina ūdens sadalīšanās reakciju fotolīzē [70, 79, 80].

Lādiņnesēja koncentrācijas samazināšanās, palielinot sintēzes laikā sprieguma impulsa frekvenci, var būt ar negatīvu un pozitīvu ietekmi fotoaktivitātes ziņā. Negatīvā ietekme saistīta ar vadāmības pasliktināšanos pie samazinātas lādiņnesēja koncentrācijas, savukārt pozitīvā ietekme varētu būt saistīta ar biezāka barjeras slāņa izveidošanos pie samazinātas lādiņnesēja koncentrācijas. Jau iepriekš ir parādīts, ka palielināts barjeras slāņa biezums palielina ilgdzīvojošu fotoatdalītu lādiņu koncentrāciju, kas, savukārt, samazina rekombinācijas reakciju īpatsvaru un palielina fotoaktivitāti [70, 109-110]. Literatūrā par ilgdzīvojošiem lādiņiem hematīta fotoanodā tiek uzskatīti fotoierosināti elektronu – caurumu pāri, kuru dzīves laiks atdalītā stāvoklī ilgst ilgāk kā 1 ns [70].



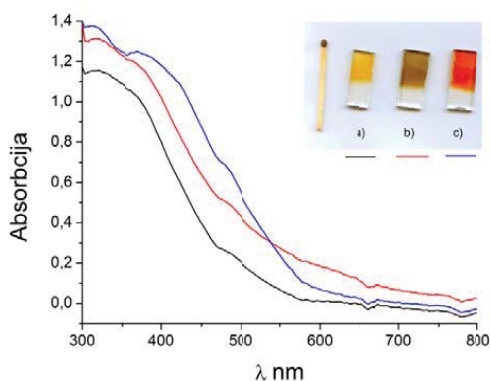
3.41. Motta – Šotki līknes anodiski galvanizētām α -Fe₂O₃ kārtiņām

3.9.tabula. Motta – Šotki rezultātu kopsavilkums anodiski galvanizētām α -Fe₂O₃ kārtiņām

Sintēzes apstākļi	E _{FB} mV pret SCE	N _D * 10 ²⁰ 1/cm ²	ω nm
DC	-700	20,92	1,96
0,25 Hz	-740	8,93	2,93
1Hz	-845	7,38	3,47

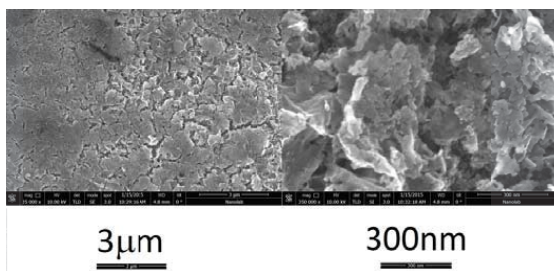
3.2.3.4. Reducēšanas ietekme uz anodiski galvanizētām α -Fe₂O₃ plāno kārtiņu īpašībām

Tūlīt pēc anodiskas kārtiņas galvanizāciju 0,02M FeCl₂ ūdens šķīdumā, kārtiņai, to neizņemot no šķīduma, tika pielikts negatīvs potenciāls (-1,2V) attiecībā pret platīna elektrodu, tādējādi kārtiņu reducējot. Zināms, ka negatīva potenciāla pievienošana var veicināt dzelzs oksihidrāta FeOOH reducēšanos un FeO veidošanos [102]. Dzelzs monoksīda veidošanās negatīva potenciāla pielikšanas rezultātā notiek pēc reakcijas $\text{FeOOH} + e \rightarrow \text{FeO} + \text{OH}^-$. 3.42.attēlā redzama ar anodiskās galvanizācijas metodi iegūta kārtiņa (a), tā pati kārtiņa pēc reducēšanas (b) un apdedzināšanas 450°C gaisa atmosfērā 1h (c). No fotogrāfijas redzams, ka ar anodisko galvanizāciju uznestā kārtiņa pēc negatīva potenciāla pielikšanas maina krāsu no dzeltenas uz melnu. Melnā krāsa tiešā veidā liecina par FeO veidošanos. Pēc karsēšanas kārtiņa kārta iegūst sarkanbrūnu nokrāsu, liecinot par α -Fe₂O₃ veidošanos.



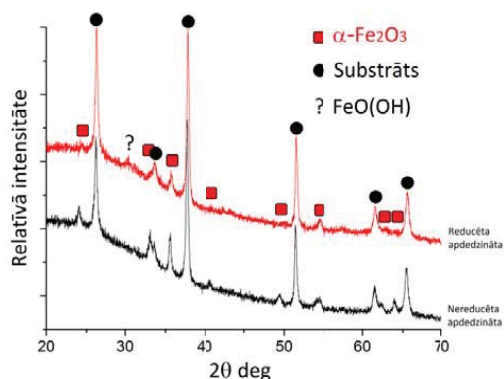
3.42.attēls. Kārtiņu absorbcijas spektri un vizuālais izskats a) – pēc anodiskas galvanizācijas; b) – pēc reducēšanas; c) – pēc apdedzināšanas 450°C gaisa atmosfērā 1h

SEM virsmas attēli reducētai apdedzinātai kārtiņai attēloti 3.43.attēlā. Mazākas izšķirtspējas attēlā redzams, ka virsmu veido homogēni apgabali, kas atdalīti ar dažāda izmēra plaisām. Lielākas izšķirtspējas attēlā redzams, ka kārtiņas nanostruktūra ir sarežģīta, kas satur dziļas plaisas, kuras malās izkārtojās dažādas formas daļiņas ar vidējo izmēru 25nm.



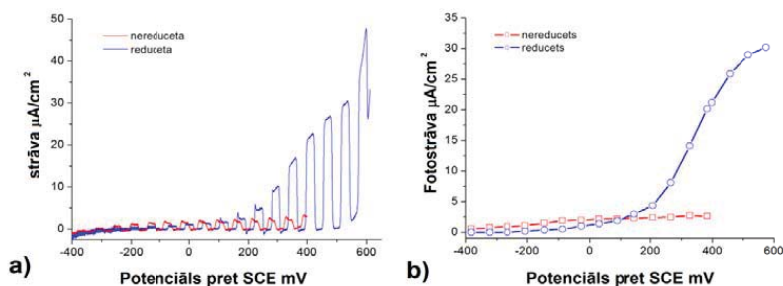
3.43.attēls. Anodiski galvanizētas reducētas un izkarsētas kārtiņas virsmas morfoloģija

XRD rezultāti reducētai izkarsētai kārtiņai attēloti 3.44.attēlā. Labākai salīdzināšanai attēlā pievienots arī nereducētas apdedzinātas kārtiņas rentgenstaru difrakcijas spektrs. Spektros pamanāmas būtiskas atšķirības starp abām kārtiņām. α -Fe₂O₃ raksturīgās pīķu amplitūdas reducētai kārtiņai ir samazinājušās. Parādījusies arī atsevišķa līnija, kas liecina par FeO(OH) klātbūtni. Vidējie kristālīta izmēri reducētai apdedzinātai kārtiņai, kas rēķināti pie $2\theta=36^\circ$, ir 41nm, kas ir aptuveni 20nm mazāks kā nereducētai apdedzinātai kārtiņai.



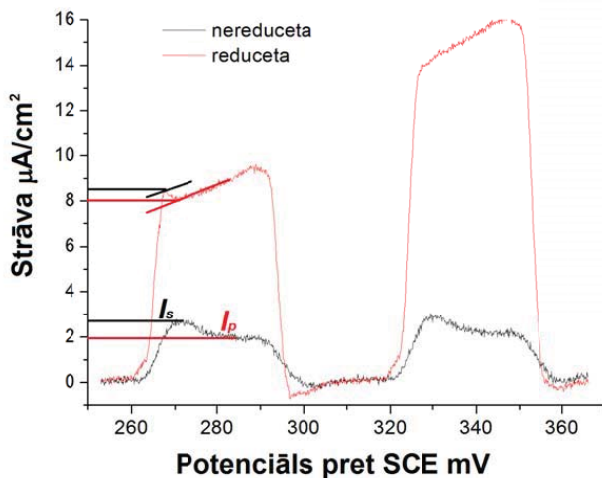
3.44.attēls. Rentgenstaru difrakcijas spektrs anodiski galvanizētai nereducētai izkarsētai un anodiski galvanizētai reducētai izkarsētai kārtiņai.

Fotostrāvas atkarībā no potenciāla reducētai apdedzinātai un nereducētai apdedzinātai kārtiņai (3.45 attēlā a) un b)) pieaug anodiskajā virzienā norādot uz n-tipa vadāmību.



3.45.attēls. a) – Voltampēru raksturlīkne pie modulētiem tumsas un gaismas intervāliem; b) – fotostrāvu vērtības atkarībā no potenciāla.

Negatīvo potenciālu reģionā lielāka fotostrāva ir nereducētai kārtiņai. Pamanāma fotostrāva reducētai kārtiņai parādās pie -175mV. Pozitīvo potenciālu reģionā pie 400mV reducēta kārtiņa uzrāda septiņas reizes lielāku fotostrāvu kā nereducēta kārtiņa.

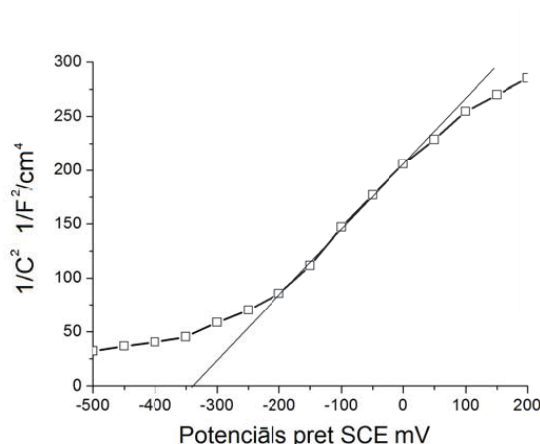


3.46.attēls. Rekombinācijas pakāpes novērtējums reducētai un nereducētai kārtiņai.

Lai izskaidrotu reducētas kārtiņas augsto fotoaktivitāti pie anodiskiem potenciāliem, 3.46.attēlā detalizēti ir aplūkota tumsas un gaismas intervālos ģenerētā fotostrāvas impulsa kinētika reducētai un nereducētai kārtiņai sprieguma intervālā no 260 līdz 360 mV. Nereducētai kārtiņai, tūlīt pēc gaismas ieslēgšanās, fotostrāva sasniedz sākuma vērtību un pēc tam dilst līdz iegūst piesātinājuma vērtību. Nereducētai kārtiņai pie mazāka potenciāla šī dilšana ir redzama, bet mazāka kā nereducētai, kamēr pie lielāka potenciāla izzūd pavisam.

Ir zināms, ka strāvas samazināšanās gaismas intervāla laikā ir saistīta ar fotoģenerēto lādiņu rekombināciju [96]. Tās pakāpi var novērtēt pēc attiecības starp strāvas piesātinājuma vērtību un sākuma vērtību, $r = (1 - I_p/I_s) \cdot 100\%$. Veicot aprēķinus iegūst, ka nereducētai kārtiņai rekombinācija pie 260 mV sastāda 30% kamēr reducētai 5% un pie 325mV impulsa nereducētai kārtiņai rekombinācijas reakciju īpatsvars saglabājas, kamēr reducētai kārtiņai rekombinācijas reakciju īpatsvars tuvinās 0%. Pēc strāvas impulsa kinētikas nosakot rekombinācijas pakāpi un rezultātā iegūstot 0%, nenozīmē kā materiālā vispār neeksistē rekombinācija. Šis novērtējums uzrāda reakcijas limitējošā soļa maiņu, proti, ja strāva gaismas intervālā dilst, tas nozīmē, ka rekombinācija nav noteicošais faktors, kas limitē fotoaktivitāti. Šajā gadījumā fotoreakcijas norisi drīzāk limitē lādiņnesēju ierobežotā pārnese fotoanodā. Savukārt, ja strāva gaismas intervālā nedilst, kā tas redzams reducētai kārtiņai 3.46.attēlā, tad limitējošais solis ir fundamentāla rekombinācija un nevis fotoatdalītu lādiņu transporta īpašības. Šādi spriežot var secināt, ka reducētā kārtiņā ir uzlabotas lādiņa

transporta īpašības, kas varētu būt par galveno iemeslu palielinātai fotostrāvai pozitīvo potenciālu reģionā.



3.47.attēls. Reducētas kārtiņas Motta – Šotki grafiks

To, kādēļ fotostrāva reducētai kārtiņai parādās pie pozitīvākiem potenciāliem, kā nereducētai, labi izskaidro Motta – Šotki līknes reducētai kārtiņai 3.47.attēlā. Tas parāda, ka plakanas zonas potenciāls reducētai kārtiņai ir -341mV pret SCE un tas ir nobīdīts par 359 mV pozitīvo potenciālu virzienā salīdzinot ar nereducētu kārtiņu, kas iegūta izmantojot anodisko galvanizāciju DC režīmā. Tātad, reducētai kārtiņai ir jāpieliek lielāka līdzsprieguma komponente, lai iniciētu fotoreakciju un tas apstiprina plakanas zonas potenciāla ietekmi fotoelektrodā. Lādiņnesēja koncentrācija $N_D = 1,82 \cdot 10^{20}$ un barjeras slāņa biezums pie 0V potenciāla ir 5nm.

3.2.4. Hematīta $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ leģēšana ar itrija joniem

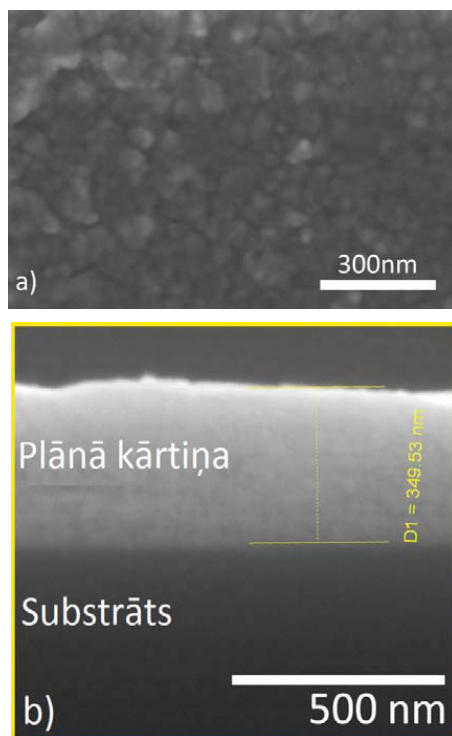
Itrijs (Y^{3+}) ir IIIB grupas elements ar valences konfigurāciju $4d^1 5s^2$ un oksidācijas pakāpi 3+ [108]. Itrijs jau izmantots lai uzlabotu ZnO un TiO_2 fotokatalizatoru un fotoanodu aktivitāti [147-148]. Tajā pat laikā nav pētīta Y^{3+} ietekme uz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ īpašībām. Literatūras apskatā jau redzējām, ka $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ īpašības modificētas veicot Fe^{3+} aizvietošanu ar daudz dažādiem aliovalentiem un izovalentiem katjoniem [95, 97, 104-106, 109-118, 120, 129-136, 138-141]. Darbā tiks veikta Fe^{3+} aizvietošana ar Y^{3+} un pētīta aizvietošanas ietekme uz fotoelektrokīmiskām īpašībām. Aizvietotu $\text{Y}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ iegūšanai izmantota izsmidzināšanas pirolīzes metode. Galvanizācijas metode aizvietošanai netika izmantota dēļ iespējami zemās

Y^{3+} izgulsnēšanās no elektrolīta kā arī apgrūtinātas koncentrācijas regulēšanas galvanizācijas procesā.

3.2.4.1. $Y_xFe_{2-x}O_3$ plāno kārtiņu izsmidzināšanas pirolīze un iegūto kārtiņu raksturojums

Par prekursoru izmantoja 0,1M $FeCl_3$ un 0,1M YCl_3 šķīdumu ūdenī un lai panāktu atbilstošu Y koncentrāciju, abi šķīdumi tika sajaukti atbilstošā tilpuma attiecībā. Pavisam tika sintezētas sekojoši sastāvi $Y_xFe_{2-x}O_3$: $x=0,05$, $x=0,1$, $x=0,15$ un $x=0,2$.

Pirms un pēc apdedzināšanas vizuāli visas kārtiņas bija sarkanbrūnā krāsā liecinot par hematīta fāzes veidošanos. Virsmas struktūra $Y_{0,1}Fe_{1,9}O_3$ plānajai kārtīnai attēlota SEM fotogrāfijā 3.48.attēlā. Uz virsmas raksturīgas atsevišķas granulas ar dažādiem izmēriem, kā arī šo granulu aglomerāti. Starp atsevišķiem paraugiem atšķirības nebija. Šķērsriezuma attēls parāda, ka kārtiņa ir homogēna bez porām un tās biezums novērtēts aptuveni 400nm.



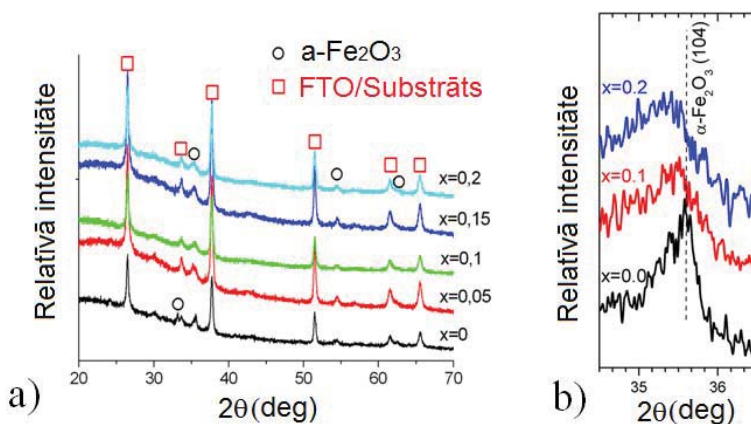
3.48.attēls. a) Skenējošās elektronu mikroskopijas attēls $Y_{0,1}Fe_{1,9}O_3$ plānajai kārtīnai; b) kārtiņas šķērsriezums.

3.2.4.2. Struktūras pētījumi

3.49. attēlā a) attēloti rentgenstaru difrakcijas spektri nemodificētai un ar Y leģētām hematīta kārtiņām. No šiem spektriem ir redzams, ka visi paraugi sastāv no hematīta fāzes (ICDD 86-0550). Citu kristalisko fāžu piemaisījumi, neskaitot FTO substrāta raksturīgos pīķus, novēroti netika. Netika novērota arī Y_2O_3 kristāliskajai fāzei raksturīgie maksimumi, kas varētu liecināt, ka Y^{3+} hematīta kristālrežģī ir aizvietojis Fe^{3+} . Jāņem gan vērā, ka Y_2O_3 piemaisījuma fāzes saturs varētu būt neliels, līdz ar ko neparādīties līdzās hematīta fāzei.

Palielinot Y koncentrāciju, intensīvākais pīķis, kas reprezentē hematītā plakni ar Millera indeksu (104) ($2\theta = 35,5$ grādi) nobīdās mazāku leņķu virzienā (3.49. attēls b)). Pīķu novirzīšanās augstāku vai zemāku leņķā vērtību virzienā novērota aizvietojot hematītu arī ar citiem elementiem [114, 115]. Elementārās šūnas saraušanās vai izplešanās leģējot hematītu ar citiem elementiem tiek saistīts ar dažādiem jonu rādiusiem. Ja piejaukuma jona rādiuss ir mazāks par Fe^{3+} jona rādiusu (69pm), tad tādi joni kā Al^{3+} (67,5), B^{3+} (41pm) samazinās elementārās šūnas tilpumu [114], kamēr tādi piejaukuma joni kā Fe^{2+} (75 pm), In^{3+} (94 pm) [115], Ti^{2+} (164 pm), Sc^{4+} (88.5 pm) [76] palielina šūnas tilpumu.

Y jona rādiuss (104pm) ir lielāks kā Fe^{3+} jona rādiuss (69pm) un atbilstoši sagaidāms, ka elementārās šūnas tilpums, ja tur dzelzs vietā sēž itrijs, palielināsies. Tas atspoguļojas kā rentgenstaru difrakcijas pīķa nobīde mazāku leņķu virzienā 3.49.attēla b).



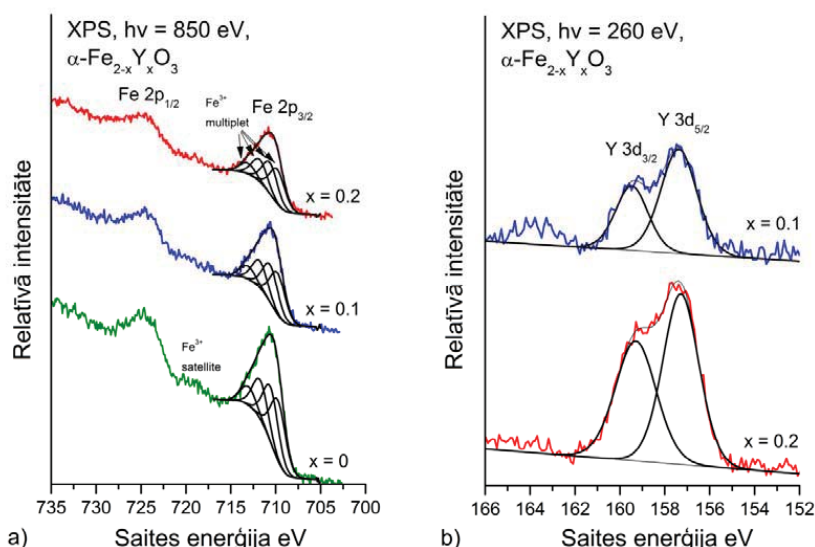
3.49.attēls. a) – rentgenstaru difrakcijas spektri $Y_xFe_{2-x}O_3$ plānajām kārtiņām; b) – detalizēta pīķa analīze, kurā parādīts, kā palielinoties Y koncentrācijai pīķis nobīdās mazo leņķu virzienā.

Izmantojot Brega-Šērera formulu no rentgenstaru difraktogrammas pīķa, kas reprezentē hematīta (104) plakni, tika aprēķināts kristālīta izmērs tīram un ar Y joniem leģētiem hematīta paraugiem. Tīra hematīta parauga izrēķinātais vidējais kristālīta izmērs bija 37nm. Paraugam $Y_{0,1}Fe_{1,9}O_3$ vidējais kristālīta izmērs tika noteikts 31nm un paraugam $Y_{0,2}Fe_{1,8}O_3$ vidējais kristālīta izmērs bija 24nm. Šie aprēķini parāda, ka palielinot Y koncentrāciju, samazinās kristālīta izmērs. Samazinoties kristālīta izmēram, palielinās graudu robežvirsmu koncentrācija materiāla tilpumā, kas sekmē lādiņa pārnesei uz robežvirsmas elektrods-elektrolīts un līdz ar to var palielināt fotostrāvu.

3.2.4.3. Rentgenstaru fotoelektronspektroskopijas pētījumi

Rentgenstaru fotoelektronspektroskopija (XPS) tika veikta ar mērķi noteikt vai Y^{3+} hematīta struktūrā ir aizvietojis Fe^{3+} vai arī veido atsevišķu kristalisko Fe_2O_3 fāzi. $Fe2p$ fotoelektronu spektrs attēlots 3.50. attēlā a). Spektrā redzami pīķi rodas no zonas $2p^{3/2}$ (710,8 eV) un $2p^{1/2}$ (724,7 eV) spinorbitālās dalīšanās. Vājš lādiņa pārnese satelīts (719,2 – 719,4 eV) attiecas uz Fe^{3+} jonu materiāla struktūrā. No XPS analīzes izriet, ka dzelzs plānajā kārtiņā ir Fe^{3+} oksidācijas pakāpē. Līdzās Fe_2O_3 , kārtiņā novēroja arī $Fe(OH)_3$ un $FeO(OH)_2$ savienojumus, kas spektrā parādījās pie 531,3 eV. No spektriem var spriest, ka Y neveicina Fe^{3+} reducēšanos un Fe^{2+} veidošanos.

3.50.attēlā b) attēlots Y 3d fotoelektronu spektrs. Y 3d zona dēļ spinorbitālās dalīšanās satur divas komponentes: $3d^{5/2}$ (157,3 eV) un $3d^{3/2}$ (159,4 eV). Y $3d^{5/2}$ ķīmiskā nobīde no 156 eV līdz 157,3eV liecina, ka tas paraugā atrodas 3+ oksidācijas pakāpē un nevis metāliskā formā [149]. Tāpat Y_2O_3 savienojumā Y $3d^{5/2}$ fotoelektrona pīķis atrodas pie 156,8 eV [150]. Ar Y leģētās hematīta kārtiņās šī nobīde ir novērota lielāka, kas nozīmē, ka Y^{3+} hematītā ir aizvietojis Fe^{3+} . Izslēdzama arī citu savienojumu veidošanās. No literatūras ir zināms, ka itrija ortoferītā ($YFeO$) Y $3d^{5/2}$ pīķis spektrā pozicionējas pie 157,5 eV [151]. Iepriekš ir arī ticis demonstrēts, ka karbonāti un hidroksilkarbonātu savienojumi rada pozitīvu Y saites enerģijas nobīdi [150]. Tomēr karbonātu un hidroksilkarbonātu savienojumos Y $3d^{5/2}$ pīķi atrodas pie 158,6 eV.



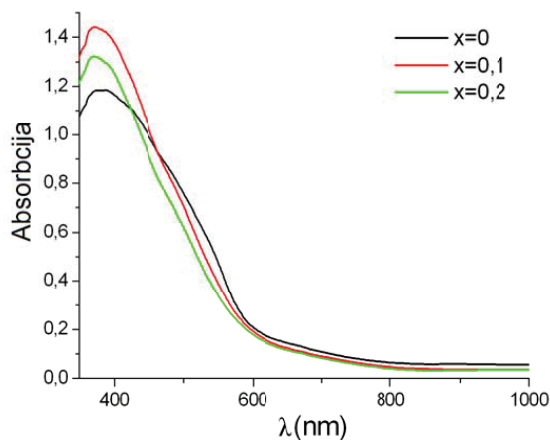
3.50.attēls. Fotoelektronu spektrs Fe2p a) un Y3d b) zonām tīram un ar Y leģētiem hematīta paraugiem.

Lai noteiktu relatīvo Y koncentrāciju uz parauga virsmas, tika lietota Fe2p un Y 3d pīķu laukuma attiecība. Pirms pīķu laukuma aprēķināšanas tika noņemts spektrālais fons ar programmatūras CasaXPS palīdzību. Paraugam $\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_3$ laukumu attiecība bija 6,6, bet paraugam $\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_3$ tā bija 3,1. Tas liecina par Y koncentrācijas palielināšanos uz parauga virsmas slānī palielinot tā koncentrāciju paraugā.

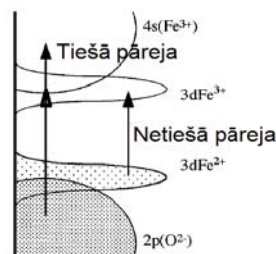
3.2.4.4. $\text{Y}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ optiskās īpašības

Optiskie absorbcijas spektri tīrai un Y leģētām hematīta kārtiņām tika mērīti ar UV-VIS spektrofotometru. Par referenci izmantoja nepārklātu FTO/Stikls substrātu. 3.51.attēlā a) redzami paraugu $\text{Y}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x=0; 0,1$ un $0,2$) absorbcijas spektri. Kā jau bija sagaidāms, paraugi intensīvi absorbē gaismu plašā redzamās gaismas intervālā sākot ar 600nm un iesniedzas ultravioletajā daļā.

Ir zināms, ka hematīta materiālā absorbcija var norisināties netiešas un tiešas pārejas rezultātā. Netiešā pāreja norisinās starp Fe 3d-d līmeņiem, kuri sadalījušies liganta laukā. Tiešā pāreja notiek starp O 2p un Fe 3d līmeņiem [77]. Shematiski tas attēlots 3.52.attēlā.



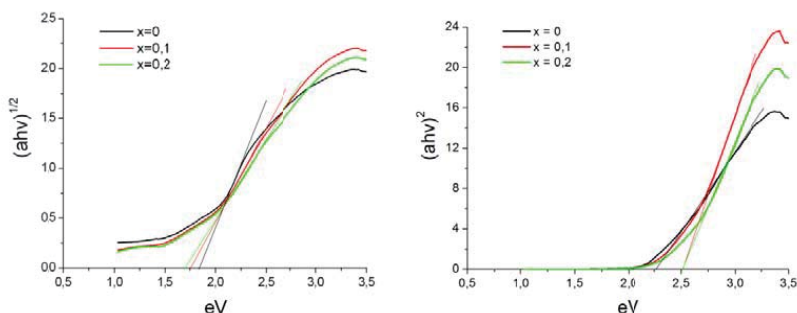
3.51.attēls. Optiskie absorbcijas spektri $Y_xFe_{2-x}O_3$ paraugiem



3.52.attēls. Elektronu pāreju skaidrojums hematīta materiālā.

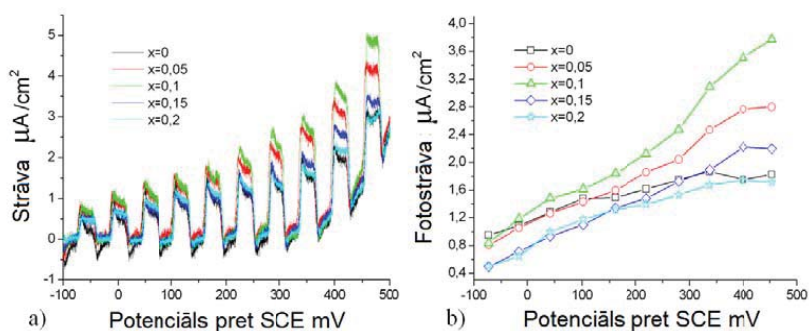
Netiešās pārejas aizliegtās zonas platums nodemonstrēts 3.53.attēlā a), kur regresijas taisne ekstrapolēta līdz krustpunktam ar abscisas asi. Netiešās aizliegtās zonas platums šij pārejai tīrā hematītā ir 1,84eV un paraugiem $Y_{0.1}Fe_{1.9}O_3$ un $Y_{0.2}Fe_{1.8}O_3$ attiecīgi 1,75eV un 1,7eV. Rezultāti liecina, ka palielinot Y koncentrāciju, netiešās pārejas aizliegtās zonas platums nedaudz samazinās. Samazinājums varētu būt saistīts ar elementārās šūnas tilpuma palielināšanos, kā tas tika noskaidrots rentgenstaru difrakcijas spektru analīzē.

3.53.attēlā b) nodemonstrēta tiešās pārejas aizliegtās zonas aprēķins. Tīram paraugam šis zonas platums ir aptuveni 2,26eV un attiecīgi paraugiem $Y_{0.1}Fe_{1.9}O_3$ un $Y_{0.2}Fe_{1.8}O_3$ ir 2,51eV.



3.53.attēls a) – Netiešas pārejas aizliegtās zonas platuma aprēķins $Y_xFe_{2-x}O_3$ paraugiem; b) – Tiešas pārejas aizliegtās zonas platuma aprēķins $Y_xFe_{2-x}O_3$ paraugiem.

3.2.4.5. Fotoelektrokīmiskie mērījumi

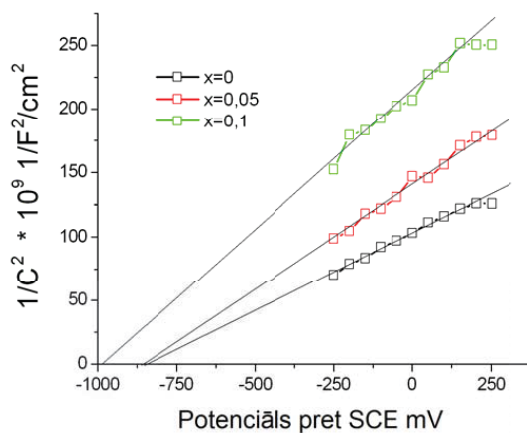


3.54.attēls. a) – Voltampēru raksturlīkne modulētas gaismas tumsas režīmā $Y_xFe_{2-x}O_3$ paraugiem; b) – fotostrāvas, iegūtas no starpības starp tumsas un gaismas intervāliem $Y_xFe_{2-x}O_3$ paraugiem.

Voltampēru raksturlīkne modulētas gaismas un tumsas režīmā tīram un ar Y leģētiem paraugiem attēlotas 3.54.attēlā a). Visiem paraugiem gaismas intervālā strāva pieaug anodiskā virzienā liecinot, ka fotoelektrods ir n-tipa pusvadītājs. 3.54.attēlā b) attēlotas fotostrāvu vērtības. Abos attēla variantos redzams, ka palielinot Y koncentrāciju līdz $Y_{0.1}Fe_{1.9}O_3$, fotostrāva pieaug un turpinot palielināt, tā samazinās. Tas nozīmē, ka līdz optimālai Y koncentrācijai, kas ir 5at% (Y/Fe+Y), Y^{3+} aizstājot Fe^{3+} jona vietu, fotoaktivitāte tiek palielināta, bet turpinot palielināt rodas pretējs efekts. Tas varētu būt saistīts ar defektu koncentrācijas palielināšanos, virs noteiktas normas, defektam izraisot fotoģenerētu lādiņu izkliedi un tam sekojošu rekombināciju [106].

3.4.6. Motta–Šotki analīze

Lai labāk saprastu lādiņa pārnēsi, kā arī noskaidrotu plakanas zonas potenciālu, lādiņnesēju koncentrāciju un barjeras slāņa biezumu, tīram un ar Y legētiem hematīta paraugiem tika veikta Motta – Šotki analīze. Grafiki $x=0$; 0,05 un 0,1 ($Y_xFe_{2-x}O_3$) paraugiem attēloti 3.55 attēlā. Grafiki pētāmajā potenciāla intervālā un ekstrapolējot regresijas taisni līdz abscisa asij, noskaidrojas, ka palielinot Y koncentrāciju, plakanas zonas potenciāls nobīdās katodisko potenciālu virzienā no -814 mV tīrā paraugā līdz -1171 mV $x=0,2$ paraugam. Tas nozīmē, ka pusvadītāja fotoelektrodā, valences un vadītspējas zonas novietojas izdevīgākā pozīcijā pret ūdens oksidēšanās – reducēšanās potenciāliem.



3.55.attēls. Motta – Šotki grafiki paraugiem $Y_xFe_{2-x}O_3$.

Turpinot analīzi, 3.10.tabulā ir apkopoti rezultāti par lādiņnesēju koncentrāciju N_D un barjeras slāņa biezumu ϕ . Rezultātos noskaidrojas, ka palielinot Y koncentrāciju, samazinās lādiņnesēju koncentrācija un palielinās barjeras slāņa biezums. Lādiņnesēju koncentrācija ir atkarīga no skābekļa vakanču koncentrācijas hematīta materiālā un līdz ar to arī Fe^{2+} koncentrācijas. Barjeras slāņa biezuma palielināšanās ir tieši saistīta ar lādiņnesēju koncentrācijas samazināšanos un arī ar plakanas zonas potenciāla nobīdi katodiskajā virzienā. Plakanzonas potenciāla nobīde nobīda izdevīgākā pozīcijā valences un vadītspējas zonas pret ūdens oksidēšanās reducēšanās potenciālu, kas nemainīgi paliek pie savas vērtības.

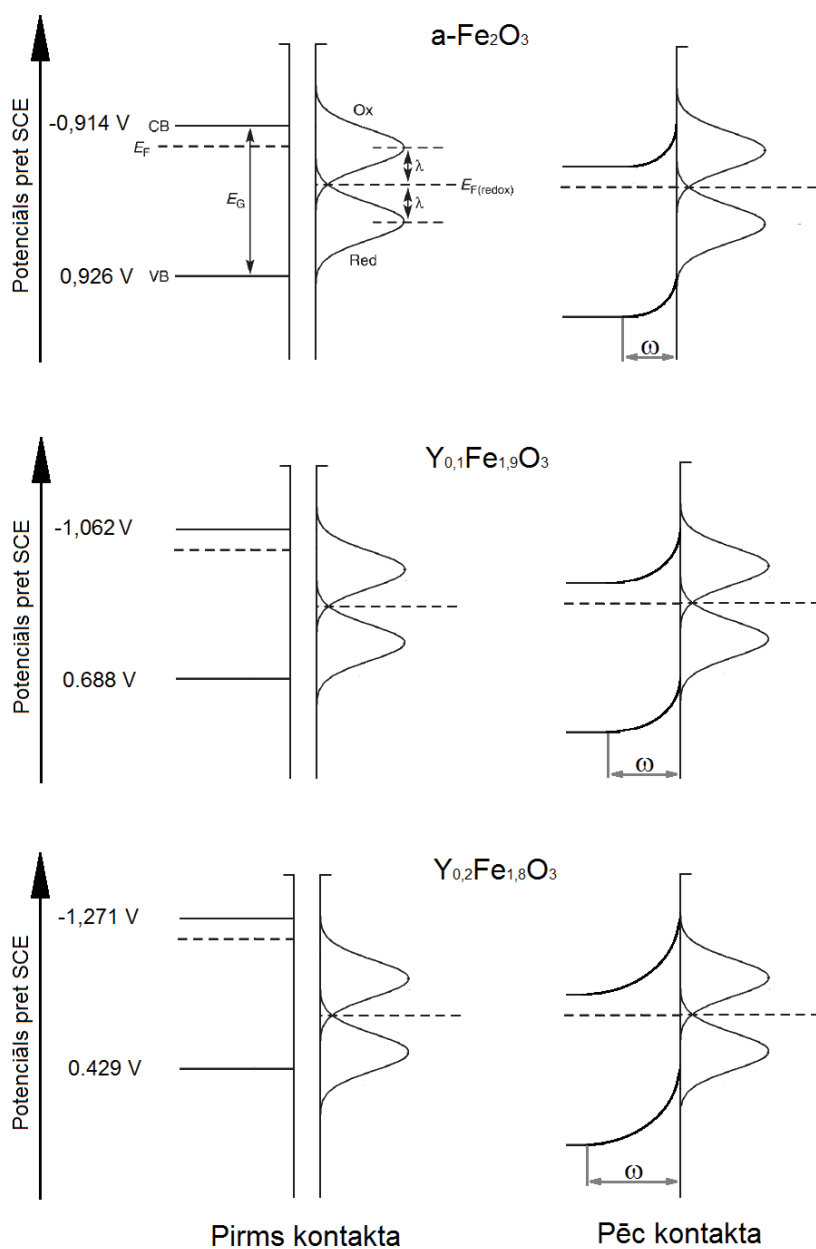
3.10.tabula. Motta – Šotki analīzes rezultātu kopsavilkums tīri un ar Y leģētām hematīta kārtiņām.

$Y_xFe_{2-x}O_3$	E_{FB} vs SCE [mV]	$N_d * 10^{20}$ [1/cm ³]	ω [Å]
x=0	-814	9.69	11
x=0.05	-833	6.67	16
x=0.1	-962	5.71	23
x=0.15	-1061	2.70	58
x=0.2	-1171	2.06	78

3.2.4.7. Enerģētisko zonu novietojuma modelis absolūtajā potenciālu skalā tīram un ar Y leģētiem hematīta paraugiem

Tuvināti pusvadītāja enerģētisko zonu novietojumu potenciāla skalā var modelēt balstoties uz Motta–Šotki analīzi [73]. Šāda modeļa piemērs ir attēlots 3.56.attēlā trim paraugiem: tīram hematītam, un ar Y leģētiem paraugiem $Y_{0,1}Fe_{1,9}O_3$ un $Y_{0,2}Fe_{1,8}O_3$.

Pusvadītāja enerģētiskās zonas šādā modeli raksturo vadītspējas zonas apakšējā mala CB, valences zonas augšējā mala VB, aizliegtās zonas platums E_G un Fermi līmenis, kurā varbūtība atrasties elektronam ir 0,5. Enerģijas līmeņus red-ox sistēmā raksturo ar elektrolīta šķīdumā esošo reducējošo daļu, kas ir elektronu donors un ar oksidējošo daļu, kas ir elektronu akceptors. Piemēram, 1M NaOH šķīdums ūdenī saturēs reducējošo daļu OH^- jona veidā un oksidējošā daļa reakcijas laikā būs H^+ jons. Enerģija šķīduma līmenī ir atkarīga no tā, vai tas ir ar elektronu okupēts (reducējošā daļa) vai elektrona vakants (oksidējošā daļa). Enerģijas izmaiņa no stāvokļa, kad elektrons ir brīvs līdz stāvoklim, kad tas tiek okupēts sauc par reorganizācijas enerģiju λ . Tā kā šķīdumā notiek nepārtraukta stāvokļu mijiedarbība ar šķīdinātāja molekulām, tad labāk enerģijas stāvokļa līmeņus aprakstīt kā normālsadalījumu. Analogiski pusvadītāja Fermi līmenim, elektrolītā var ieviest tādu pašu līmeni, kas parāda, ka šajā enerģētiskajā pozīcijā varbūtība reducējošai vai oksidējošai daļai būt okupētai vai vakantai ir 0,5 [79]. Kontaktā ar elektrolītu un pusvadītāja elektrodu, Fermi līmeņi izlīdzinās izliecot zonu un radot barjeras slāni ar biezumu ω .



3.56.attēls. Zonu novietojuma modelis potenciālu skalā pret SCE.

Ir zināms, ka hematīta materiālā, 1M NaOH šķīdumā, Fermī līmenis atrodas 0,1V zem vadītspējas zonas apakšējās malas [70, 73]. Plakanas zonas potenciāls tuvināti raksturo Fermī

līmeni potenciālu skalā [73], tādēļ, zinot plakanas zonas potenciālu un aizliegtās zonas platumu, iespējams atrast vadītspējas un valences zonas novietojumu potenciāla skalā.

3.56.attēlā enerģētiskās zonas potenciālu skalā modelētas trim paraugiem: tīram hematītam, $Y_{0,1}Fe_{1,9}O_3$ un $Y_{0,2}Fe_{1,8}O_3$. Katram paraugam ir modelēts zonu stāvoklis pirms kontakta ar elektrolītu un zonu stāvoklis pēc kontakta līdzsvara apstākļos. Uzskatāmi redzams, ka barjeras slāņa biezums pieaug nobīdoties Fermī līmenim pusvadītājā lielāku enerģiju virzienā.

Visā visumā veicot ar Y leģētu hematītu fotoanodu izpēti atklāts, ka Y^{3+} iebūvējas hematīta struktūrā aizstājot Fe^{3+} jonu un Y^{3+} klātbūtne palielina elementārās šūnas tilpumu, kas skaidrojams ar Y^{3+} jona lielāku rādiusu salīdzinot ar Fe^{3+} . Pie optimālās Y koncentrācijas ($Y_{0,1}Fe_{1,9}O_3$) fotostrāvas vērtība ir divas reizes lielāka kā tīrā hematītā. Fotostrāvas pieaugums notiek dēļ leģēta hematīta fotoanoda plakanas zonas potenciāla nobīdes katodisko potenciālu virzienā, kas nostāda valences un vadītspējas zonas enerģētiskajā skalā izdevīgākā pozīcijā pret ūdens oksidēšanās – reducēšanās potenciāla. Papildus samazināta lādiņnesēja koncentrācijas rezultātā tiek palielināts barjeras slāņa biezums, kas fotoreakcijas laikā palielina ilgdzīvojošu fotoierosinātu lādiņu koncentrāciju. Ilgdzīvojošu fotoierosinātu lādiņu koncentrācija ir svarīgs kritērijs, lai samazinātu rekombinācijas reakcijas īpatsvaru un palielinātu fotoanoda ģenerēto fotostrāvu.

4. Vispārīgie secinājumi

1. Ūdens elektrolīze ar induktīviem sprieguma impulsiem:

- 1.1. Induktīvs sprieguma impulss uz ūdens elektrolīzes šūnas sadalās divās būtiski atšķirīgās daļās: ātra uzlāde sākumā (pirmajā mikrosekundē) un lēna izlāde (gara un lēzena izlādes aste);
- 1.2. Ātrā uzlāde saistīta ar elektrolīzes šūnas ģeometriskās kapacitātes radītā kondensatora (mazākā šūnas ekvivalentajā shēmā) uzlādi, kamēr garā izlādes aste atspoguļo ģeometriskajā kapacitātē uzkrātā lādiņa pārneši uz elektrisko dubultslāni un izlādi lādiņa pārnešes reakcijās uz robežvirsmas elektrolīts/metāls;
- 1.3. Sprieguma vērtība ātrās uzlādes beigās palielinās, samazinot attālumu starp elektrodiem, liecinot par limitēta enerģijas kvantuma impulsā;
- 1.4. Induktīva sprieguma un strāvas impulsa kinētika ūdenī un vājā elektrolītā neatšķiras uz volframa un platīna elektrodiem, kuri ir būtiski atšķirīgi no ūdeņraža izdalīšanās reakcijas viedokļa;

- 1.5. Ar mikroelektrodu sensoriem noteikts, ka ūdeņraža koncentrācija platīna elektroda tuvumā induktīva sprieguma impulsa elektrolīzes laikā sākumā aug lēnāk kā uz volframa elektroda; šī atšķirība samazinās, palielinoties elektrolīta vadītspējai. Atšķirība tiek skaidrota ar adsorbēta ūdeņraža slāņa veidošanos uz platīna elektroda elektrolīzes procesa sākumā;
- 1.6. Izveidota empīriskā metode induktīva sprieguma impulsa elektrolīzes un līdzsprieguma elektrolīzes procesu salīdzināšanai, izmantojot voltampēru raksturlielnes.

2. Ūdens fotolīzes elektroda iegūšanas metožu izstrāde un iegūtā elektroda plānās kārtiņas īpašību izpēte:

- 2.1. Ar izsmidzināšanas pirolīzi iegūst jauktu sastāva (hematīts + magnetīts) vāji strukturētas (morfoloģija pārslu veidā) plānas kārtiņas ar vidēju fotoaktivitāti;
- 2.2. Ar katodisku galvanizāciju lineāri ciklojoša potenciāla režīmā iegūst augstas tīrības nanostrukturētu (morfoloģija granulu veidā) hematīta $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plāno kārtiņu, kurai raksturīga trīs reizes lielāka fotostrāva kā izsmidzināšanas pirolīzē iegūtām; katodiski galvanizēta fotoelektroda priekšrocība ir fāžu tīrība un izteikta virsmas nanostrukturā;
- 2.3. Ar katodisku galvanizāciju sprieguma impulsa režīmā iegūst augstas tīrības nanostrukturētas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plānās kārtiņas, kurām fotostrāva ir lielāka kā kārtiņām, kuras iegūtas lineāri ciklojoša potenciāla režīmā; pie kam palielinot galvanizācijas sprieguma impulsa frekvenci, palielinās fotostrāva.
- 2.4. Ar taisnstūrveida katodisku sprieguma impulsu, kas mainās no 0mV līdz -200mV, galvanizētu hematīta kārtiņu vidējais kristālīta izmērs samazinās un virsmas mikrostrukturā kļūst homogēnāka, palielinoties frekvencei;
- 2.5. Anodiskas galvanizācijas procesā sintezētām hematīta kārtiņām, palielinot anodsprieguma impulsa frekvenci, plakanas zonas potenciāls nobīdās katodiskajā virzienā, kas atvieglo ūdens oks-red reakciju norisi gaismas ietekmē, bet lādiņnesēju koncentrācija samazinās un barjeras slāņa, kas izveidojies uz robežvirsmas elektrods – elektrolīts, biezums palielinās;
- 2.6. Atrasts, ka pēc anodiskas galvanizācijas procesa pievadot tanī pašā šķīdumā negatīvu potenciālu galvanizētai kārtiņai, FeOOH reducējas par FeO un tas pēc karsēšanas 450°C gaisa atmosfērā 1h transformējas tīra hematīta fāzē; tādējādi iegūtai kārtiņai ir septiņas reizes lielāka fotostrāva kā tipiskai anodiski galvanizētai;
- 2.7. Nosakot plakanas zonas potenciālu atkarībā no kārtiņas biezuma, atrasts, ka plānākām kārtiņām plakanas zonas potenciāls ir vairāk nobīdīts negatīvo potenciālu virzienā, kā arī, plānākām kārtiņām ir lielāka lādiņnesēju koncentrācija.

- 2.8. Ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi sintezētas ar itriju leģētas dzelzs oksīda plānās kārtiņas, kuru XRD spektrā ir tikai hematīta fāzes, pie kam, palielinot itrija koncentrāciju, hematīta elementārās šūnas tilpums palielinās, un vidējais kristālītu izmērs samazinās;
- 2.9. Y^{3+} hematīta struktūrā aizstāj Fe^{3+} jona vietu oktaedrā, samazinot skābekļa vakanču koncentrāciju, kā rezultātā samazinās tumas lādiņnesēju koncentrācija materiālā un palielinās barjeras slāņa biezums, nobīdās plakanas zonas potenciāls katodiskajā virzienā un efektīvāk atdalās fotoierosināti elektronu – caurumu pāri. Palielinot vēl Y koncentrāciju, tie sāk darboties kā rekombinācijas centri, samazinot fotoaktivitāti;
- 2.10. Fotostrāvai ar itriju leģētā hematīta kārtiņā ir maksimālā vērtība pie koncentrācijas $Y_{0,1}Fe_{1,9}O_3$, kas vairāk kā divas reizes pārsniedza tīra hematīta fotostrāvu. Palielinot vēl itrija koncentrāciju, fotoaktivitāte samazinās.

5. Aizstāvāmās tēzes

1. Hematīta ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foto-elektrolīzes foto-anoda īpatnējo virsmu un porainību iespējams uzlabot, pirms galīgās izkarsēšanas sākotnējo dzelzs oksī-hidroksīda ($FeOOH$) plāno kārtiņu papildus katodiski polarizējot prekursora šķīdumā, jo norisinās kārtiņas reducēšanās reakcija līdz produktiem, kurus kristalizējot, veidojas tīra hematīta fāze ar vēlamu morfologiju.
2. Itrijs piejaukums hematīta ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fotoanoda plānajā kārtiņā līdz noteiktai koncentrācijai palielina kārtiņas fotoaktivitāti hematīta plakanas zonas potenciāla katodiskas nobīdes dēļ, Y^{3+} jonam stājoties Fe^{3+} jona vietā.
3. Izmantojot laikā īsus sprieguma impulsus, kas pielikti ūdens elektrolīzes šūnai vājos elektrolītos, vispirms notiek elektrolīzes šūnas ūdens kondensatora uzlāde, kas starp-impulsu laikā pāriet elektriskā dubultslāņa uzlādē un lādiņa pārneses reakcijas procesā.

Autora publikāciju saraksts

Raksti recenzētos izdevumos

1. M. Vanags, J. Kleperis, G. Bajars, A. Lusiš, Water electrolysis using electrodes with modified surface/volume **(2007) Journal of Physics: Conference Series** 93 (2007) 012025. DOCUMENT TYPE: Conference paper; SOURCE: Scopus
2. Martins Vanags, Janis Kleperis and Gunars Bajars,Electrolyses model development for metal/electrolyte interface: Testing with microrespiration sensors **(2011) International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 36, Issue 1, January 2011, Pages 1316-1320. DOCUMENT TYPE: Conference paper; SOURCE: Scopus
3. M. Vanags, J. Kleperis and G. Bajars. Separation of Charging and Charge Transition Currents with Inductive Voltage Pulses **(2011) Latvian Journal of Physics and Technical Sciences**, Volume 48, Number 3 / 2011, p. 34-40. DOCUMENT TYPE: Article; SOURCE: Scopus
4. Aizpuriētis, P., Vanags, M., Kleperis, J., Bajars, G. Ni-al protective coating of steel electrodes in dc electrolysis for hydrogen production **(2013) Latvian Journal of Physics and Technical Sciences**, 50 (2), pp. 53-59. DOCUMENT TYPE: Article; SOURCE: Scopus
5. Liepina, I., Bajars, G., Lusiš, A., Mezinskis, G., Vanags, M. Preparation and characterization of nanostructured Fe-TiO₂ thin films produced by electrophoretic deposition **(2013) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 49 (1), art. no. 012060, DOCUMENT TYPE: Conference Paper; SOURCE: Scopus
6. Vanags, M., Kleperis, J., Bajars, G., Nemcevs, V. Electrodeposition of Nanoporous Nickel Layers Using Inductive Voltage Pulses. **(2013) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 49 (1), art. no. 012008, . DOCUMENT TYPE: Conference Paper; SOURCE: Scopus
7. Andris Šutka, Martins Millers, Nicola Döbelin, Rainer Pärna, Martins Vanags, Mihael Maiorov, Janis Kleperis, Tanel Käämbre, Urmas Joost, Ergo Nõmmiste, Vambola Kisand and Maris Knite. Photocatalytic activity of anatase–nickel ferrite heterostructures **(2015) Physica status solidi (a)**, 20 Jan 2015; DOI: 10.1002/pssa.201431681
8. Martins Vanags, Andris Šutka, Janis Kleperis, Arturs Medvids, Pavels Onufrijevs, Janis Klavins, Rainer Pärna, Vambola Kisand. Yttrium Doped Hematite Nano-Grain Thin Films as Anode Material for Solar Water Splitting **(2015) Thin Solid Films**, Iesniegts publicēšanai

9. Martins Vanags, Andris Šutka, Janis Kleperis, Peteris Shipkovs. Comparison of the Electrochemical Properties of Hematite Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis and Electrodeposition **(2015) International Ceramics**, 13 Jan 2015;
DOI:10.1016/j.ceramint.2015.03.272
10. Andris Šutka, Martins Millers, Martins Vanags, Urmas Joost, Mihael Maiorov, Vambola Kisand, Rainer Pärna, Inna Juhneva. Comparison of photocatalytic activity for different co-precipitated spinel ferrites **(2015) Research on Chemical Intermediates**, 4 March 2015; DOI: 10.1007/s11164-015-1969-6

Raksti citos izdevumos

1. Ķīsis G., Zeps M., Vanags M. Parameters of an efficient electrolysis cell **(2009) Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. Riga, 2009, N3. 6 p.** Nav Scopus
2. Martins Vanags, Peteris Shipkovs, Janis Kleperis, Gunars Bajars, Andrejs Lusiš. Water Electrolyses – Unconventional Aspects **(2009) In Book: “Selected Articles Of Hydrogen Phenomena** “As the Memory of IHEC 2007 on the Occasion of UHK 2009” Editors: T. Nejat Vezgöroğlu, M. Oktay Alniak, Ğenay Yalçın; 1.Basım: Ekim 2009, ISBN: 978-605-5936-23-5, p. 39-45.
4. Vanags M., Aizpurietis P., Bajars G., Kleperis J., Klavins J. Water electrolysis with DC pulses and plasma discharge **(2012) International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAE, No 9 (113) 2012**, pp.21-27 (nav SCOPUS)
5. Vanags M., Kleperis J. and Bajars G. **(2012) Water Electrolysis with Inductive Voltage Pulses. Chapter 2 in Book: Electrolysis, Editors Janis Kleperis and Vladimir Linkov, InTech (2012)**, pp.19-44, doi.org/10.5772/52453

Patenti

1. M. Vanags, V.Ļemcevs, J.Kleperis, Ar ūdeni darbināma siltuma un elektrības apgādes sistēma. Latvijas patents LV 13710, 2007.g. Publicēts: “Patenti un Preču Zīmes”, 5/2008.g., lpp.679.
2. P. Liopa, M. Vanags. Jonu ģenerators iekšdedzes dzinēju un apkures katlu darbības efektivitātes uzlabošanai. Latvijas Patents LV 14416 B; publ. 2012 (pieteikums: Nr. P-10-49, 23.03.2010.)

Tēzes konferencēs

2014.g.

13th International Conference on Global Research and Education, 10-12 September, 2014, Riga, Latvia

1. iAY58 M. Vanags, A. Šutka „Comparison of hematite thin film photo-electrochemical properties prepared by spray pyrolyses and electrodeposition methods”

12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity; 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies, Riga, October 2, 2014

2. F-141 M. Vanags, A. Šutka, P. Onufrijevs, J. Kleperis, „Yttrium Doped Hematite Nanograin Thin Films as Anode Material for Solar Water Splitting” abstract

The 30th Scientific Conference of Institute of Solid State Physics, University of Latvia, February 19 – 21, 2014, Riga (Latvia)

3. S-6 M. Vanags, A. Šutka “ Elektroķīmiskās un gāzu analīzes metodes gaismas jutības īpašību pētīšanai fotokatalītiskiem materiāliem”

4. S-7 M. Vanags, A. Šutka “Tīra un modificēta hematīta Fe₂O₃ plānu kārtiņu fotoelektroķīmisko īpašību pētījumi”

5. S-8 M. Vanags, J. Kleperis, G. Bajārs “V-A līkņu metodes pielietošana procesu efektivitātes noteikšanai impulsu un līdzstrāvas ūdens elektrolīzē”

5th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry: Interfacial Electrochemistry at Atomic, Molecular and Nanoscale. April 28-30, 2014, Niagara Falls, Canada:

6. Martins Vanags, Gunars Bajars, Andris Sutka, Liga Grinberga, Janis Kleperis, Ineta Liepina. Photocatalytic Activity of Ferrite Based Nanoparticles, Their Clusters and Thin Films for Solar Water Splitting.

2013.g.

Int. Conf. ”Functional materials and nanotechnologies 2013” Tartu, Estonia in April, 21 – 24, 2013:

7. PO-53 Vanags M, Kleperis J, Bajars G, Nemcevs V. "Electrodeposition of Nanoporous Nickel Layers Using Inductive Voltage Pulses" Abstr. Int. Conf. "Functional materials and nanotechnologies 2013" Tartu, Estonia in April, 21 – 24, 2013,, p.158

2012.g.

**28th Scientific Conference of Institute of Solid State Physics, University of Latvia.
February 8-10, 2012, Riga**

8. P.Aizpurietis, M.Vanags, J.Kleperis. Electrolysis efficiency studies of steel electrodes with Raney nickel plating, p.47.

Int.Conf. "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2012. Riga

9. M.Vanags, P.Aizpurietis, J.Kleperis, G.Bajars. Comparison of Electrodes with Smooth and Nanostructured Surfaces in Pulse and D Electrolysis. In: Abstr.. 2012. PO-183, P.296.

2011.g.

**The 27th Scientific Conference of Institute of Solid State Physics of University of Latvia,
Riga, February 14 – 16, 2011,**

10. M.Vanags, G.Bajars, J.Kleperis, A.Lusis, Cathode and Anode Behaviour During Pulsed DC Electrolysis of Water. Abstracts p. 13.
11. J.Kleperis, M.Vanags, Y.Kuznecov, P.Liopa, Construction of Microcapillary and Ionization Devices for Production of Combustible Gas Mixtures to be Used on Site, 2011, p. 34.

**International Conference FM&NT Functional Materials and Nanotechnologies 2011,
ISSP University of Latvia, Riga, April 5-8.2011**

12. M.Vanags, J.Kleperis, G.Bajars, A.Lusis. Description of Model and Verification Eksperiments for Hydrogen Evolution Reaction: Dependence on Electrode Material. Book of Abstracts of, 2011, PO-137, p. 230

**1th International Congress on Hydrogen Production ICH2P-11, Thessaloniki, Greece,
June 19-22,**

13. J.Kleperis, M. Vanags, G. Bajars. Current Behaviour During Pulsed Dc Electrolysis Of Water. Paper No 266ELE;; Conference Abstracts Proceedings in CD form, 2011, 5 pages;

**4th World Hydrogen Technology Convention, 14th-16th September 2011 Scottish
Exhibition and Conference Centre, Glasgow, Scotland, UK**

14. M. Vanags, J. Kleperis, G. Bajars, A. Lusis. Analysis Of Inductive Current Pulse Dynamics In Water Electrolyses Cell. Conference Abstracts p.68;

2010.g.

The 26th Scientific Conference of Institute of Solid State Physics of University of Latvia, Riga, February 14 – 16, 2011:

15. M. Vanags, G. Bajārs, J. Kleperis, Elektrolīzes reakcijas norisei nepieciešamās sliekšņa enerģijas nosacījumi un tās samazināšanas iespējas. Tēžu krājums, lpp. 76.
16. J. Blūms, M. Vanags, J. Kleperis, Temperatūras ietekme uz ģenerēto jaudu rūpnieciskiem Saules fotoelektriskajiem paneļiem. Tēžu krājums, lpp. 79.

International Conference „Functional Materials and Nanotechnologies” FM&NT 2010, March 16-19, 2010, Riga (Latvia):

17. J.Kleperis, M.Vanags, J.Hodakovska, J.Klavins. Oriented Nanostructures for Solar-Hydrogen Technologies. Abstracts, p. 82
18. M. Vanags, J.Kleperis, G. Bajars. Short Duration Voltage and Current Transients on Water Electrolysis Cell. Abstracts, p. 129.

7th International Conference Of Young Scientists On Energy Issues Cyseni 2010; May 26-27, 2011, Lithuanian Energy Institute, Kaunas, Lithuania:

19. M. Vanags, J. Kleperis, G. Bajars. Water electrolyses powered with inductive spikes. Abstract 1 page.
20. J. Blums, M. Vanags, J. Kleperis. Effect of ambient temperature on commercial photovoltaic solar cells. Abstract 1 page.

9th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (9th ISSFIT), June 1 – 5, 2010, Riga, University of Latvia (Latvia):

21. M. Vanags, G. Bajars, J. Kleperis, A. Lusiš Peculiarities of short pulse water electrolysis: Ion transport and discharge at electrodes. Abstracts of, p. 133.

61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry „Electrochemistry from Biology to Physics”, September 26 - October 1, 2010, Nice (France):

22. Martins Vanags, Janis Kleperis, Gunars Bajars, Andrejs Lusiš. Peculiarities of water electrolysis with high voltage short pulses. Abstracts of Format CD, 1 page.

VI Российская Конференция "Физические проблемы водородной энергетики" 22–24 ноября 2010 года; Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия. 6th Russian Conference „Physical Problems of Hydrogen Energetics”, November 22-24, Saint Petersburg (Russia”):

23. G. Bajars, M. Vanags and J. Kleperis. Efficiency Improvement of Water Electrolysis for Hydrogen Production. Abstracts of, p.20.

2009.g.

The 25th Scientific Conference of Institute of Solid State Physics of University of Latvia, Riga, February 14 – 16, 2011:

24. I. Dirba, M. Vanags, J. Kleperis, Hydrogen Usage in an Internal Combustion Engines – description and optimisation of burning. Abstracts, p. 44.

Baltic Sea Region Conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2009, Riga, March 31 - April 3, 2009:

25. V. Kuzmovs, J. Kleperis, M. Vanags, G. Bajars, K. Garkevics, Structural and Morphological Research of Lead/Acid Battery Plates: Pulse Charge Effect. Abstracts of International, p. 205.
26. M. Vanags, I. Klepere, G. Bajars, G. Chikvaidze, J. Kleperis, Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Cathode – Electrolysis Model development and testing with Microrespiration Sensors. Abstracts, p. 208.;

6th International Conference of Young Scientists on Energy Issues CYSENI 2009, May 27-28, 2009, Kaunas, Lithuania:

27. M. Vanags, J. Kleperis, G. Bajars, G. Vaivars. Water electrolysis – traditional and uncommon aspects. The. Abstracts Online:

<http://www.cyseni.com/2009/content/view/53/1/lang/en/>

ICHMS’2009 XI International Conference, Yalta, Ukraine, August 25-31,2009

28. M. Vanags, J. Kleperis, G. Bajars, „Electrolysis model development for metal electrolyte interface: testing with microrespiration sensors”, Extended Abstracts, 4 pages.

2008.g.

The 24th Scientific Conference of Institute of Solid State Physics of University of Latvia, Riga, February 14 – 16, 2011:

29. M. Vanags, V. Nemcevs, J. Kleperis, Water electrolysis with high voltage and high frequency method. Abstracts, p. 36.

International conference “Eco-Balt 2008” May 15-16, 2008, Riga (Latvia):

30. M. Vanags, J. Kleperis, Water splitting into hydrogen and oxygen using water dielectric properties; Abstracts of, p.19.

5th Baltic Conference on Electrochemistry (BEC-5) Tartu, Estonia, April 30 – May 3, 2008

31. M. Vanags, G. Bajars, J. Kleperis, A. Lusi. Influence of high voltage AC and magnetic field on water electrolysis. Abstracts, p.145.

**Annual 23rd Conference of Institute of Solid State Physics of University of Latvia,
February 13-15, 2007, Riga, Latvia:**

- International Baltic Sea Region Conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2007, Riga, April 2-4, 2007:**

- 35. International conference “Eco-Balt 2007” May 10-11, 2007, Riga (Latvia):**

2nd International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2007; Istanbul, Turkey, 13-15 July 2007:

36. Martins Vanags, Peteris Shipkovs, Janis Kleperis, Gunars Bajars and Andrejs Lusis.
Water electrolysis: unconventional aspects.

Izmantotā literatūra

1. Macdonald R. J. Comparison and discussion of some theories of the equilibrium electrical double layer in liquid electrolytes// *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 1987. – Nr.223. – 1. – 23.lpp
2. Дамаскин Б. Б., Петри О. А. Введение в электрохимической кинетики// М.: Высш. Школа – 1983. – 400.lpp
3. Salem R. R. The Theory of Double Layer// *Fizmatlit* – 2003. – 104.lpp – ISBN 5-9221-0063-7.
4. Graham D. C. Differential Capacity of Mercury in Aqueous Sodium Fluoride Solutions. I. Effect of Concentration at 25°// *Journal of the American Chemical Society* – 1954 – Nr.76 – 19. – 4819. – 4823.lpp
5. Fawcett W. R., Smagala T. G. New developments in the theory of the diffuse double layer// *Langmuir* – 2006. – Nr.22 – 10635. – 10642.lpp
6. Di Caprio D., Dorkowska Z., Stafiej J. Simple extension of the Gouy – Chapman theory including hard sphere effects// *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 2003. – Nr.540. – 17. – 23.lpp
7. Daikhin L. I., Kornyshev A. A., Urbakh M. Nonlinear Poisson – Boltzmann theory of a double layer at rough metal/electrolyte interface: A new look at the capacitance data on solid electrodes// *The Journal of Chemical Physics* – 1998 – Nr.108.
8. Taylor C. D., Wasileski S. A., Filhol J. S., Neurock M. First principles reaction modeling of the electrochemical interface: Consideration and calculation of a tunable surface potential from atomic and electronic structure// *Physical Review B* – 2006. – Nr.73. – 165402.
9. Otani M., Sugino O. First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach// *Physical Review B* – 2006. – Nr.73. – 115407.
10. Sugino O., Hamada I., Otani M., Morikawa Y., Ikeshoji T., Okamoto Y. First-principles molecular dynamics simulation of biased electrode/solution interface// *Surface Science* – 2007. – Nr.601 – 5237.–5240.lpp
11. Skúlason, E.; Karlberg, G. S.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Greeley, J.; Jónsson, H.; Nørskov, J. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 3241–3250
12. Oldham K.B., Myland J. C. *Fundamentals of Electrochemical Science*// United Kingdom: Academic Press Limited – 1993. – 474lpp.

13. Shaaban D. A. H. Pulsed DC and Anode Depolarisation in Water Electrolysis for Hydrogen Generation// HQ Air Force Civil Engineering Support Agency Final Report – 1994.
14. Salem R. R. Teoretičeskaja Elektrohimiya: Načala teorij// 2. Izd. – 2006. – 328lpp. - ISBN 5-9502-0229-5.
15. Gauduel Y., Pommeret S., Antonetti A. Femtosecond Spectroscopy of Solvated Electron in Aqueous Media// Journal De Physique IV – 1991. – Nr.1. – 127. – 139.lpp.
16. Wiesenfeld J.M., Ippen E.P. Dynamics of Electron Solvation in Liquid Water// Chemical Physics Letters – 1980. – Nr.73. – 47. – 50.lpp.
17. Schmidt T.J., Ross Jr P.N., Marković N.M. Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolytes Part 2. The hydrogen evolution/oxidation reaction// Journal of Electroanalytical Chemistry – 2002. – Nr.524-525. – 252. – 260.lpp.
18. Marković N.M., Grgur B.N., Ross P.N. Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions// Journal of Physical Chemistry B – 1997. – Nr.101. – 5405. – 5413.lpp.
19. Aryanpour M., Venkatasubramanian V., Pitsch H. Ab-initio study of hydrogen absorption and evolution on Pt(100) surface// Surface Science – 2008. – Unpublished.
20. Johnson D. F. Hydrogen in tungsten: Absorbtion, diffusion, vacancy trapping and decohesion// Journal of Materials Research – 2010. – Nr.2. – 25. – 315. – 327.lpp
21. Bockris J.O'M., Ammar I.A., Huq A.K.S. The Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction on Platinum, Silver and Tungsten surfaces in Acid Solutions// The Journal of Chemical Physics – 1957. – Nr.61. – 79. – 86.lpp.
22. Bockris J. O'M., Potter E.C. The mechanism of the Cathodic Hydrogen Evolution reaction// The Journal of Electrochemical Society – 1952. – Nr.4. – 99. – 169. – 186.lpp.
23. Noel M, Vasu K.I. Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry// Oxford and IBH Publishing Co. Pvt. Ltd. New Delhi – 1990. – 695lpp. - ISBN 81-204-0478-5.
24. Cheh H. Y. Electrodeposition of Gold by Pulsed Current// The Journal of Electrochemical Society – 1971. – Nr.4. – 118. – 551. – 557.lpp.
25. Hirato T., Yamamoto Y., Awakura Y. A new surface modification process of steel by pulse electrolysis with asymmetric alternating potential// Surface and Coatings Technology – 2003. – Nr.169.-170. – 135. – 138.lpp.

26. Qua N. S., Zhua D., Chanb K. C., Leia W.N. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density// Surface and Coatings Technology – 2003. – Nr168. – 123. – 128.lpp.
27. Pavlatou E. A., Raptakis M., Spyrellis N. Synergistic effect of 2-butyne-1,4-diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits// Surface and Coatings Technology – 2007. – Nr.201. – 4571. – 4577.lpp.
28. Paunovic M., Schlesinger M. Fundamentals of Electrochemical Deposition// Electrochemical Society Series – 1998.
29. Landolt D., Marlot A. Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys// Surface and Coatings Technology – 2003. – Nr.169 –170. – 8. – 13.lpp.
30. Kuroda K., Shidu H., Ichino R., Okida M. Osteoinductivity of Titania/Hydroxyapatite Composite Films Formed Using Pulse Electrolysis// Material Transactions – 2007. – Nr.3. – 48. – 328. – 331.lpp.
31. Kirchner V., Xia X., Schuster R. Electrochemical Nanostructuring with Ultrashort Voltage Pulses// Accounts of Chemical Research – 2001. – Nr.34. – 371. – 377.lpp.
32. Schuster R., Kirchner V., Allongue P., Ertl G. Electrochemical Micromachining// Science – 2000. – Nr.289. – 98. – 101.lpp.
33. Wilkinson J. J. A. A new pulse charging methodology for lead acid batteries// IPENZ Transactions – 1998. – Nr.1/EMCh. – 25.
34. Ikeda H., Minami S., Hou S. J., Onishi Y., Kozawa A. Nobel High Current Pulse Charging Method for Prolongation of Lead-acid Batteries// Journal of Asian Electric Vehicles – 2005. – Nr.1. – 3.
35. Hou S. J., Onishi Y., Minami S., Ikeda H., Sugawara M., Kozawa A. Charging and Discharging Method of Lead Acid Batteries Based on Internal Voltage Control// Journal of Asian Electric Vehicles – 2005. – Nr.1. – 3.
36. Kirchev A., Mattera F., Lemaire E., Dong K. Studies of the pulse charge of lead – acid batteries for photovoltaic applicatieons// 4 daļu rakstu sērija Journal of Power Sources – 2009. – Nr.191.
37. Lam L. T., Ozgun H., Lim O. V., Hamilton J. A., Vu L. H., Vella D. G., Rand D. A. J. Pulsed-current charging of lead-acid batteries – a possible means for overcoming premature capacity loss?// Journal of Power Sources – 1995. – Nr.53. – 215. – 228.lpp.
38. Ghoroghchian J., Bockris J. O'M. Use Of A Homopolar Generator In Hydrogen Production From Water// International Journal of Hydrogen energy. – 1985. – Nr.2. – 10.

39. Spirig, E.: Water decomposing apparatus. US Patent 4113601 (1978).
40. Meyer, S.A.: Process and apparatus for the production of fuel gas and the enhanced release of thermal energy from such gas. US Patent 5149407 (1992).
41. Themu, C.D.: High voltage electrolytic cell. US Patent 4316787 (1980).
42. Puharich, H.K.: Method & Apparatus for Splitting Water Molecules. US Patent # 4,394,230, (1983).
43. Horvath, St.: Electrolysis apparatus. US Patent 3954592 (1976).
44. Meyer, S.A.: Electric pulse generator. US Patent 4613779 (1986)
45. Meyer, S.A.: Gas generator voltage control circuit. US Patent 4798661 (1989).
46. Santilli, R.M.: Durable and efficient equipment for the production of a combustible and non-pollutant gas from underwater arcs and method therefore. US Patent 6183604 (2001).
47. Chambers, S.B.: Method for producing orthohydrogen and/or parahydrogen. US Patent 6419815 (2002).
48. Shimizu N., Hotta S., Sekiya T., Oda O. A novel method of hydrogen generation by water electrolysis using an ultra-short-pulse power supply// Journal of Applied Electrochemistry – 2006. – Nr.36. – 419. – 423.lpp.
49. Mazloomi K., Sulaiman N., Moayedi H. An Investigation into the Electrical Impedance of Water Electrolysis Cell – With a View to Saving Energy// International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – Nr.7. – 3466. – 3481.lpp.
50. Gan L. M., Bakar R. A., Chang S. L. Development of Multi Duty Cycle Sequential Gated Pulse Frequency Generator for Resonant Electrolysis// ISBN: 987-967-5080-9501
51. Platacis J. Elektrība// Rīga "Zvaigzne" – 1974. – 503.lpp.
52. Zhu S-B., Philpott M. R., Glosli J. N. Comparison of Water Models in Simple Electric Double Layers// nav zināma izdevniecība
53. Schultz Z. D., Shaw S. K., Gewirth A.A. Potential Dependent Organization of Water at the Electrified Metal-Liquid Interface// Journal of the American Chemical Society – 2005. – Nr.127. – 15916. – 15922.lpp.
54. Ong S., Zhao X., Eisenthal K.B. Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface// Chemical Physics Letters – 1992. – Nr.3,4. – 191. – 327. – 335.lpp.
55. Vaitheeswaran S., Yin H., Rasaiah J.C. Water between plates in presence of an electric field in an open system// The Journal of Physical Chemistry B – 2005. – Nr.109. – 14. – 6629. – 6635.lpp.

56. Ibl N. Some Theoretical Aspects of Pulse Electrolysis// Surface Technology – 1980. – Nr.10. – 81. – 104.lpp.
57. Puipe J.Cl., Ibl N. Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating// Journal of Applied Electrochemistry – 1980. – Nr.10. – 775. – 784.lpp.
58. Viswanathan K., Farrel Epstein M. A., Cheh H. Y. The Application of Pulsed Current Electrolysis to a Rotating – Disk Electrode System. I Mass Transfer// Journal of Electrochemical Society – 1978. – Nr.11. – 125. – 1772. – 1776.lpp.
59. Viswanathan K., Cheh H. Y. Mass Transfer Aspects of Electrolysis by Periodic Currents// Journal of Electrochemical Society – 1979. – Nr.3. – 126. – 398. – 401.lpp.
60. Viswanathan K., Cheh H. Y. Electrolysis by intermittent potential// Journal of Applied Electrochemistry – 1980. – Nr.10. – 37. – 41.lpp.
61. Viswanathan K., Farrel Epstein M. A., Cheh H. Y. The Application of Pulsed Current Electrolysis to a Rotating – Disk Electrode System. II Electrochemical kinetics// Journal of Electrochemical Society – 1978. – Nr.10. – 125. – 1616. – 1618.lpp.
62. Cheh H. Y. The Limiting Rate of Deposition by P-R Plating// Journal of Electrochemical Society – 1971. – Nr.7. – 118. – 1132. – 1134.lpp.
63. Delahay P. Electrode Processes without a Priori Separation of Double-Layer Charging// The Journal of Physical Chemistry – 1966. – Nr.7. – 70. – 2373. – 2379.lpp.
64. Nisancioglu K., Newman J. Separation of Double-Layer Charging and Faradaic Processes at Electrode// Journal of Electrochemical Society – 2012. - Nr.40. – 159. – E59. – E61.
65. James A.P. The mystery of lost energy in ideal capacitors// arXiv:0910.5279v1
66. Grätzel M. Photoelectrochemical cells// Nature – 2001. – Nr.414. – 338. – 344.lpp.
67. Lewis N. S. Frontiers of research in photoelectrochemical solar energy conversion// Journal of Electroanalytical Chemistry – 2001. – Nr.508. – 1. – 10.lpp.
68. Andrade L., Cruz R., Ribeiro H. A., Mendes A. Impedance characterization of dye-sensitized solar cells in a tandem arrangement for hydrogen production by water splitting// International Journal of Hydrogen energy – 2010. – Nr.35. – 8876. – 8883.lpp.
69. Tomkiewicz M., Fay H. Photoelectrolysis of Water with Semiconductors// Journal of Applied Physics – 1979. – Nr.18. – 1. – 28.lpp.
70. Barroso M., Pendlebury S. R., Cowan A J., Durrant J. R. Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) water splitting photoanodes// Chemical Science – 2013. – Nr.4. – 2724.

71. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode// *Nature* – 1972. – Nr.238 – 37. – 38.lpp.
72. Kaneko M., Ueno H., Nemoto J. Schottky junction/ohmic contact behavior of a nanoporous TiO₂ thin film photoanode in contact with redox electrolyte solutions// *Journal of Nanotechnology* – 2011. – Nr.2. – 127. – 134.lpp.
73. Schrebler R., Llewelyn C., Vera F., Cury P., Muñoz E., del Río R., Meier H. G., Córdova R., Dalchiele E. A. An Electrodeposition Route for Obtaining α -Fe₂O₃ Thin Films PartII: EQCM Study and Semiconductor properties// *Electrochemical and Solid State Letters* – 2007. – Nr.10. – 10. - D95. - D99.lpp.
74. Chirita M. Grozescu I. Fe₂O₃ – Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications// *Chemical Bulletin "POLITEHNICA" University of Timisoara* – 2009. – Nr.68. – 54. – 1. – 8.lpp.
75. Armelao L., Bettinelli M., Casarin M., Granozzi G., Tondello E., Vittadini A. A theoretical and experimental investigation of the electronic structure of α -Fe₂O₃ thin films// *Journal of Physics: Condensed Matter* – 1995. – Nr.7. – L299. – L305.lpp.
76. Zachary D., Pozun, Henkelman G. Hybrid density functional theory band structure engineering in hematite// *The Journal of Chemical Physics* – 2011. – Nr.134. – 224706.
77. Matsumoto Y. Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis with Iron Complex Oxides// *Journal of Solid State Chemistry* – 1996. – Nr.126. – 227.– 234.lpp.
78. Siegbahn, Edvarson K., Al K. I. β -Ray spectroscopy in the precision range of $1 : 10^6$ // *Nuclear Physics* – 1956. – Nr.8. – 1. – 137. – 159.lpp.
79. Gelderman K., Lee L., Donne S. W. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation// *Journal of Chemical Education* – 2007. – Nr.4. – 84. – 685. – 688.lpp.
80. Barroso M., Mesa C. A., Pendlebury S. R., Cowan A. J., Hisatomi T., Sivula K., Grätzel M., Klug D. R., Durrant J. R. Dynamics of photogenerated holes in surface modified α -Fe₂O₃ photoanodes for solar water splitting// www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1118326109
81. Mohapatra M., Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review// *International Journal of Engineering, Science and Technology* – 2010. – Nr.8. – 2. – 127. – 146.lpp.
82. Hiralai P., Saremi-Yarahmadi S., Bayer B. C., Wang H., Hofmann S., Wijayantha K. G. U., Amaratunga G. A. J. Nanostructured hematite photoelectrochemical electrodes

- prepared by the low temperature thermal oxidation of iron// *Solar Energy Materials and Solar Cells* – 2011. – Nr.95. – 1819. – 1825.lpp.
83. Cha H. G., Song J., Kim H. S., Shin W., Yoon K. B. Facile preparation of Fe_2O_3 thin film with photoelectrochemical properties// *Chemical Communication* – 2011. – Nr.47. – 2441. – 2443.lpp.
 84. Rajendran R., Yaakob Z., Pudukudy M., Rahaman M. S. A., Sopian K. Photoelectrochemical water splitting performance of vertically aligned hematite nanoflakes deposited on FTO by a hydrothermal method// *Journal of Alloys and Compounds* – 2014. – Nr.608. – 207. – 212.lpp.
 85. Sasano J., Motomura K., Nagai M., Mohamad F. B., Izaki M. Pulse Electrodeposition of CuO Thin Film to Improve Crystallinity for the Enhancement of Photoelectrochemical Response// *Electrochemistry* – 2011. – Nr.10. – 831. – 837.lpp.
 86. Mulmudi H. K., Mathews N., Dou X. C., Xi L.F., Pramana S. S., Lam Y. M., Mhaisalkar S. G. Controlled growth of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorod array on fluorine doped tin oxide: Synthesis and photoelectrochemical properties// *Electrochemistry Communications* – 2011. – Nr.13. – 951. – 954.lpp.
 87. Yue G., Ni H., Chen R., Wang Z., Zhang C., Zhan W., Li Y., Li J. Efficient growth of aligned SnO_2 nanorod arrays on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanotube arrays for photoelectrochemical and photocatalytic applications// *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* – 2013. - DOI 10.1007/s10854-013-1250-y
 88. Prakasam H. E., Varghese O. K., Paulose M., Mor G. K., Grimes C. A. Synthesis and photoelectrochemical properties of nanoporous iron (III) oxide by potentiostatic anodization// *Nanotechnology* – 2006. – Nr.17. – 4285. – 4291.lpp.
 89. Spray R. L., Choi K-S. Photoactivity of Transparent Nanocrystalline Fe_2O_3 Electrodes Prepared via Anodic Electrodeposition// *Chemistry of Materials* – 2009. – Nr.21. – 3701. – 3709.lpp.
 90. Tomkiewicz M. Scaling properties in photocatalysis// *Catalysis Today* – 2000. – Nr.58. – 115. – 123.lpp.
 91. Kulkarni S. S., Lokhande C.D. Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films// *Materials Chemistry and Physics* – 2003. – Nr.82. – 151. – 156.lpp.
 92. Lincot D. Electrodeposition of semiconductors// *Thin Solid Films* – 2005. – Nr.487. – 40. – 48.lpp.

93. Zotti G., Schiavon G., Zecchin S. Electrodeposition of Amorphous Fe_2O_3 Films by Reduction of Iron Perchlorate in Acetonitrile// Journal of The Electrochemical Society – 1998. – Nr.2. – 145. – 385. – 389.lpp.
94. Richardo Schrebler et al "An Electrodeposition Route for Obtaining $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Thin Films", Electrochem and Solid State Letters, 9 (7) C110-C113 (2006)
95. Ricardo S. Schrebler et al, "Electrodeposited Nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Photoanodes for Solar Water Splitting: Effect of Surface Co-Modification on Photoelectrochemical Performance", Journal of The Electrochemical Society, 158 (8) D500-D505 (2011)
96. Schrebler R. S., Bello K., Vera F. Cury P., Muñoz E., del Río R., Meier H. G., Córdova R., Dalchiale E. A. The influence of different electrodeposition E/t programs on the photoelectrochemical properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films// Thin Solid Films – 2010. – Nr.518 – 6844. – 6852.lpp.
97. Kleiman-Shwarscstein A., Hu Y-S., Forman A. J., Stucky G. D., McFarland E. W. Electrodeposition of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Doped with Mo or Cr as Photoanodes for Photocatalytic Water Splitting// The Journal of Physical Chemistry C – 2008. – Nr.112. – 15900. – 15907.lpp.
98. Gardner J. M., Kim S., Searson P. C., Meyer G. J. Electrodeposition of Nanometer-Sized Ferric Oxide Materials in Colloidal Templates for Conversion of Light to Chemical Energy// Journal of Nanomaterials – 2011. – Article ID 737812 – 8 pages
99. Sartoretti C. J., Alexander B. D., Solarska R., Rutkowska I. A., Augustynski J. Photoelectrochemical Oxidation of Water at Transparent Ferric Oxide Film Electrodes// The Journal of Physical Chemistry B – 2005. – Nr.109 – 13685. – 13692.lpp.
100. Akl A. A. Optical properties of crystalline and non-crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis// Applied Surface Science – 2004. – Nr.233. – 307. – 319.lpp.
101. Qian Y-T., Niu C-M., Hannigan C., Yang S., Dwight H., Wold A. Preparation and Characterization of Iron(III) Oxide Films by a Novel Spray Pyrolysis Method// Journal Of Solid State Chemistry – 1991. – Nr.92. – 208. – 212.lpp.
102. Nomura K., Ujihira Y. Conversion Electron Mijssbauer Study of Thin Film Iron Oxide Photoelectrodes// Thin Solid Films – 1985. – Nr.128. – 225. – 230.lpp.
103. Yi X., Wenzhong W., Yitai Q., Li Y., Zhiwen C. Deposition and microstructural characterization of NiO thin films by a spray pyrolysis method// Journal of Crystal Growth – 1996. – Nr.167. – 656. – 659.lpp.

104. Shinde S. S., Bansode R. A., Bhosale C. H., Rajpure K. Y. Physical properties of hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films: application to photoelectrochemical solar cells// Journal of Semiconductors – 2011. – Nr.1. – 32. – 013001.
105. Kumari S., Tripathi C., Singh A. P., Chauhan D., Shrivastav R., Dass S., Satsangi V. R. Characterization of Zn-doped hematite thin films for photoelectrochemical splitting of water// Current Science – 2006. – Nr.8. – 91. – 1062. – 1064.lpp.
106. Kumari S., Singh A. P., Tripathi C., Chauhan D., Dass S., Shrivastav R., Gupta V., Sreenivas K., Satsangi V. R. Enhanced Photoelectrochemical Response of Zn-Dotted Hematite// International Journal of Photoenergy – 2007. – Article ID 87467 – 6 pages.
107. Goyal R. N., Kaur D., Pandey A. K. Growth and characterization of iron oxide nanocrystalline thin films via low-cost ultrasonic spray pyrolysis// Materials Chemistry and Physics – 2009. – Nr.116. – 638. – 644.lpp.
108. NIST Chemistry WebBook// <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
109. Ling Y., Wang G., Wheeler D. A., Zhang J. Z., Li Y. Sn-Doped Hematite Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting// Nano Letters – 2011. – Nr.11. – 2119. – 2125.lpp.
110. Meng X., Qin G., Goddard W. A., Li S., Pan H., Wen X., Qin Y., Zuo L. Theoretical Understanding of Enhanced Photoelectrochemical Catalytic Activity of Sn-Doped Hematite: Anisotropic Catalysis and Effects of Morin Transition and Sn Doping// The Journal of Physical Chemistry C – 2013. – Nr.117. – 3779. – 3784.lpp.
111. Sivula K., Zboril R., Le Formal F., Robert R., Weidenkaff A., Tucek J., Frydrych J., Gratzel M. Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach// Journal of the American Chemical Society – 2010. – Nr.132. – 7436. – 7444.lpp.
112. Souza F. L., Lopes K. P., Nascente P. A. P., Leite E. R. Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting// Solar Energy Materials & Solar Cells – 2009. – Nr. 93. – 362. – 368.lpp.
113. Chemelewski W. D., Hahn N. T., Mullins C. B. Effect of Si Doping and Porosity on Hematite's ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Photoelectrochemical Water Oxidation Performance// The Journal of Physical Chemistry C – 2012. – Nr.116. – 5255. – 5261.lpp.
114. Kleiman-Shwarsctein A., Huda M. N., Walsh A., Yan Y., Stucky G. D., Hu Y-S., Al-Jassim M. M., McFarland E. W. Electrodeposited Aluminum-Doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

- Photoelectrodes: Experiment and Theory// Chemistry of Materials – 2010. – Nr.22. – 510. – 517.lpp.
115. Rivera R., Pinto H. P., Stashans A., Piedra L. Density functional theory study of Al-doped hematite// Physica Scripta – 2012. – Nr.85. – 015602.
 116. Liu J., Liang C., Xu G., Tian Z., Shao G., Zhang L. Ge-doped hematite nanosheets with tunable doping level, structure and improved photoelectrochemical performance// Nano Energy – 2013. – Nr.2. – 328. – 336.lpp.
 117. Li S., Cai J., Mei Y., Ren Y., Qin G. Thermal Oxidation Preparation of Doped Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting// International Journal of Photoenergy – 2014. – Article ID 794370 – 6 pages
 118. Liua J., Cai Y.Y., Tian Z. F., Ruan G. S., Ye Y. X. Liang C. H., Shao G. S. Highly oriented Ge-doped hematite nanosheet arrays for photoelectrochemical water oxidation// Nano Energy – 2014. – Nr.9. – 282. – 290.lpp.
 119. Schumachere L. C. Photoelectrochemical properties of indium doped iron oxide// Journal of Electroanalytical Chemistry – 1990. – Nr.271. – 121. – 138.lpp.
 120. Aroutiounian V.M., Arakelyan V.M., Shahnazaryan G.E., Stepanyan G.M., Turner J. A., Khaselev O. Investigation of ceramic Fe_2O_3 Ta photoelectrodes for solar energy photoelectrochemical converters// International Journal of Hydrogen Energy – 2002. – Nr.27. – 33. – 38.lpp.
 121. Zhang X., Li H., Wang S, Fan F-R. F., Bard A. J. Improvement of Hematite as Photocatalyst by Doping with Tantalum// The Journal of Physical Chemistry C – 2014. – dx.doi.org/10.1021/jp500395a
 122. Krehula S., Štefanić G., Zadro K., Krehula L. K., Marciuš M., Music S. Synthesis and properties of iridium-doped hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)// Journal of Alloys and Compounds – 2012. – Nr.545. – 200. – 209.lpp.
 123. Tilley S. D., Cornuz M., Sivula K., Gratzel M. Light-Induced Water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis// Angewandte Chemie International Edition – 2010. – Nr.49. – 6405. – 6408.lpp.
 124. Ingler Jr W. B., Baltrus J. P., Khan S. U. M. Photoresponse of p-Type Zinc-Doped Iron(III) Oxide Thin Films// Journal of the American Chemical Society – 2004. – Nr.126 – 10238. – 10239.lpp.
 125. Nikolic M. V., Slankamenac M. P., Nikolic N., Sekulic D. L., Aleksic O. S., Mitric M., Ivetic T., Pavlovic V. B., Nikolic P. M. Study of Dielectric Behavior and Electrical Properties of Hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Doped with Zn// Science of Sintering – 2012. – Nr.44. – 307. – 321.lpp.

126. Yang X., Lian X., Liu S., Tian J., Jiang C., Wang G., Chen J., Wang R. Investigation of Enhanced Photoelectrochemical Property of Cerium Doped Hematite Film Prepared by Sol-Gel Route// *International Journal of Electrochemical Science* – 2013. – Nr.8. – 3721. – 3730.lpp.
127. Seki M., Yamahara H., Tabata H. Enhanced Photocurrent in Rh-Substituted α -Fe₂O₃ Thin Films, Grown by Pulsed Laser Deposition// *Applied Physics Express* – 2012. – Nr.5. – 115801.
128. Shen S., Jiang J., Guo P., Kronawitter C. X., Mao S. S., Guo L. Effect of Cr doping on the photoelectrochemical performance of hematite nanorod photoanodes// *Nano Energy* – 2012. – Nr.1. – 732. – 741.lpp.
129. Hu Y-S., Kleiman-Shwarscstein A., Forman A. J., Hazen D., Park J-N., McFarland E. W. Pt-Doped α -Fe₂O₃ Thin Films Active for Photoelectrochemical Water Splitting// *Chemistry of Materials* – 2008. – Nr.20. – 3803. – 3805.lpp.
130. Kumar P., Sharma P., Shrivastav R., Dass S., Satsangi V. R. Electrodeposited zirconium-doped α -Fe₂O₃ thin film for photoelectrochemical water splitting// *International Journal of Hydrogen Energy* – 2011. – Nr.36. – 2777. – 2784.lpp.
131. Aroutiounian V. M., Arakelyan V. M., Shahnazaryan G. E., Stepanyan G. M., Khachaturyan E. A., Wang H., Turner J. A. Photoelectrochemistry of semiconductor electrodes made of solid solution in the system Fe₂O₃-Nb₂O₅// *Solar Energy* – 2006. – Nr.80 – 1098. – 1111.lpp.
132. Meng X. Y., Qin G. W., Li S., Wen X. H., Ren Y. P., Pei W. L., Zuo L. Enhanced photoelectrochemical activity for Cu and Ti doped hematite: The first principles calculations// *Applied Physics Letters* – 2011. – Nr.98. – 112104.
133. Kumari S., Singh A. P., Sonal, Deva D., Shrivastav R., Dass S., Satsangi V. R. Spray pyrolytically deposited nanoporous Ti⁴⁺ doped, hematite thin films for efficient photoelectrochemical splitting of water// *International Journal of Hydrogen Energy* – 2010. – Nr.35. – 3985. – 3990.lpp.
134. Lian X., Yang X., Liu S., Xu Y., Jiang C., Chen J., Wang R. Enhanced photoelectrochemical performance of Ti-doped hematite thin films prepared by the sol-gel method// *Applied Surface Science* – 2012. – Nr.258. – 2307. – 2311.lpp.
135. Engel J., Tuller H. L. The electrical conductivity of thin film donor doped hematite: from insulator to semiconductor by defect modulation// *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2014. – Nr.16. – 11374.
136. Shen S., Kronawitter C. X., Wheeler D. A., Guo P., Lindley S. A., Jiang J., Zhang J. Z., Guo L., Mao S. S. Physical and photoelectrochemical characterization of

- Ti-doped hematite photoanodes prepared by solution growth// *Journal of Materials Chemistry A* – 2013. – Nr.1. – 14498.
137. Yang T-Y., Kang H-Y., Jin K., Park S., Lee J-H., Sim U., Jeong H-Y., Joo Y-C., Nam K. T. An iron oxide photoanode with hierarchical nanostructure for efficient water oxidation// *The Journal of Materials Chemistry* – 2014. – DOI: 10.1039/c3ta13830e.
 138. Cheng W., He J., Sun Z., Peng Y., Yao T., Liu Q., Jiang Y., Hu F., Xie Z., He B., Wei S. Ni-Doped Overlayer Hematite Nanotube: A Highly Photoactive Architecture for Utilization of Visible Light// *The Journal of Physical Chemistry C* – 2012. – Nr.116. – 24060. – 24067.lpp.
 139. Lee M. H., Park J. H., Han H. S., Song H. J., Cho I. S., Noh J. H., Hong K. S. Nanostructured Ti-doped hematite (α -Fe₂O₃) photoanodes for efficient photoelectrochemical water oxidation// *International Journal of Hydrogen Energy* – 2013. - xxx
 140. Liao P., Keith J. A., Carter E. A. Water Oxidation on Pure and Doped Hematite (0001) Surfaces: Prediction of Co and Ni as Effective Dopants for Electrocatalysis// *Journal of the American Chemical Society* – 2012. – 134. – 13296. – 13309.lpp.
 141. Gurudayal, Chiam S. Y., Kumar M. H., Bassi P. S., Seng H. L., Barber J., Wong L. H. Improving the Efficiency of Hematite Nanorods for Photoelectrochemical Water Splitting by Doping with Manganese// *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2014. – Nr.6. – 5852. – 5859.lpp.
 142. Popov K. I., Keča D. N., Vidojković S. I. Mathematical model and digital simulation of pulsating overpotential copper electrodeposition// *Journal of Applied Electrochemistry* – 1976. – Nr.6. – 365. – 370.lpp.
 143. Tomar M.S., Garcia F.J. Spray pyrolysis in solar cells and gas sensors// *Progress in Crystal Growth and Characterization* – 1981. – Nr. 4. – 221. – 248. lpp.
 144. Patterson A.L. The Scherrer formula for X-ray particle determination// *Physical Review* – 1939. – Nr. 56. – 978. – 982. lpp.
 145. Siegbahn, K., Edvarson, K. I. Al . β -Ray spectroscopy in the precision range of 1 : 1e6// *Nuclear Physics* – 1956. – Nr.8. – 1. – 137. – 159.lpp.
 146. Duret A., Gratzel M. Visible Light-Induced Water Oxidation on Mesoscopic α -Fe₂O₃ Films Made by Ultrasonic Spray Pyrolysis// *The Journal of Physical Chemistry B* – 2005. – Nr.109. – 17184. – 17191.lpp.

147. Yu Q., Fu W., Yu C., Yang H., Wei R., Sui Y., Liu S., Liu Z., Li M., Wang G., Shao C., Liu Y., Zou G. Structural, electrical and optical properties of yttrium-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method// Journal of Physics D: Applied Physics – 2007. – Nr.18. – 40. – 5592. – 5597.lpp.
148. Yu Q., Yang H., Fu W., Chang L., Xu J., Yu C., Wei R., Du K., Zhu H., Li M., Zou G. Transparent conducting yttrium-doped ZnO thin films deposited by sol-gel method// Thin Solid Films – 2007. – Nr.7-8. – 515. – 3840. – 3843.lpp.
149. Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy// Perkin-Elmer Corp – Physical, Electronics Division: Eden Prairie – MN – 1979.
150. Gougousi T., Chen Z. Deposition of yttrium oxide thin films in supercritical carbon dioxide// Thin Solid Films – 2008. – Nr.516. – 6197. – 6204.lpp.
151. Racu A.V., Ursu D.H., Kuliukova O.V., Logofatu C., Leca A., Miclau M. Direct low temperature hydrothermal synthesis of YFeO₃ microcrystals// Materials Letters – 2015. – Nr.140. – 107. – 110.lpp.