

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**

Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultāte

Tehniskās Fizikas institūts

**Mārtiņš VANAGS**

Doktora studiju programmas „Materiālzinātnes” doktorants

**NANOSTRUKTURĒTU DZELZS OKSĪDU  
FOTOANODU SINTĒZE UN ĪPAŠĪBAS,  
IMPULSU ELEKTROLĪZES UN  
FOTOELEKTROLĪZES MEHĀNISMI**

Promocijas darba kopsavilkums

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 „Elaboration of Innovative Functional Materials and Nanomaterials for Application in Environment Control Technologies”, 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



ISBN 978-9934-507-97-7

## 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 analīzē 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 Rūdfolfam 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.

# PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS FIZIKAS DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs fizikas doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. g. 3. jūnijā, plkst. 14.30 Rīgas Tehniskās Universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

## OFICIĀLIE OPONENTI

Profesors, Dr.habil.phys. Uldis Rogulis  
Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas Institūts

Profesors, Dr.habil.phys. Jānis Grabis  
Rīgas Tehniskā Universitāte, Neorganiskās Ķīmijas Institūts

Profesors, Dr.habil.chem. Donāts Erts  
Latvijas Universitātes Ķīmiskās Fizikas Institūts

## APSTIPRINĀJUMS

Ar šo apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē fizikas Doktora grāda iegūšanai un promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Mārtiņš Vanags \_\_\_\_\_ (paraksts)

Datums \_\_\_\_\_

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu un 5 daļas: literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu, vispārīgus secinājumus un aizstāvamās tēzes, 87 zīmējumus un ilustrācijas, kopā 164 lappuses. Literatūras sarakstā ir 151 nosaukumi.

## Saturs

|  |    |
|--|----|
| DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....  | 6  |
| Ievads .....   | 6  |
| Problēmas stāvoklis .....  | 7  |
| Darba mērķi.....   | 7  |
| Zinātniskā novitāte .....  | 7  |
| Darba apjoms.....  | 8  |
| Darba aprobācija.....  | 8  |
| DARBA SATURS.....  | 8  |
| Literatūras apraksts.....  | 8  |
| Metodiskā daļa .....   | 9  |
| Rezultāti un to izvērtējums.....   | 16 |
| Impulsu elektrolīze .....  | 16 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> anods fotoelektrolīzei.....   | 20 |
| VISPĀRĪGIE SECINĀJUMI.....   | 33 |
| 1. Ūdens elektrolīze ar induktīviem sprieguma impulsiem: .....   | 33 |
| 2. Ūdens fotolīzes elektroda iegūšanas metožu izstrāde un iegūtā elektroda plānās kārtiņas īpašību izpēte: ..... | 33 |
| AIZSTĀVĀMĀS TĒZES .....  | 35 |
| IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....   | 35 |
| AUTORA PUBLIKĀCIJAS .....  | 37 |
| Raksti žurnālos un zinātnisko rakstu krājumos .....  | 37 |
| Raksti recenzētos izdevumos (ir SCOPUS): .....   | 37 |
| Raksti citos izdevumos:.....   | 38 |
| Patenti.....   | 38 |
| Tēzes konferencēs .....  | 38 |

## DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

### Ievads

Ūdeni sadalot iegūst skābekli un ūdeņradi, kuri sadegot stehiometriskā attiecībā (ar liesmu vai ķīmiski katalizatora klātbūtnē) dod enerģiju un ūdeni – šis cikls nepiesārpo vidi un netērē resursus uz Zemes. Ūdeņradis nākotnē būs neaizvietoājams energoģenerējošs pasaules valstu enerģētikas bilancēs, jo spēj nodrošināt nulles emisijas transporta un enerģijas ražošanas sektoros. Turklāt ūdeņradis praktiski jebkurā vietā uz Zemes ir iegūstams no lokāliem resursiem, gan fosiliem, gan atjaunojamiem. Ūdeņraža iegūšana no ūdens ar līdzstrāvas elektrolīzes metodi zināma kopš 19. gadsimta, un rūpnieciski uzsākta 20. gs. sākumā. Rūpnieciskajiem elektrolīzeriem efektivitāte nepārsniedz 70%, un tas ir galvenais trūkums elektrolītiski ražotam ūdeņradim, jo tā cenu lielākoties veido elektrības izmaksas. Vai elektrolīzi var padarīt efektīvāku? 1956. gadā Bokris (Bernhardt Patrick John O'Mara Bockris, 1923-2013) raksta, ka impulsu elektrolīze ir efektīvāka kā tradicionālā elektrolīze. Tālākos pētījumos tiek skaidrots, ka pievadot impulsu elektroķīmiskai šūnai, vispirms tiek pievadīts lādiņš elektriskajam dubultslānim robežvirsmā elektrods/elektrolīts. Pēc tam, kad uzlādes laikā ir sasniegts virsspriegums, pie kura vērtības sākās reakcija, ķēdē papildus sāk plūst Faradejiska strāva jeb reakcijas strāva. Izrādās, ka tas vēl nav viss, un kā pierādīts mūsu darbos, pie ļoti īsiem impulsiem var izdalīt arī elektroķīmiskās šūnas ģeometriskās kapacitātes uzlādi. Turklāt salīdzināt līdzstrāvas un impulsu elektrolīzi nav vienkārši, tādēļ mūsu darbā piedāvāts to veikt, izmantojot voltampēru līkņu tuvinājumus.

Ūdens sadalīšana fotoelektrolīzē uz pusvadītāju materiālu elektrodiem 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 daudzsoļa 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 veidošanai, 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, kas ir tuvu Saules starojuma redzamās daļas maksimumam. Tomēr neskatoties uz daudz priekšrocībām, hematīta elektronu zonu 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 rekombinācijas reakciju.

Kopumā darba gaitā uzmanība pievērsta impulsu elektrolīzes, impulsu galvanizācijas metožu un elektroda morfoloģijas un sastāva lomas pētījumiem ūdens sadalīšanai elektrolīzes un fotolīzes procesos. Darbs nosacīti iedalāms trīs daļās - ūdens impulsu elektrolīzes procesa izpēte, galvanizācijas (līdzstrāvas, sprieguma izvērse, impulsu) un pirolīzes metožu salīdzināšana optimālā fotoanoda iegūšanai, un itrija piemaisījuma hematītā ietekmes uz fizikālķīmiskajām īpašībām skaidrošana.

## **Problēmas stāvoklis**

Sprieguma impulss, kas tiek ģenerēts induktīvā ķēdē to strauji pārtraucot, ir ar lielu sprieguma amplitūdu (tūkstošos volti) un īsu impulsa laiku (līdz mikrosekundai) atvērtas ķēdes apstākļos. Ja slodze induktīvam sprieguma impulsam ir ūdens elektrolīzes šūna, impulsa kinētika būtiski mainās, sadaloties divās izteikti atšķirīgās daļās – sākumā ātra uzlāde, kurai seko gara izlādes aste. Zinātniskajā literatūrā nav atrasts viennozīmīgs skaidrojums par tik krasi atšķirīgu impulsa kinētiku elektrolīzes šūnā; maz pētīta impulsa elektrolīzes procesa novērtēšana ar voltampēru raksturlielņu palīdzību. Ir piedāvāta metode strāvas un sprieguma impulsa efektīvo vērtību noteikšanai, risinot Fika difūzijas vienādojumu, kas induktīva sprieguma impulsa gadījumā ir ļoti sarežģīti un sagādā nepārvaramas matemātiskas grūtības.

Hematīts ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ir viens no visvairāk pētītajiem anoda materiāliem ūdens sadalīšanai fotolīzes procesā. Tā, piemēram, zināms, ka plānās  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kārtiņas fotoelektroķīmiskās īpašības ir atkarīgas no sastāva, stehiometrijas un mikrostruktūras. Tāpat ir zināms, ka galvanizējot hematīta plānās kārtiņas ar sprieguma impulsiem, būtiski mainās to īpašības, salīdzinot ar līdzsprieguma vai cikliska sprieguma galvanizācijas procesos sintezētu kārtiņu īpašībām. Ir veikta hematīta plāno kārtiņu iegūšana ar dažādiem piemaisījumu elementiem un skaidrota to ietekme uz struktūru, morfoloģiju un fizikālķīmiskajām īpašībām. Impulsa elektrolīzes teoriju un tehnoloģijas plaši izmanto metālu pārklājumu iegūšanai elektroķīmiskā ceļā, bet maz zināms par to izmantošanu pusvadītāju materiālu plāno pārklājumu iegūšanai. Zinātniskajā literatūrā nav atrodama viennozīmīga informācija par galvanizācijas impulsa parametru ietekmi uz hematīta plāno kārtiņu fotoelektroķīmiskajām īpašībām. Runājot par piemaisījumiem, nav pētīta  $\text{Y}^{3+}$  jonu ietekme - itrijs ir pārejas grupas metāls, kura jona rādiuss ir ļoti atšķirīgs no  $\text{Fe}^{3+}$  jona rādiusa, un kā piemaisījums hematīta struktūrā tas varētu nozīmīgi deformēt apkārt esošos skābekļa oktaedrus ar dzelzs joniem centrā un ietekmēt gan gaismas ģenerēto lādiņnesēju (caurumu un elektronu) rekombināciju, gan veicināt lādiņu atdalīšanos, tādējādi palielinot hematīta fotoaktivitāti.

## **Darba mērķi**

1. Izpētīt induktīva sprieguma impulsa kinētiku uz ūdens elektrolīzes šūnas, izstrādāt metodi tās salīdzināšanai ar līdzstrāvas elektrolīzi;
2. Izpētīt un optimizēt hematīta plāno kārtiņu sintēzi ar galvanizācijas metodi un salīdzināt šo kārtiņu fotoelektroķīmiskās īpašības ar izsmidzināšanas pirolīzē sintezētu kārtiņu īpašībām;
3. Izpētīt sprieguma impulsa galvanizācijas procesā iegūtu hematīta plāno kārtiņu īpašības; skaidrot impulsa parametru lomu īpašību ietekmē;
4. Noskaidrot piemaisījuma itrija ietekmi uz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  plāno kārtiņu fotoelektroķīmiskajām un fizikālajām īpašībām.

## **Zinātniskā novitāte**

Veikta kapacitatīvas uzlādes procesu atdalīšana no lādiņa pārmēses procesiem induktīva sprieguma impulsa ūdens elektrolīzes procesā. Praktiski šo procesu atdalīšana ļauj dalīt ūdeni ūdenradī un skābeklī atgriezeniska procesa apstākļos, kas padara ūdens elektrolīzi maksimāli efektīvu.

Padziļināti skaidrota dzelzs oksīda fotoelektroda sintēze impulsu galvanizācijas metodē un impulsu parametru ietekme uz iegūtā materiāla fotoelektrokīmiskajām īpašībām. Ieteikti vairāki veidi, kā uzlabot dzelzs oksīda pārklājuma fotoelektrokīmiskās īpašības gan katodiskā un anodiskā galvanizācijas procesos, gan izsmidzināšanas pirolizē, leģējot tās ar itrija joniem (nav aprakstīts zinātniskajā literatūrā).

Darba praktisko nozīmi nosaka arvien pieaugošā nepieciešamība pēc alternatīva enerģijas nesēja, kas iegūstams no atjaunojamiem resursiem - ūdeņraža. 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 līdz nonāk pie patērētāja, piemēram, ūdeņraža veidā, kur tiek pārvērsta elektrībā un/vai siltumā procesos ar nulles emisijām, tad šāds enerģijas aprites cikls ir pilnībā ekoloģisks. Efektīva ūdens elektrolīze un fotolīze ūdeņraža iegūšanai, izmantojot Saules vai vēja enerģiju, būtu veicinošs faktors ūdeņraža enerģētikas attīstībā.

### **Darba apjoms**

Promocijas darbs satur ievadu un 5 daļas: literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu, vispārīgus secinājumus un aizstāvamās tēzes, kā arī darba ietvaros izdoto publikāciju saraksts. Darba apjoms ir 166 lappuses, tajā ietverti 87 attēli, 12 tabulas un izmantotās literatūras saraksts ar 151 atsaucēm.

### **Darba aprobācija**

Promocijas darbā prezentētie rezultāti aprobēti 9 pilna teksta rakstos no kuriem divi iesniegti publicēšanai, 36 konferenču tēzēs un ir saņemti 2 LV patenti.

## **DARBA SATURS**

### **Literatūras apraksts**

Literatūras apraksts sadalīts divās daļās, kur pirmajā daļā veikta literatūras analīze un akcentētas galvenās atziņas par elektrisko dubultslāni robežā elektrods/elektrolīts, ūdens elektrolīzes un impulsu galvanizācijas procesiem. Otrajā daļā analizēta literatūra par hematītu kā fotoelektrodu, tā sintēzes metodēm, leģēšanu ar citiem elementiem, to ietekmi uz struktūru, morfoloģiju un fizikālķīmiskajām īpašībām.

Apkopojot literatūras datus jāsecina, ka sprieguma impulss elektriskajā dubultslānī uz robežvirsmas elektrods-elektrolīts rada būtiski atšķirīgus apstākļus kā tas ir līdzsprieguma gadījumā. Impulsu laikā elektriskajā dubultslānī izdalāma tā daļa, kurā aktīvo jonu koncentrācija pulsē, pie kam pulsējoša dubultslāņa biezums ir apgriezti proporcionāls impulsa frekvencei un impulsa strāvai. Tā kā impulsa frekvence un tā strāva ir viegli palielināma ar mūsdienu impulsu ģeneratoriem, iespējams iegūt sevišķi mazu pulsējošā dubultslāņa biezumu, kas labi nosedz virsmas nano-reljefu, līdz ar to galvanizācijas procesā iegūtā kārtiņa kļūst homogēna. Palielinot impulsa strāvu un frekvenci elektroķīmiskās kodināšanas procesā, palielinās kodināšanas izšķirtspēja.

Jau 1956. gadā Bokris [1] raksta, ka impulsu elektrolīze ir efektīvāka kā tradicionālā elektrolīze. 1970 – tajos gados parādās vesela patentu rinda, kuros apgalvots, ka izgudrota

efektīva elektrolīze sprieguma impulsa režīmā. Patentos aprakstītā ūdens dalīšanas shēma izraisa lielu rezonansi interesentos, bet izskaidrot šo shēmu un tās darbības mehānismu neviens nav spējis līdz šim dienām. Ir atrodama tikai viena publikācija par ūdens elektrolīzi ar induktīviem sprieguma impulsiem, kurā akcentēts, ka tieši ar induktīviem sprieguma impulsiem panākta „ļoti” efektīvā elektrolīze iepriekš minētajos patentos un secināts, ka šāda tipa ūdens elektrolīzes efektivitāte nav atkarīga no elektrolīzes jaudas, kas ir pretrunā ar tradicionālas elektrolīzes uzskatiem [2].

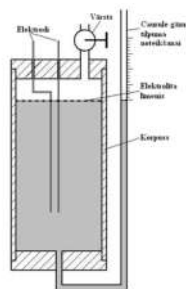
Elektroķīmiskas šūnas ekvivalenta shēma satur nelineārus ķēžu elementus, tādēļ ir ļoti iespējams, ka pulsējoša elektrolīze var uzlabot kopīgo enerģētisko efektivitāti ūdens elektrolīzes procesam. Balstoties uz šo pieņēmumu vairākās publikācijās [3, 4] tiek meklēta rezonanses frekvence uz ekvivalentās shēmas elementiem elektroķīmiskā šūnā, sasniedzot enerģētiskās efektivitātes pieaugumu par 15%.

Kā rāda literatūras pārskats, impulso elektrolīze maz pētīta zinātniskajā literatūrā, lai gan patentī izsniegti dažādiem autoriem un kompānijām. Nav atrodams skaidrojums impulso elektrolīzes procesam, nav skaidri cēloņi sagaidāmajai efektivitātei. Nav pētījumu par reaktīvas dabas ūsu sprieguma impulso 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 impulso elektrolīzes salīdzināšana ar līdzstrāvas elektrolīzi, piemēram, izmantojot voltampēru līknes efektivitātes noteikšanai.

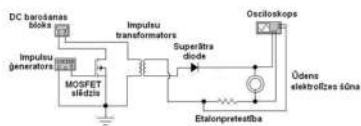
Daudz pētījumu publicēts par dažādu materiālu fotoelektriskajām īpašībām un to pielietošanas iespējām ūdens sadalīšanai redzamajā gaismā. Parādīts, ka viens no piemērotākajiem, visplašāk sastopamajiem un videi draudzīgiem materiāliem varētu būt hematīts, ja vien tā zonu novietojums būtu tuvāk ūdens sadalīšanas 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 visdažādākajiem elementiem. Darba literatūras aprakstā 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 var ietekmēt arī gaismas ģenerēto lādiņnesēju (caurumu un elektronu) rekombināciju un veicināt lādiņu atdalīšanos, palielinot fotoaktivitāti.

### **Metodiskā daļa**

Induktīva sprieguma impulsa kinētikas mērījumiem izmantota pašu taisīta ūdens elektrolīzes šūna, kura sastāv no cilindriska organiskā stikla korpusa, kura abi gali noslēgti ar vākiem (1.attēls a)). Augšējā vākā iestrādāti nerūsējošā tērauda elektrodi (stieple ar diametru 1,5mm), starp kuriem var mainīt savstarpējo attālumu. Apakšējā vākā iestrādāts caurules izvads izdalīto gāzu tilpuma noteikšanai.



a)



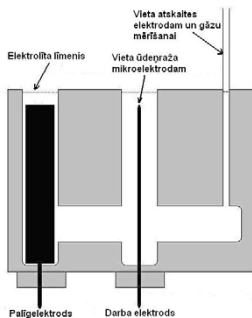
b)

1.attēls. Mērījumos izmantotā ūdens elektrolīzes šūna (a); impulsa ģenerācijas shēma (b).

Elektroda laukums, kas kontaktē ar elektrolītu -  $2,8 \text{ cm}^2$ ; izmantotie elektrolīti - 0,1 M, 0,3M un 0,5M KOH šķīdumi. Pie katra elektrodu savstarpējā attāluma (1mm, 3mm un 5mm) un katras šķīduma koncentrācijas tika reģistrēti sprieguma un strāvas impulsi un mērīti impedances spektri.

Induktīvu sprieguma impulsa ģenerēšanai tika izveidota shēma (1b attēls), kas sastāv no līdzsprieguma barošanas bloka Aligent N5751A, impulsa ģenerators FGF-3015, MOSFET pusvadītāju slēdža IRF840, impulsa transformatora, bloķējošas diodes, ūdens elektrolīzes šūnas kā slodzes, etalonpretestības un oscilogrāfa GDS-2204.

Induktīva sprieguma impulsa elektrolīzi uz dažāda materiāla elektrodiem un izšķīdusā ūdeņraža koncentrācijas mērījumus tiešā katoda tuvumā veica speciāli šim mērķim izveidotā šūnā. Šūnu veido trīs atsevišķas kameras, kas savienotas savā starpā ar elektrolīta tiltu (2.attēls). Pirmajā kamerā ir niķeļa plāksnes palīgelektrods; otrajā kamerā ievieto darba elektrodus - platīna un volframa stieples (diametrs 0,5 mm, garums 100 mm). Par elektrolītu izmantoja 0,1 un 0,2 M KOH šķīdumus.



2.attēls. Ūdens elektrolīzes šūna ar iespēju mērīt izšķīdusā ūdeņraža koncentrāciju.

Lai novērtētu izdalītā ūdeņraža daudzumu elektroda tuvumā, kas izšķīdis elektrolītā, izmantots Klarka tipa mikrosensors (Unisense, Dānija). Mikrosensora galu veido 100 μm diametra stikla caurulīte ar silikona membrānu, un to novieto 1 mm attālumā no pētāmā elektroda virsmas. 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.

Impulsa elektrolīzes salīdzināšanai ar DC elektrolīzi Popovs [5] izmantoja impulsa strāvas un virssprieguma efektīvās vērtības, kuras, mainot impulsa amplitūdu, atliek virssprieguma – strāvas plaknē, tā iegūstot voltampēru (VA) raksturlielni, kas tiek salīdzināta ar DC režīmā iegūto VA raksturlielni. Efektīvo strāvas un virssprieguma vērtību uzdod ar sekojošām izteiksmēm [5]:

$$i_{eff} = \frac{nFD}{T} \int_0^T \frac{\partial C}{\partial x}(0, t) dt \quad (1)$$

$$\eta_{eff} = \frac{1}{T} \int_0^T \eta(t) dt \quad (2)$$

kur  $n$  – elementāro lādiņu 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). (1) izteiksmē  $i_{eff}$  iegūst no koncentrācijas gradienta, savukārt, lai atrastu gradientu, jārisina Ficka difūzijas likums, kas var sarežģīt uzdevumu. Mūsu darbā strāvas impulss tiek iegūts procesa laikā, tādēļ (1) izteiksmi var vienkāršot, iegūstot to līdzīgu (2) izteiksmei:

$$i_{eff} = \frac{\eta_i}{T} \int_0^T i(t) dt \quad (3)$$

kur,  $\eta_i$  ir strāvas lietderības koeficients ūdens elektrolīzes procesam.

Mainot impulsa amplitūdu, reģistrējot sprieguma atkarību no laika un strāvas atkarību no laika, izmantojot (2) un (3) izteiksmi iegūst efektīvās virssprieguma un strāvas vērtības.

Elektrolīts tika pagatavots no dejonizēta ūdens un KOH elektrolīta koncentrācijās: 0,1M KOH, 0,3M KOH un 0,5M KOH; pie katras šķīduma koncentrācijas procesa kinētiku pētīja trīs attālumos: 1mm, 3mm un 5mm.

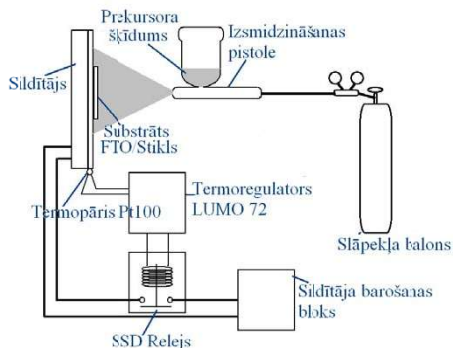
Lai atrastu efektīvo strāvas vērtību pēc izteiksmes (3), eksperimenta laikā bija jānosaka gāzu izdalīšanās daudzums, ko noteicām ar izspiešanas metodi. Pie katra punkta gāze tika mērīta 10 reizes, tad atrasta gāzu izdalīšanās daudzuma vidējā vērtība un novērtēta kļūda.

Vienas koncentrācijas šķīdumā un pie viena elektroda attāluma tika reģistrēti vairāki impulsi ar dažādām amplitūdām un ar dažādām efektīvajām vērtībām, kuras ieguva, izmantojot (2) un (3) vienādojumus. Šīs vērtības atliekot VA plaknē iegūst VA raksturlielni. Pie vienas un tās

pašas konfigurācijas elektrodiem un šķīduma koncentrācijas tiek uzņemta arī līdzstrāvas VA raksturliktne ar VoltaLab PGZ 301 potenciostatu cikliskās voltametrijas režīmā: no -2,5V līdz +2,5V ar izvēršes ātrumu 50mV/s divu elektrodu slēguma shēmā. Iegūtās līdzstrāvas voltampēru raksturliktnes tika salīdzinātas ar impulsu režīmā konstruētām VA raksturliktnēm.

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 pirolīzē ar nesējgāzes palīdzību uz sakarsētas pamatnes vairākkārtīgi tiek izsmidzināts metālu sāļu šķīdums (prekursoru šķīdums). Šķīduma pilieni saduras ar karsto pamatni, un ja nav iztvaikojuši jau iepriekš, tad izplūst pa tās virsmu, vienlaicīgi izreaģējot un termiski sadaloties. Šķīduma sastāvdaļas tiek izvēlētas tā, lai reaģenti un gala produkti, kuriem nav jāietilpst plānotās plānās kārtiņas sastāvā, šī procesa laikā iztvaikotu [6].

Izsmidzināšanas pirolīzes iekārtai (3. attēls) sildītāja temperatūras kontrolei tiek izmantots termopāris Pt100 un termokontrolieris LUMO72, kurš vada SSD releju, kas ieslēdz vai izslēdz sildītāja barošanu. Prekursora šķīdumu izsmidzina ar pneimatisku izsmidzināšanas sistēmu SIRA 06XT299 (Taivāna), par nesošo gāzi izmantojot slāpekli. Sākuma stadijā, lai sintezētu tīru  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , tiek sagatavots  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,1M šķīdums dejonizētā ūdenī, bet lai iegūtu ar itriju aizvietota hematīta  $\text{Y}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  plānas kārtiņas, papildus tiek sagatavots 0,1M  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  šķīdums dejonizētā ūdenī, kurš tiek sajaukts noteiktās tilpuma attiecībās (skatīt 1. tabulu) ar dzelzs hlorīda šķīdumu un maisīts 1 h istabas temperatūrā.



3.attēls. Izsmidzināšanas pirolīzes stenda shematiskais attēls.

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  |

|                        |         |        |
|------------------------|---------|--------|
| $Y_{0,1}Fe_{1,9}O_3$   | 19 ml   | 1 ml   |
| $Y_{0,15}Fe_{1,85}O_3$ | 18,5 ml | 1,5 ml |
| $Y_{0,2}Fe_{1,8}O_3$   | 18 ml   | 0,2 ml |

Sagatavotais prekursoru šķīdums tiek ieliets izsmidzināšanas pistoles rezervuārā un ar ātrumu 4 ml/min pie nesošās gāzes spiediena 2,5 bar izsmidzināts uz stikla plāksnes, kas pārklāta ar elektrovadošu ar fluoru leģētu alvas oksīda (FTO) kārtiņu. FTO/stikls pamatne tika piestiprināta pie sildītāja plates, 3mm augšējo daļu aizsedzot ar alumīnija foliju (kontakta vieta fotoelektroķīmiskajiem mērījumiem). Pamatne tiek uzsildīta līdz 400 °C ar ātrumu 10 °C/min; izsmidzināšanas sekvenca vienam ciklam izvēlēta sekojoša: 0,5 sekundes smidzina, 30 sekundes pauze (nepieciešama, lai pilieni, saplokot uz karstās pamatnes, paspētu kristalizēties līdz nākamajam izsmidzināšanas ciklam). Mainot ciklu skaitu, ir iespējams iegūt dažāda biezuma kārtiņas; mūsu darbā tas tika mainījās no 15 līdz 45 cikliem. Pēc smidzināšanas pamatni dzesēja ar ātrumu 5 °C/min. Tad paraugus ievietoja krāsnī un apdedzināja 500 °C 30 min, kas nepieciešams, lai uznestais materiāls pilnīgi kristalizētos par hematīta fāzi. Krāsnis uzsildīšanas ātrums - 5°C/min, dzesēšana noritēja dabīgi, izslēgtai krāsnij atdziestot līdz istabas temperatūrai.

Katodiskā galvanizācijas metode tika izmantota neleģētu hematīta  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plāno kārtiņu iegūšanai uz FTO/stikls pamatnes (1,3 x 2,5 cm) no galvanizācijas šķīduma 5mM FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O + 5mM KF•2H<sub>2</sub>O + 0,1M KCl pie 40 °C trīs elektrodu elektroķīmiskajā šūnā (12 cm<sup>2</sup> platfina loksne kā palīgelektrods un standarta piesātināts kalomela elektrods (SCE) kā atskaites elektrods) ar potenciostatam VoltaLab PGZ 301. Pirms galvanizācijas procesa uzsākšanas, 30 ml galvanizācijas šķīdumam pievienoja 3 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 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. Optimizējot uznesšanas režīmu, gala potenciāli tika mainīti, bet labākos rezultātus ieguva, ja tās bija 0mV un -200mV. Lai iegūtu dažāda biezuma kārtiņas, ciklu skaits tika mainīts, minimālais - 15.

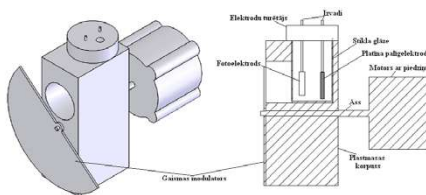
PP galvanizācijas laikā potenciāls tika mainīts lēcieneidīgi starp divām potenciāla vērtībām, kuras atbilda PC režīmam, lai vēlāk varētu salīdzināt fizikālās un fotoelektroķīmiskās īpašības iegūtajiem pārklājumiem. PP režīmā izmantoja divas frekvences: 0,25 Hz un 1Hz.

Pēc PC un PP galvanizācijas paraugi tika ievietoti krāsnī un karsēti 1h pie 450°C; temperatūras celšanas ātrums no istabas temperatūras līdz 450°C - 5 °C/min, dzesēšana līdz istabas temperatūrai – krāsnij atdziestot dabīgā ceļā.

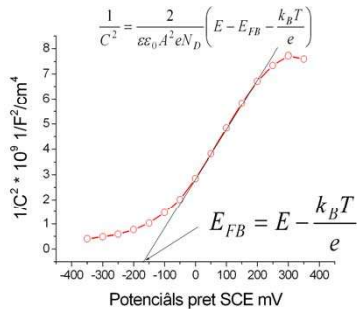
Anodiska galvanizācijas metode tika izmantota neleģētu hematīta  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plāno kārtiņu iegūšanai galvanizācijas šķīdumā FeCl<sub>2</sub> 0,02M pie 75 °C uz FTO/stikls pamatnes (1,3 x 2,5 cm), kas kalpoja kā darba elektrods. Izmantota tika trīs elektrodu elektroķīmiskajā šūnā ar 12 cm<sup>2</sup> platfina loksni kā palīgelektrodu un SCE kā atskaites elektrodu un potenciostats VoltaLab PGZ 301. Tāpat kā katodiskā galvanizācijā, arī anodiskajā izmantoja divus atšķirīgus

galvanizācijas režīmus: potenciostatisku un pulsējoša potenciāla (PP). 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 pie divām frekvencēm - 0,25 Hz un 1 Hz frekvences. Pēc galvanizācijas paraugi tika ievietoti krāsnī un karsēti 1h 450°C, krāsnij uzsilstot ar ātrumu 5 °C/min un dziestot dabīgā ceļā.

Iegūto materiālu raksturošanai izmantoja virsmas profilometriju (biezuma noteikšanai), rentgenstaru difrakcijas fāžu analīzi, skenējošo elektronu mikroskopiju, rentgenstaru fotoelektronu spektroskopiju, optisko īpašību mērījumus un elektroķīmiskās impedances spektroskopiju. Fotostrāvas mērījumos izmantoja paštaisītu fotoelektroķīmisko šūnu (4. attēls) no POM plastmasas ar diviem perpendikulāriem urbumiem. Vertikālajā urbumā tiek ievietota apaļa stikla kivetē ar elektrolītu darba elektrodam (kārtiņa uz FTO/stikls pamatnes), palīgelektrodam (Pt loksne 12 cm<sup>2</sup>) un atskaites elektrodam (SCE). Plastmasas korpusā, zem horizontālā un vertikālā urbuma, tika izvadīta ass, kuras vienā galā piestiprināts elektromotors un otrā – gaismas modulators. Gaismas modulators sastāvēja no metāla loksnes pusriņķa veidā, un, motoram griežoties, horizontālais urbums periodiski tika aizsegts un atsegts, veidojot tumsas un gaismas intervālus. Mērījumam sagatavotu šūnu pieslēdza potenciostatam VoltaLab PGZ 301 un 30 minūtes tiek mērīts atvērta ķēdes potenciāls, pēc tam seko fotostrāvas mērījums, kura laikā potenciostats strādā lineārā sprieguma ciklēšanas režīmā spriegumu intervālā no -400 mV līdz +400mV (2mV/s), tādā veidā uzņemot voltampēru raksturlīkni. Paralēli voltampēru raksturlīknes mērījumam tiek ieslēgts gaismas avots un gaismas modulators, kura rotācijas ātrumu bija 2,5 apgriezieni minūtē, veidojot šūnā 20 sekundes tumsas intervālu, kam sekoja 20 sekundes gaismas intervāls. Par gaismas avotu darbā izmantoja 30W LED prožektoru, kuram starojuma spektrs līdzīgs kā Saulei spektra redzamajā daļā. Kad modulators atvērts gaismai, voltampēru raksturlīknē strāva pieauga foto-reakcijas dēļ, bet iestājoties tumsas intervālam, strāva samazinās līdz sākotnējai vērtībai. Paraugu raksturojošās fotostrāvas vērtība tika iegūta, aprēķinot starpību starp gaismas strāvu un tumsas strāvu.



4.attēls. Fotoelektroķīmiskās šūnas uzbūve.



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

Motta – Šotki grafiku ieguva fiksētas frekvences režīmā pie 10 kHz frekvences, mainot potenciālu no -500 mV līdz +200mV ar soli 50 mV. 5.attēlā ir parādīts Motta – Šotki grafika piemērs, kas iegūts jau ar VoltaLab PGZ 301 potenciostatu fiksētas frekvences impedances mērījuma režīmā. Tāpat attēlā ir dots Motta – Šotki vienādojums, kur  $C$  – barjeras slāņa kapacitāte,  $\epsilon$  – pusvadītāja materiāla relatīvā dielektriskā caurlaidība,  $\epsilon_0$  – 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  $E_{FB}$ .

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

$$k = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \quad (4)$$

un no (4) izsaka  $N_D$ :

$$N_D = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e k} \quad (5)$$

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

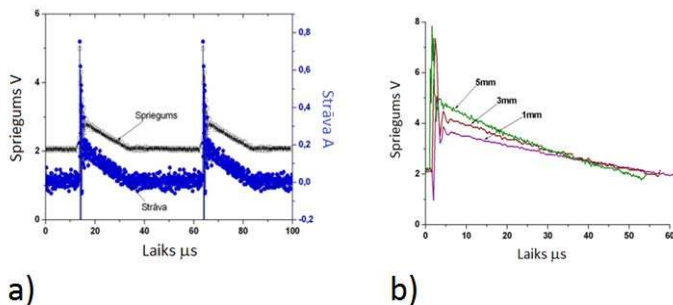
$$\omega = \frac{C}{\epsilon\epsilon_0 A} \quad (6)$$

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

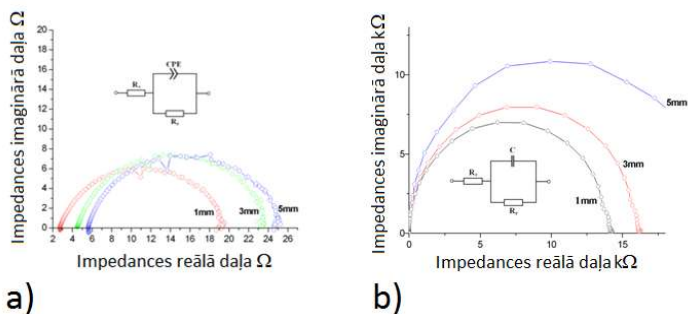
## Rezultāti un to izvērtējums

### Impulsu elektrolīze

Induktīva sprieguma un strāvas impulsu kinētiku ūdens elektrolīzes šūnā (6a attēls) var sadalīt divās būtiski atšķirīgās daļās: strauji augošs sākums (aptuveni  $1\mu\text{s}$ ) un lēni dilstoša izlādes aste (aptuveni  $20\mu\text{s}$ ). Pāreja no impulsa straujā sākuma un izlādes asti notiek ar lūzuma punktu. Mainot elektrodu savstarpējo attālumu, sprieguma impulsa uzlādes amplitūda mainās (6b attēls) - 5mm attālumam straujās uzlādes beigu amplitūda ir aptuveni 5V, kamēr samazinot attālumu starp elektrodziem līdz 3mm un 1mm, sprieguma vērtība uzlādes beigās krīt līdz 4,2V un 3,8V attiecīgi.



6.attēls. a) Tipiska sprieguma un strāvas impulsa kinētika ūdens elektrolīzes šūnā; b) Elektrodu savstarpējā attāluma ietekme uz sprieguma impulsa kinētiku.

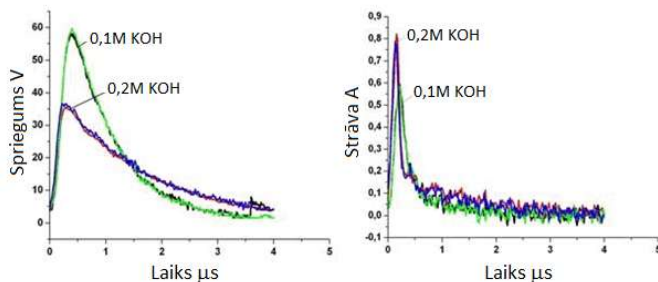


7.attēls. Ūdens elektrolīzes šūnas impedances reālās un imaginārās daļas attiecība 0,1M KOH šķīdumā a) un dejonizētā ūdenī b) pie trim dažādiem elektrodu savstarpējiem attālumiem.

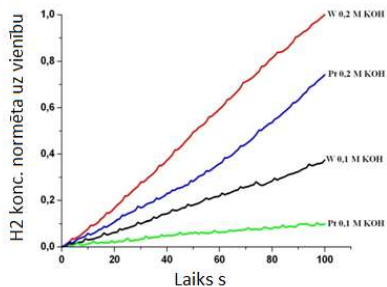
Veicot impedances spektru analīzi 0,1M KOH šķīdumā un modelējot ekvivalento shēmu (7a attēls), noskaidrots, ka relaksācijas laiks elektriskā dubultslāņa kapacitātes un lādiņa pārneses pretestības sistēmai ir ar kārtu milisekunde, kamēr veicot impedanču spektru analīzi

dejonizētā ūdenī (7b attēls), noskaidrojās ka sistēmas relaksācija ir ar kārtu mikrosekunde, kas atbilst ūdens elektrolīzes šūnas ģeometriskā kondensatora kapacitātei un ūdens molekulu dipolu orientācijas pretestībai. Tā kā samazinot elektrodu savstarpējo attālumu (palielinot kapacitāti) sprieguma vērtība pēc ātrā sākuma impulsa krītas, jāsecina, ka impulsa enerģija ir noteikta jau pirms pielikšanas šūnai. Likumsakarīgi, ka palielinoties kapacitātei, kurai pievada impulsu ar vienu un to pašu enerģiju, sprieguma vērtība uz kapacitātes krītas.

Ūdeņraža izdalīšanās reakcijas uz platīna un volframa elektrodziem elektrolīzes šūnā ir principiāli atšķirīgas. Uz platīna elektroda ūdeņraža izdalīšanās reakcijā lielu lomu spēlē ūdeņraža atomu adsorbēcija uz virsmas tūlīt pēc lādiņa pārnese reakcijas. Volframa elektrodam šādas adsorbēcijas nav. Platīna elektrodam ir mazāka virrsprieguma vērtība salīdzinot ar volframa elektrodu un tiem ir atšķirīgi elektroķīmiskie potenciāli [7]. Eksperimenta laikā uzņemtās sprieguma un strāvas oscilogrammas uz platīna un volframa elektrodziem divos atšķirīgās koncentrācijas šķīdumos (8 attēls) liecina, ka 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 elektrodziem vienādas koncentrācijas KOH šķīdumos.



8.attēls. Sprieguma un strāvas oscilogrammas Pt un W elektrodziem (praktiski sakrīt).

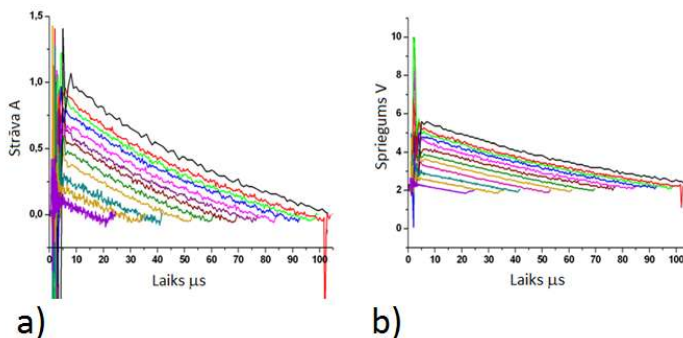


9.attēls. Izšķīdusā ūdeņraža koncentrācijas šķīdumā pieaugšanas raksturs.

Interesantus rezultātus dod izšķīdusā ūdeņraža koncentrācijas mērījumi ar mikrosensoru, kas parāda, ka uz volframa elektrodēm, izšķīdusā ūdeņraža koncentrācija pieaug ātrāk kā uz platīna elektrodēm (9. attēls). Izdalītā ūdeņraža koncentrācija uz platīna elektroda 0,2M KOH šķīdumā no sākuma ir ar mazāku slīpuma koeficientu, un aptuveni pēc 50 sekundēm sāk augt ātrāk, kļūstot taisnei ar tādu pašu stāvumu kā pie volframa elektroda mēritā ūdeņraža koncentrācija.

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 izšķīdusā ūdeņraža sensors. Aptuveni pēc 50 sekundēm mūsu elektrolīzes šūnā ūdeņraža adsorbcija un desorbcija sasniedz dinamisku līdzsvaru uz platīna elektroda, un ūdeņraža izdalīšanās ir tik pat efektīva kā uz volframa elektroda.

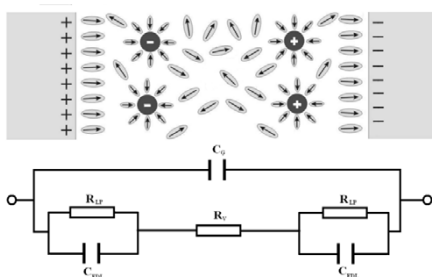
Mainot induktīva sprieguma amplitūdu un atrodot strāvas impulsa un sprieguma impulsa efektīvās vērtības, var iegūt impulsa režīmā analoģu voltampēru raksturlīkni, kā tas ir lineāri cikliskā sprieguma režīmā. Reģistrētas strāvas un sprieguma oscilogrammas pie 12 dažādām impulsa amplitūdām 0,1M KOH šķīdumā un elektrodu savstarpējā attāluma 1mm (10a attēls). Ar gāzu izspiešanas metodi, nosakot izdalītā ūdeņraža daudzumu, tiek aprēķināta strāvas efektīvā vērtība visām impulsa amplitūdām un 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.



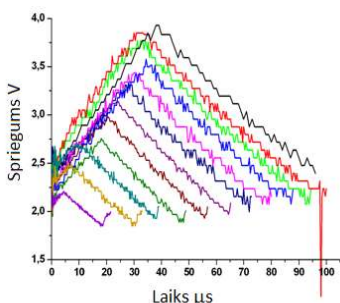
10.attēls. Strāvas a) un sprieguma b) oscilogrammas 0,1 M KOH šķīdumā pie 1mm elektroda attāluma mainot impulsa amplitūdu.

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, 11. attēlā ir dota ūdens elektrolīzes šūnas ekvivalentā shēma, virspusē - tās elementu nozīme reālā vidē:  $C_G$  ir šūnas ģeometriskā

kondensatora 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.

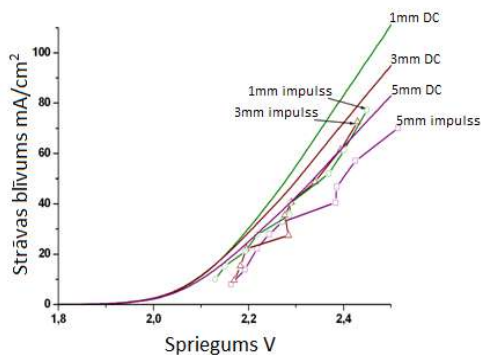


11.attēls. Ūdens molekulu un jonu izvietojums elektrolīzes šūnā un tās ekvivalentā shēma.



12.attēls. Koriģētas sprieguma oscilogrammas elektriskajā dubultslānī uz robežvirsmas metāls-elektrolīts.

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. Noreagēs ģeometriskā šūnas kapacitāte, kurā tiks uzkrāta ātrajā impulsa uzlādes laikā izdalītā enerģija. Bet pēc uzlādes beigām, ģeometriskajā šūnas kapacitātē uzkrātā enerģija pārlādēsies elektriskā dubultslāņa kapacitātē un palielinās potenciālu uz tās un uz šūnas. Potenciālam pārsniedzot ūdeņraža izdalīšanās 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 12. 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 analogā cikliskā potenciāla režīmā iegūtām voltampēru raksturlīkņēm.



13.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 cikliska potenciāla režīmā reģistrētām (DC) polarizācijas līknēm. Voltampēru līkņu līdzība (par piemēru 13.attēlā attēlota cikliska sprieguma režīmā reģistrēta voltampēru raksturīkne un no strāvas un sprieguma impulsa efektīvajām vērtībām modelētas voltampēru raksturīknes) impulsu režīmā un līdzstrāvas režīmā apstiprina izstrādātās sprieguma impulsa 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 pāreses (elektrolīzes) process.

### Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anods fotoelektrolīzei

#### Elektroģalvanizācijas izsmidzināšanas pirolīzes metožu salīdzinājums

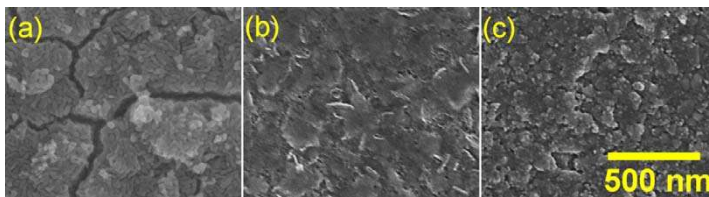
Elektroģalvanizācijas procesā iegūst gaiši dzeltenas kārtiņas, kas liecina par dzelzs oksihidroksīda FeOOH klātbūtni [8]:



Pēc karsēšanas 450 grādos 1h kārtiņas iegūst sarkanbrūnu nokrāsu, liecinot par hematīta fāzi.

Izsmidzināšanas pirolīzes metodē iegūst homogēnas sarkanbrūnas kārtiņas bez redzamām plaisām vai nenoklātiem apgabaliem. Pēc karsēšanas krāsa kārtiņām nemainījās, tādēļ tālāk tika pētītas gan izkarsētas gan neizkarsētas kārtiņas.

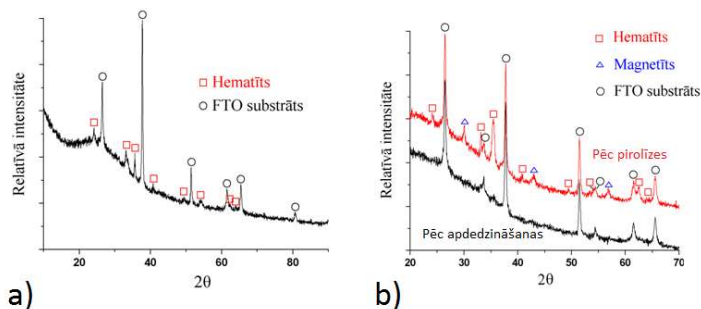
SEM mikrofotogrāfijas izkarsētām elektroģalvanizācijas procesā iegūtajām kārtiņām (14a attēls) virsma noklāta ar zemesriekšņiem līdzīgām granulām, kuru vidējais izmērs 30nm.



14.attēls. Skenējošā elektrona mikroskopa virsmas morfoloģijas mikrofotogrāfijas. (a)- izkarsēta elektrogalvanizēta kārtiņa; (b)-kārtiņa pēc izsmidzināšanas pirolīzes; (c)-izkarsēta izsmidzināšanas pirolīzē iegūta kārtiņa.

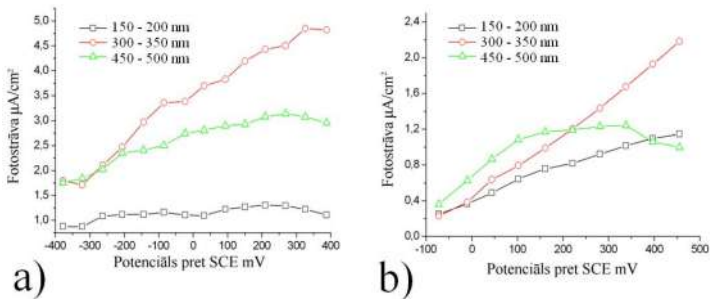
Kārtiņā redzamas arī mezoporas un plaisas ar platumu 20 - 50 nm. Mikrofotogrāfija kārtiņai pēc izsmidzināšanas pirolīzes (14b attēls) rāda neizteiktu struktūru, ietverot daudz miglainu apgabalu, caur kuriem vērojami pārsļveidīgi izaugumi ar platumu aptuveni 100nm un biezumu ap 15nm. Miglainie apgabali liecina par amorfas fāzes klātbūtni. Pēc pirolīzes kārtiņu karsēšanas 450 grādos 1h (14c attēls) miglainie apgabali un pārsļveida izaugumi izzūd, atklājot granulu veida morfoloģiju ar dažāda izmēra granulām (15 nm līdz 70 nm). Kopumā, salīdzinot izkarsētas elektrogalvanizētas un izkarsētas izsmidzināšanas pirolīzē iegūtas kārtiņas virsmas, izsmidzināšanas pirolīzē iegūtā kārtiņa ir blīvāka, sastāv no mazākiem graudiem.

XRD analīze liecina, ka abās sintēzes metodēs iegūta hematīta plānā kārtiņa (15. attēls). Hematīta struktūru apstiprina raksturīgie pīķi pie leņķiem  $2\theta = 24, 33, 35, 41, 49, 54, 62$  un  $64$  deg. Kristālītu izmēri tika rēķināti pīķim pie leņķa  $2\theta = 35$  deg. Aprēķini uzrāda, ka abās metodēs kārtiņu kristālītu izmēri ir ap 15nm, kas elektrogalvanizētas kārtiņas gadījumā labāk atbilst SEM mikrofotogrāfijās noteiktajiem graudu izmēriem kā izsmidzināšanas pirolīzē, liecinot par polikristāliskas struktūras veidošanos izsmidzināšanas pirolīzes metodē.



15.attēls. XRD spektrs izkarsētai elektrogalvanizētai kārtiņai a) un izsmidzināšanas pirolīzē iegūtai kārtiņai pirms un pēc apdedzināšanas b).

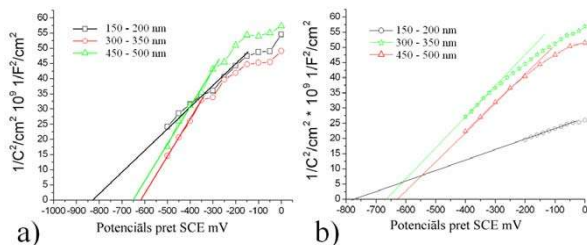
Fotostrāvu mērījumi dažāda biezuma elektrogalvanizētām un izsmidzināšanas pirolīzē sintezētām hematīta kārtiņām attēlotas 16.attēlā.



16.attēls. Fotostrāvu mērījumi a) elektrogalvanizētām kārtiņām; b) izsmidzināšanas pirolīzē sintezētām kārtiņām.

Tās rāda, ka salīdzinoši, elektrogalvanizētu hematīta kārtiņu fotostrāvas ir lielākas kā izsmidzināšanas pirolīzē gatavotu hematīta kārtiņu fotostrāvas. Par galveno priekšrocību elektrogalvanizētām kārtiņām jāpieņem mezoporas starp atsevišķiem graudiem, kas palielina reakcijas laukumu un uzlabo gaismas absorbcijas īpašības. Otra īpašība, kas būtiski ietekmē hematīta fotoanoda aktivitāti, ir kārtiņas biezums. Optimāls kārtiņas biezums, kā noskaidrots fotostrāvu mērījumos, ir aptuveni 300 nm, kad gaismas absorbcijas spējas ir līdzsvarā ar fotoatdalītu lādiņu pārnese īpašībām.

M-S līknes paraugiem kas sagatavoti attiecīgi ar elektrogalvanizācijas metodi un izsmidzināšanas pirolīzes metodi (17.attēlā a) un b) attiecīgi rāda, ka abos gadījumos plānākas kārtiņas plakanas zonas potenciāls nobīdīts vairāk uz negatīvo potenciālu pusi, kā rezultātā ir atvieglota ūdens sadalīšanās reakcija, jo elektronu zonu novietojums atrodas izdevīgākā pozīcijā pret ūdens oksidēšanās reducēšanās potenciāla. Diemžēl šo kārtiņu nepilnīgā gaismas absorbcija neierindo tās līdera pozīcijā no fotostrāvas viedokļa. Arī tumsas lādiņnesēju koncentrācijas ir lielas abām šīm kārtiņām, kas nozīmē, ka plānākas kārtiņas no M-S analīzes viedokļa ir labāki fotoanodi ūdens fotolīzes procesā.



17.attēls. Motta – Šotki grafiki elektrogalvanizētām hematīta kārtiņām a) un izsmidzināšanas pirolīzē sintezētām hematīta kārtiņām b).

2.tabula. Motta – Šotki rezultātu kopsavilkums.

| Kārtniņas biezums | Elektro galvanizācija  |                                 |              | Izsmidzināšanas pirolīze |                                 |              |
|-------------------|------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------------|---------------------------------|--------------|
|                   | $E_{FB}$ pret SCE [mV] | $ND \cdot 10^{20}$ [ $1/cm^3$ ] | $\omega$ [Å] | $E_{FB}$ pret SCE [mV]   | $ND \cdot 10^{20}$ [ $1/cm^3$ ] | $\omega$ [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         |

Palielinoties kārtniņas biezumam, gan plakanas zonas potenciāls, gan pamat-lādiņnesēju koncentrācija kļūst aptuveni vienādi dažādu biezumu kārtniņām. M-S analīzes rezultāti apkopoti 2.tabulā.

### Pulsējoša potenciāla katodiskas galvanizācijas metodē iegūtu $\alpha$ - $Fe_2O_3$ īpašības

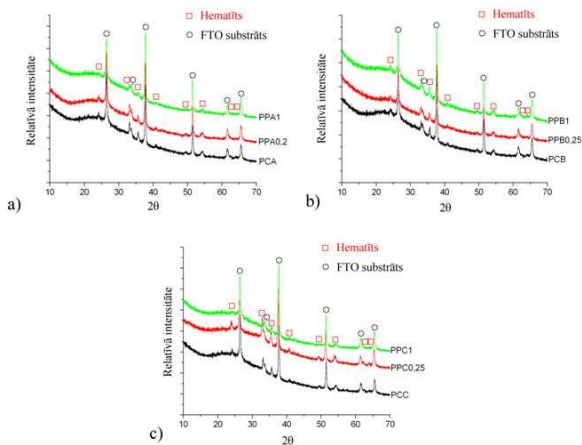
Tālāk tika apskatītas īpašības  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  plānām kārtniņām, kas sintezētas, izmantojot pulsējoša potenciāla katodisku galvanizāciju. 3. tabulā ir parādīti impulsa parametri un tā potenciāla robežvērtības un katram sintēzes gadījumam pievienots savs šifrs, kas tiks lietots turpmāk tekstā, lai atpazītu aprakstāmo paraugu. Pirmkārt, lai spētu salīdzināt pulsējoša potenciāla galvanizāciju ar labi zināmu cikliska potenciāla (PC) galvanizācijas sintēzi, tika atkārtota arī tā. Ja kārtniņa 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, kārtniņa neveidojās, kamēr izmantojot robežvērtības no +200 līdz 800mV, kārtniņa bija nenoturīga un atlobījās no pamatnes. Turpmāk šifrā tiek uzrādīta frekvence, proti, skaitlis 0,25 atbilst frekvencei 0,25Hz ar 50% impulsa aizpildījuma koeficientu, un skaitlis 1 atbilst 1Hz frekvencei ar aizpildījuma koeficientu 50%. Saprotaams, frekvences ietekme pētīta tikai pulsējoša potenciāla režīmā sintezētām hematīta kārtniņām. Ciklojoša potenciāla režīmā potenciāla izvērse ātrums bija 20mV/s visiem paraugiem.

3.tabula. Paraugu atšifrējums pēc tā galvanizācijas apstākļiem

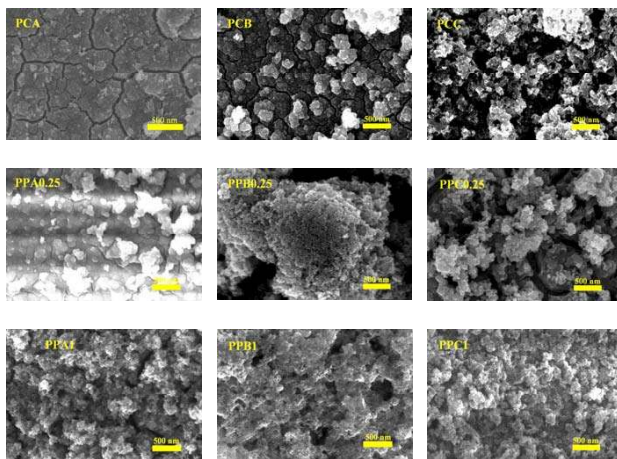
| Cikliska potenciāla galvanizācija  |                    | Pulsējoša potenciāla galvanizācija |                |                    |
|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|----------------|--------------------|
| Pieliktā potenciāla intervāls (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                       | 0,25           | PPB0,25            |

|                   |     |                   |      |         |
|-------------------|-----|-------------------|------|---------|
|                   |     | +200              | 1    | PPB1    |
| No -600 līdz +200 | PCC | No -600 līdz +200 | 0,25 | PPC0,25 |
|                   |     |                   | 1    | PPC1    |

Rentgenstaru difraktogrammas (18. attēls) paraugiem, kas iegūti ar galvanizācijas metodi, izmantojot dažādus režīmus, parāda, ka visi paraugi sastāv no hematīta un pamatnei raksturīgajām kristāliskajām fāzēm. Citu kristālo fāžu piemaisījumi netika novēroti. Izmantojot Brega–Šērera vienādojumu, tika aprēķināti kristālu izmēri intensīvākajam hematīta kristāliskās fāzes raksturīgajam pīķim. No rezultātiem tika secināts, ka paraugi, kas iegūti pulsējoša potenciāla režīmā, raksturojas ar mazākiem vidējiem kristālu izmēriem. Kristāla izmēru samazināšanos, palielinot frekvenci, var skaidrot sekojoši. Palielinātas galvanizācijas strāvas apstākļos veidojošo kristāla diametrs samazināsies, jo pēdējais ir apgriezti proporcionāls galvanizācijas strāvai [9–11]. Cikliska potenciāla režīmā galvanizācijas strāva samazinās galvanizācijas laikā adsorbētas ūdeņraža jonu koncentrācijas pieauguma un, attiecīgi, virsmas bloķēšanas dēļ. Impulsa galvanizācijā, laikā starp impulsiem, virsma paspēj attīrīties no adsorbētā ūdeņraža, un impulsa laikā strāva ir palielināta; attiecīgi augošā kristāla diametrs samazināsies.



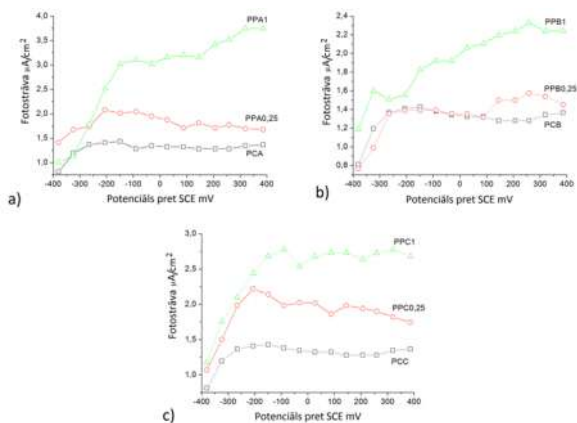
18.attēls. Rentgenstaru difraktogrammas ar ciklisku un pulsējošu potenciālu galvanizācijas metodēs iegūtām hematīta plānajām kārtiņām.



19.attēls. SEM mikrofotogrāfijas ar ciklisku un pulsējošu potenciālu galvanizācijas metodēs iegūtām hematīta plānajām kārtiņām

Kopsavilkuma attēlā par virsmas mikrostruktūru (19. attēls) redzams, ka gan mainot robežpotenciāla vērtības, gan galvanizācijas režīmu no PC uz PP, gan PP režīma frekvenci, mainās virsmas morfoloģija. Apskatot PCA parauga virsmu, vērojams, ka tā sastāv no zemesriekštiem līdzīgām granulām ar atsevišķām plaisām. Vietām parādās materiāla izaugumi uz āru, kas izpaužas kā uz āru vērstas gaišas saliņas. Aplūkojot PCB parauga virsmu, gaišās saliņas ir lielākā koncentrācijā, un tās var definēt kā ziedkāpostiem līdzīgus izaugumus, pie kam plaisu koncentrācija uz virsmas ir samazinājusies, tāpat kā to garums. Aplūkojot PCC parauga virsmu, liekas, ka saliņas ir eksplodējušas, veidojot pa vidu poru. Uz PPA0,25 virsmas nav redzamas izteiktas graudu robežvirsmas un plaisu koncentrācija ir būtiski samazinājusies, liecinot, ka virsma ir homogēnāka.

Fotostrāvu līkņu raksturs visiem galvanizētiem paraugiem (20.attēls) visos gadījumos ir līdzīgs, proti, fotostrāva negatīvo potenciālu rajonā, palielinot potenciālu, pieaug, un tad sasniedz plato. Cikliska potenciāla režīmā iegūtu hematīta kārtiņu 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 (to veido salīdzinoši lieli nanodaļiņu agregāti >2 $\mu$ m, kas cits no cita atrodas relatīvi tālu >500nm). Šāda mikrostruktūra varētu kavēt efektīvu fotoģenerēto lādiņu pārnesi, jo fotoatdalītu lādiņnesēju (caurumu) difūzijas ceļa garums ir 2 - 4 nm [12]. Tāpat šādu nanodaļiņu agregātu tilpumā ir apgrūtināta elektrolīta iekļūšana un reakcijas produktu apmaiņa.



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

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 kristalītu 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, palielinās fotostrāva, negatīvā virzienā nobīdās hematīta plakanas zonas potenciāls, samazinās lādiņnesēju koncentrācija un pieaug barjeras slāņa biezums. Ja tumšas lādiņnesēju koncentrācija ir samazinājusies, tas liecina par skābekļa vakanču koncentrācijas samazināšanos un attiecīgi barjeras slāņa biezuma pieaugumu [13].

### Anodiskas galvanizācijas metodē iegūtu $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> īpašības

Anodiska  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plāno kārtiņu galvanizācija tika veikta 0,02M FeCl<sub>2</sub> 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 iepriekš, un kurā Fe<sup>3+</sup> šķīdība uz substrāta tika panākta ar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reducēšanos OH<sup>-</sup> jonā un lokālu pH paaugstināšanu elektroda tuvumā, anodiskā galvanizācijā tiek mainīta dzelzs jona oksidācijas pakāpe galvanizācijas laikā, kur Fe<sup>2+</sup> jons pie anoda atdod elektronu, kļūstot par Fe<sup>3+</sup> un tālāk ierobežotas šķīdības dēļ izgulsnējas uz anoda virsmas dzelzs oksihidrāta formā.

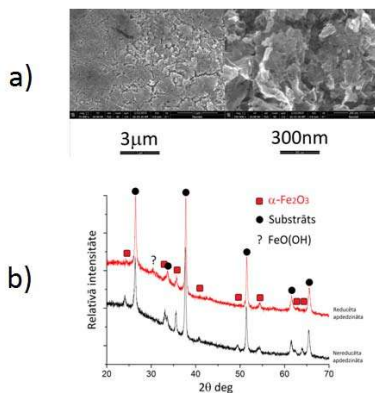
Frekvencu ietekme uz kārtiņu fizikālajām un fotoelektroķīmiskajām īpašībām nebija tik ievērojama, kā tas tika novērots katodiski galvanizētu kārtiņu gadījumā. Savukārt, šajā darba

sadaļā par anodiski galvanizētu hematīta plāno kārtiņu īpašībām tika atrasta jauna metode, kā paaugstināt hematīta kārtiņu fotoaktivitāti.

Tūlīt pēc anodiskas kārtiņas galvanizāciju 0,02M FeCl<sub>2</sub> 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 [14]. Dzelzs monoksīda veidošanās negatīva potenciāla pielikšanas rezultātā notiek pēc reakcijas  $\text{FeOOH} + e \rightarrow \text{FeO} + \text{OH}^-$ .

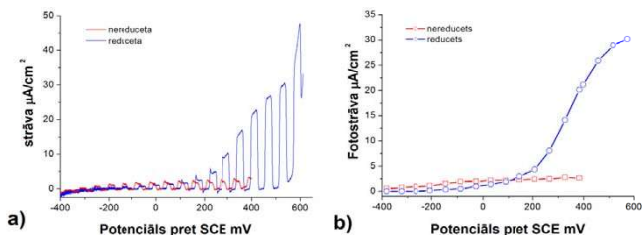
SEM virsmas attēli reducētai apdedzinātai kārtiņai attēloti 21.attēlā (a). Mazākas izšķirtspējas attēlā redzams, ka virsmu veido homogēni apgabali, kas atdalīti ar dažāda izmēra plaisām. Lielākas izšķirtspējas attēlā redzams, ka kārtiņas nanostruktūra ir sarežģīta un satur dziļas plaisas, kuras malās izkārtojās dažādas formas daļiņas ar vidējo izmēru 25nm.

XRD rezultāti reducētai izkarsētai kārtiņai attēloti 21.attēlā (b). Labākai salīdzināšanai attēlā pievienots arī nereducētas apdedzinātas kārtiņas rentgenstaru difrakcijas spektrs. Spektros pamanāmas būtiskas atšķirības starp abām kārtiņām.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  raksturīgo 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  $2\theta=36\text{deg}$ , ir 41nm, kas ir par aptuveni 20nm mazāks kā nereducētai apdedzinātai kārtiņai.



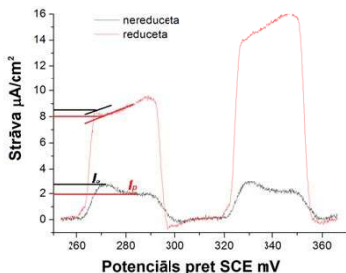
21.attēls. a)- . Anodiski galvanizētas reducētas un izkarsētas kārtiņas virsmas morfoloģija; b)- Rentgenstaru difrakcijas spektrs anodiski galvanizētai nereducētai izkarsētai un anodiski galvanizētai reducētai izkarsētai kārtiņai.

Fotostrāvas atkarībā no potenciāla reducētai apdedzinātai un nereducētai apdedzinātai kārtiņai (22.attēlā (a) un (b)) pieaug anodiskajā virzienā, norādot uz n-tipa vadāmību. Negatīvo potenciālu rajonā lielāka fotostrāva ir nereducētai kārtiņai. Pamanāma fotostrāva reducētai kārtiņai parādās pie -175mV. Pozitīvo potenciālu rajonā pie 400mV reducēta kārtiņa uzrāda septiņas reizes lielāku fotostrāvu kā nereducēta kārtiņa.



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

Lai izskaidrotu reducētas kārtiņas augsto fotoaktivitāti pie anodiskiem potenciāliem, 23.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.

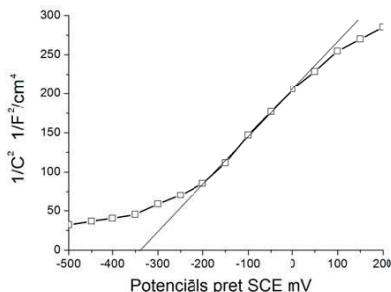


23.attēls. Rekombinācijas pakāpes novērtējums reducētai un nereducētai kārtiņai.

Ir zināms, ka strāvas samazināšanās gaismas intervāla laikā ir saistīta ar fotoģenerēto lādiņu rekombināciju [15]. Tās pakāpi var novērtēt pēc attiecības starp strāvas piesātinājuma vērtību un sākuma vērtību,  $r = (1 - I_p / I_s) * 100\%$ . 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 23.attēlā, tad limitējošais solis ir fundamentāla rekombinācija un nevis fotoatdalītu lādiņu transporta īpašības. Šādi spriežot, var secināt, ka reducētā kārtiņā ir uzlabotas lādiņu pārnese īpašības, kas varētu būt par galveno iemeslu palielinātai fotostrāvai pozitīvo potenciālu reģionā.

To, kādēļ fotostrāva reducētai kārtiņai parādās pie pozitīvākiem potenciāliem, kā nereducētai, labi izskaidro Motta – Šotki līknes reducētai kārtiņai 24.attēlā.



24.attēls. Reducētas kārtiņas Motta – Šotki grafiks

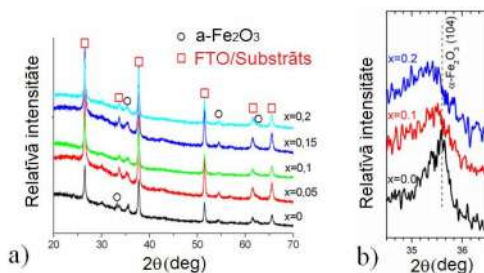
Tas parāda, ka plakanas zonas potenciāls reducētai kārtiņai ir -341mV pret SCE un tas ir nobīdīts par 359 mV pozitīvo potenciālu virzienā, salīdzinot ar nereducētu kārtiņu, kas iegūta, izmantojot anodisko galvanizāciju DC režīmā. Tātad, reducētai kārtiņai ir jāpieliek lielāka līdzsprieguma komponente, lai iniciētu fotoreakciju, un tas apstiprina plakanas zonas potenciāla ietekmi fotoelektrodā. Atrasts, ka reducētai kārtiņai tumsas lādiņnesēju koncentrācija  $N_D = 1,82 \cdot 10^{20}$  un barjeras slāņa biezums pie 0V potenciāla ir 5nm.

### Itrijs piemaisījuma ietekme uz $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> īpašībām

Itrijs ( $Y^{3+}$ ) ir IIIB grupas elements ar valences konfigurāciju  $4d^1 5s^2$  un oksidācijas pakāpi 3+ [16]. Itrijs kā piemaisījuma elements jau izmantots, lai uzlabotu ZnO un TiO<sub>2</sub> fotokatalizatoru un fotoanodu aktivitāti [17-18]. Tajā pat laikā nav pētīta  $Y^{3+}$  ietekme uz  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> īpašībām. Darbā tiks veikta  $Fe^{3+}$  aizvietošana ar  $Y^{3+}$  un pētīta aizvietošanas ietekme uz fotoelektroķīmiskām īpašībām. Aizvietotu  $Y_xFe_{2-x}O_3$  iegūšanai izmantota izsmidzināšanas pirolīzes metode. Galvanizācijas metode aizvietošanai netika izmantota iespējami zemās  $Y^{3+}$  izgulsnēšanās no elektrolīta dēļ, tāpat ir apgrūtināta irtrijs piemaisījuma koncentrācijas maiņa galvanizācijas procesā.

Nemodificētas un ar Y leģētas hematīta kārtiņu rentgenstaru difrakcijas spektri (25a attēls) rāda, ka visi paraugi sastāv no hematīta fāzes (ICDD 86-0550). Citu kristālisko fāžu piemaisījumi, neskaitot FTO pamatnei raksturīgos pīķus, nav atrasti. Netiek novēroti arī Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristāliskajai fāzei raksturīgie maksimumi, kas liecina, ka  $Y^{3+}$  jons hematīta kristālrežģī ir aizvietojis  $Fe^{3+}$  jonus. Jāņem gan vērā, ka tīras Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piemaisījuma fāzes saturs var būt neliels un neparādās līdzās hematīta fāzei. Palielinot Y koncentrāciju, intensīvāks pīķis, kas

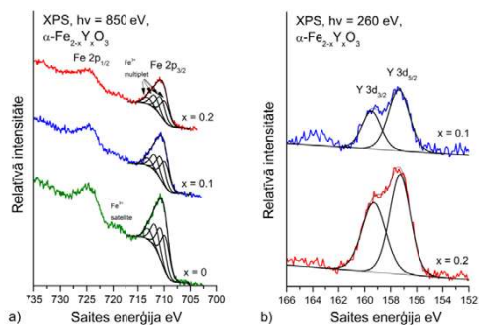
reprezentē hematīta plakni ar Millera indeksu (104) ( $2\theta = 35,5$  deg) nobīdās mazāku leņķu virzienā (25b attēls). Pīķu nobīde augstāku vai zemāku leņķu vērtību virzienā novērota arī, aizvietojot hematītu ar citiem elementiem [19-20]. Elementārās šūnas saraušanās vai izplešanās, leģējot hematītu ar citiem elementiem, tiek saistīta ar dažādiem oktaedra centrā esošo 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 [19], kamēr tādi piejaukuma joni kā  $Fe^{2+}$  (75 pm),  $In^{3+}$  (94 pm) [20],  $Tl^{2+}$  (164 pm),  $Sc^{4+}$  (88.5 pm) [21] palielinās šūnas tilpumu.



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

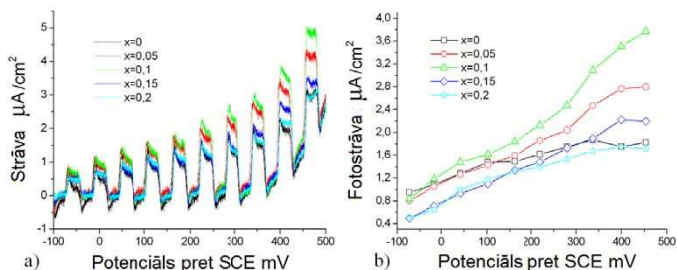
Y jona rādiuss (104pm) ir lielāks kā  $Fe^{3+}$  jona rādiuss (69pm) un atbilstoši sagaidāms, ka elementārās šūnas tilpums, ja tur dzelzs vietā sēž itrijs, palielināsies. Tas atspoguļojas kā rentgenstaru difrakcijas pīķa nobīde mazāku leņķu virzienā (25b attēls).

Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija (XPS) tika veikta ar mērķi noteikt vai  $Y^{3+}$  hematīta struktūrā ir aizvietojis  $Fe^{3+}$  vai arī veido atsevišķu kristālisko  $Y_2O_3$  fāzi.  $Fe2p$  fotoelektronu spektrā (26. attēls) redzami pīķi rodas no zonas  $2p^{3/2}$  (710,8 eV) un  $2p^{1/2}$  (724,7 eV) spin-orbitālās 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. Kā redzams no Y 3d fotoelektronu spektra (26b attēls), Y 3d zona satur divas komponentes spinorbitālās sašķelšanās dēļ:  $3d^{5/2}$  (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 [22], līdzīgi kā  $Y_2O_3$  savienojumā Y  $3d^{5/2}$  fotoelektrona pīķis atrodas pie 156,8 eV [23]. Ar Y leģētās hematīta kārtiņās šī nobīde ir novērota lielāka, kas nozīmē, ka  $Y^{3+}$  hematīta ir aizvietojis  $Fe^{3+}$ . Rezultāti rāda, ka arī citu itrija-skābekļa savienojumu veidošanās mūsu paraugā ir izslēgta. No literatūras ir zināms, ka itrija ortoferīta ( $YFeO$ ) Y  $3d^{5/2}$  pīķis spektrā atrodas pie 157,5 eV [24]. Iepriekš ir arī ticis demonstrēts, ka karbonāti un hidroksilkarbonātu savienojumi rada pozitīvu Y saites enerģijas nobīdi [23]. Tomēr karbonātu un hidroksilkarbonātu savienojumos Y  $3d^{5/2}$  pīķi atrodas pie 158,6 eV.



26.attēls. Fotoelektronu spektrs Fe2p (a) un Y3d (b) zonām tīram un ar Y leģētam hematīta paraugiem.

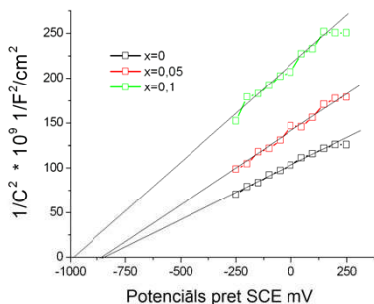
Lai noteiktu relatīvo Y koncentrāciju uz parauga virsmas, tika lietota Fe2p un Y 3d pīķu laukuma attiecība. Pirms pīķu laukuma aprēķināšanas tika noņemts spektrālais fons ar programmatūras CasaXPS palīdzību. Paraugam  $Y_{0,1}Fe_{1,9}O_3$  laukumu attiecība bija 6,6, bet paraugam  $Y_{0,2}Fe_{1,8}O_3$  tā bija 3,1. Tas liecina par Y koncentrācijas palielināšanos uz parauga virsmas slāni, palielinot tā koncentrāciju paraugā.



27.attēls. a) – Voltampēru raksturlīkne ar gaismas-tumsas modulāciju  $Y_xFe_{2-x}O_3$  paraugiem; b) – fotostrāvas, iegūtas no starpības starp tumsas un gaismas strāvām  $Y_xFe_{2-x}O_3$  paraugiem.

Voltampēru raksturlīkne modulētas gaismas un tumsas režīmā tīram un ar Y leģētiem paraugiem (27a attēls) rāda, ka visiem paraugiem gaismas intervālā strāva pieaug anodiskā virzienā liecinot, ka fotoelektrods ir n-tipa pusvadītājs. Fotostrāvu vērtības (27b attēls) liecina, ka palielinot Y koncentrāciju līdz  $Y_{0,1}Fe_{1,9}O_3$ , fotostrāva pieaug turpinot palielināt koncentrāciju, tā samazinās. Tas nozīmē, ka līdz optimālai Y koncentrācijai, kas ir 5at% (Y/Fe+Y),  $Y^{3+}$  aizstājot  $Fe^{3+}$  jona vietu, fotoaktivāte pieaug, bet piemaisījuma koncentrācijai turpinot pieaugt, rodas pretējs efekts, kas var būt saistīts ar itrīja lielākās koncentrācijas izraisītu fotoģenerētu lādiņu izkliedi un tai sekojošu ātrāku rekombināciju [25].

Lai labāk saprastu lādiņa pārnēsi, kā arī noskaidrotu plakanas zonas potenciālu, tumsas lādiņnesēju koncentrāciju un barjeras slāņa biezumu, tīram un ar Y leģētiem hematīta paraugiem tika veikta Motta – Šotki analīze. Grafiki  $x=0$ ;  $0,05$  un  $0,1$  ( $Y_xFe_{2-x}O_3$ ) paraugiem (28. attēls) pētāmajā potenciālu intervālā un ekstrapolācijas līknes rāda, 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.



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

4.tabula. Motta – Šotki analīzes rezultātu kopsavilkums

| $Y_xFe_{2-x}O_3$ | $E_{FB}$ vs SCE [mV] | $N_D * 10^{20}$ [ $1/cm^3$ ] | $\omega$ [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           |

4.tabulā ir apkopoti rezultāti par tumsas lādiņnesēju koncentrāciju  $N_D$  un barjeras slāņa biezumu  $\omega$ , kas rāda, ka palielinot Y koncentrāciju, samazinās tumsas lādiņnesēju koncentrācija un palielinās barjeras slāņu biezums. Tumsas 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 pārvieto izdevīgākā pozīcijā valences un vadītspējas zonas

attiecībā pret ūdens oksidēšanās-reducēšanās potenciālu, kas saistīts tikai ar šķīdumu un nemainīgi paliek pie savas vērtības.

Veicot ar Y leģētu hematīta fotoanodu izpēti, pierādīts, ka  $Y^{3+}$  iebūvējas hematīta struktūrā, aizstājot  $Fe^{3+}$  jonu.  $Y^{3+}$  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 leģēta hematīta fotoanoda plakanas zonas potenciāla nobīdes katodisko potenciālu virzienā dēļ, kas nostāda valences un vadītspējas zonas enerģētiskajā skalā izdevīgākā pozīcijā attiecībā pret ūdens oksidēšanās – reducēšanās potenciālu. Samazinātas tumsas lādiņnesēju koncentrācijas rezultātā leģētam materiālam tiek palielināts barjeras slāņa biezums, kas fotoreakcijas laikā palielina ilgdzīvojošu fotoerosinātu lādiņu koncentrāciju. Ilgdzīvojošu fotoerosinātu lādiņu koncentrācija ir svarīgs kritērijs, lai samazinātu rekombinācijas reakcijas īpatnību un palielinātu fotoanoda ģenerēto fotostrāvu.

## 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 tālāk (gara un lēzena izlādes aste);

1.2. Ātrā uzlāde saistīta ar elektrolīzes šūnas ģeometriskās kapacitātes (mazākā kapacitāte šūnas ekvivalentajā shēmā) uzlādi, kamēr garā izlādes aste atspoguļo ģeometriskajā kapacitātē uzkrātā lādiņa pānesi uz elektrisko dubultslāni un tā izlādi lādiņa pārnēsēšanas reakcijās uz robežvirsmas elektrolīti/metāls;

1.3. 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;

1.4. Ar mikroelektroda sensoru 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;

1.5. Izstrādāta empīriskā metode induktīva sprieguma impulsa elektrolīzes un līdzsprieguma elektrolīzes procesa salīdzināšanai, izmantojot voltampēru raksturliņus.

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

2.1. Ar izsmidzināšanas pirolīzes metodi iegūst jaukta sastāva (hematīts + magnetīts) vāji strukturētas (morfoloģija pārslu veidā) plānas kārtiņas ar vidēju fotoaktivitāti;

- 2.2. Ar katodiskas galvanizācijas metodi 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 nanostruktūra;
- 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 impulsu frekvenci, palielinās fotostrāva.
- 2.4. Ar taisnstūrveida katodisku sprieguma impulsu, kas mainās no 0mV līdz -200mV, galvanizētu hematīta kārtiņu vidējais kristalīta izmērs samazinās un virsmas mikrostruktūra 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 elektrodos – elektrolīts, biežums 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 leģētās dzelzs oksīda plānās kārtiņas, kuru XRD spektrā ir tikai hematīta fāze, pie kam, palielinot itrija koncentrāciju, hematīta elementārās šūnas tilpums palielinās, un vidējais kristalītu izmērs samazinās;
- 2.9.  $\text{Y}^{3+}$  hematīta struktūrā aizstāj  $\text{Fe}^{3+}$  jona vietu oktaedrā, samazinot skābekļa vakanču koncentrāciju, kā rezultātā samazinās tumsas lādiņnesēju koncentrācija materiālā un palielinās barjeras slāņa biežums, nobīdās plakanas zonas potenciāls katodiskajā virzienā un efektīvāk atdalās fotoierosināti elektroni – caurumu pāri. Vēl palielinot Y koncentrāciju, piemaisījuma elementi sāk darboties kā rekombinācijas centri un samazina fotoaktivitāti;
- 2.10. Fotostrāvai ar itriju leģētā hematīta kārtiņā ir maksimālā vērtība pie koncentrācijas  $\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_3$ , kas vairāk kā divas reizes pārsniedz tīra hematīta fotostrāvu. Palielinot vēl itrija koncentrāciju hematītā, fotostrāva samazinās.

## 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 ( $\text{FeOOH}$ ) plāno kārtiņu papildus katodiski polarizējot prekursora šķīdumā, jo norisinās kārtiņas reducēšanās reakcija līdz produktiem, kurus kristalizējot, veidojas tīra hematīta fāze ar vēlamo morfologiju.
2. Itrija piejaukums hematīta ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) fotoanoda plānajā kārtiņā līdz noteikti koncentrācijai palielina kārtiņas fotoaktivitāti hematīta plakanas zonas potenciāla katodiskas nobīdes dēļ,  $\text{Y}^{3+}$  jonam stājoties  $\text{Fe}^{3+}$  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 pārnese reakcijas procesā.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. 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
2. 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.
3. Mazloomi K., Sulaiman N., Moayedhi 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.
4. 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
5. Popov K. I., Keča D. N., Vidojkovič S. I. Mathematical model and digital simulation of pulsating overpotential copper electrodeposition// Journal of Applied Electrochemistry – 1976. – Nr.6. – 365. – 370.lpp.
6. 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.
7. 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
8. 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)
9. 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.
10. Pavlatou E. A., Raptakis M., Spyrellis N. Synergistic effect of 2-butyn-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.

11. Paunovic M., Schlesinger M. Fundamentals of Electrochemical Deposition// Electrochemical Society Series – 1998.
12. Barroso M., Pendlebury S. R., Cowan A J., Durrant J. R. Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) water splitting photoanodes// Chemical Science – 2013. – Nr.4. – 2724.
13. Armelao L., Bettinelli M., Casarin M., Granozzi G., Tondello E., Vittadini A. A theoretical and experimental investigation of the electronic structure of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films// Journal of Physics: Condensed Matter – 1995. – Nr.7. – L299. – L305.lpp.
14. Nomura K., Ujihira Y. Conversion Electron Microscopy Study of Thin Film Iron Oxide Photoelectrodes// Thin Solid Films – 1985. – Nr.128. – 225. – 230.lpp.
15. Schrebler R. S., Bello K., Vera F. Cury P., Muñoz E., del Río R., Meier H. G., Córdova R., Dalchiclé E. A. The influence of different electrodeposition E/t programs on the photoelectrochemical properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films// Thin Solid Films – 2010. – Nr.518 – 6844. – 6852.lpp.
16. NIST Chemistry WebBook// <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
17. 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.
18. 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.
19. Kleiman-Shwarscstein A., Huda M. N., Walsh A., Yan Y., Stucky G. D., Hu Y-S., Al-Jassim M. M., McFarland E. W. Electrodeposited Aluminum-Doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photoelectrodes: Experiment and Theory// Chemistry of Materials – 2010. – Nr.22. – 510. – 517.lpp.
20. Rivera R., Pinto H. P., Stashans A., Piedra L. Density functional theory study of Al-doped hematite// Physica Scripta – 2012. – Nr.85. – 015602.
21. Zachary D., Pozun, Henkelman G. Hybrid density functional theory band structure engineering in hematite// The Journal of Chemical Physics – 2011. – Nr.134. – 224706.
22. 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.
23. Gougousi T., Chen Z. Deposition of yttrium oxide thin films in supercritical carbon dioxide// Thin Solid Films – 2008. – Nr.516. – 6197. – 6204.lpp.
24. Racu A.V., Ursu D.H., Kuliukova O.V., Logofatu C., Leca A., Miclau M. Direct low temperature hydrothermal synthesis of YFeO<sub>3</sub> microcrystals// Materials Letters – 2015. – Nr.140. – 107. – 110.lpp.
25. 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.

## AUTORA PUBLIKĀCIJAS

### Raksti žurnālos un zinātnisko rakstu krājumos

#### Raksti recenzētos izdevumos (ir SCOPUS):

1. M. Vanags, J. Kleperis, G. Bajars, A. Lusišs, 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., Lusišs, A., Mezinskis, G., Vanags, M. Preparation and characterization of nanostructured Fe-TiO<sub>2</sub> 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. Andris Šutka, Martins Millers, Martins Vanags, Urmas Joost, Mihael Maiorov, Vambola Kisand, Rainer Pärna, Inna Juhneviča. 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
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. 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

#### **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.**
2. Martins Vanags, Peteris Shipkovs, Janis Kleperis, Gunars Bajars, Andrejs Lusis. 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 Vezgöçlü, M. Oktay Alniak, Ğenay Yalçin; I.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
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 “ Elektrokīmiskās un gāzu analīzes metodes gaismas jutības īpašību pētīšanai fotokatalītiskiem materiāliem”
4. S-7 M. Vanags, A. Šutka “Tira un modificēta hematīta Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plānu kārtiņu fotoelektrokīmisko 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.Aizpuriētis, 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.Aizpuriētis, 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. Lūsis. 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 sliedzņa 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. Lūsis 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 Lūsis. 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. Lusiš. Influence of high voltage AC and magnetic field on water electrolysis. Abstracts, p.145.

**2007.g.**

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

32. J. Blums, M. Vanags, J. Kleperis, Water electrolysis at different current – voltage regimes. Abstracts of, p. 54.
33. M. Vanags, V. Nemcevs, J. Kleperis, Classical and unconventional aspects of water electrolysis. Abstracts, Riga, Latvia, p. 57.
- International Baltic Sea Region Conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2007, Riga, April 2-4, 2007:**
34. M. Vanags, J. Kleperis, G. Bajars, A. Lusiš, Water electrolysis using electrodes with modified surface/volume. ABSTRACTS, p. 44.
35. **International conference “Eco-Balt 2007” May 10-11, 2007, Riga (Latvia):**  
 Martins Vanags, Janis Kleperis, Position of hydrogen energy in Latvian economics; Ūdeņraža enerģētikas vieta Latvijas ekonomikā, Abstracts, p.109.
- 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 Lusiš. Water electrolysis: unconventional aspects.