

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Зимбовский Дмитрий Станиславович

**Синтез оксида меди (I) на проводящих подложках и его
модификация для фотокаталитического разложения воды**

02.00.21 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н., доц., в.н.с. Баранов А.Н.

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Использование водорода в качестве альтернативного топлива и методы его получения .	12
1.2. Физико-химические основы процесса фотокаталитического разложения воды	14
1.3. Требования к фотокатализаторам для разложения воды.....	17
1.4. Типы фотокаталитических систем и методы расчета эффективности.....	19
1.4.1. Фотокаталитические системы.....	19
1.4.2. Эффективность фотокаталитических процессов	21
1.5. Материалы для фотокаталитического разложения воды.....	22
1.5.1. Материалы для фотоанодов	26
1.5.1.1. Диоксид титана (TiO_2)	26
1.5.1.2. α -Оксид железа (III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	26
1.5.1.3. Ванадат висмута (BiVO_4).....	28
1.5.2. Материалы для фотокатодов.....	29
1.5.2.1. Сложные оксиды	29
1.5.2.2. Материалы на основе соединений III-V групп.....	31
1.6. Оксид меди (I) (Cu_2O)	33
1.6.1 Кристаллическое и электронное строение Cu_2O	34
1.6.2. Транспортные полупроводниковые свойства Cu_2O	35
1.6.3. Оптические свойства Cu_2O	37
1.6.4. Фотодеградация в процессе разложения воды.....	40
1.7. Синтез пленок (слоев) оксида меди (I) на проводящих подложках	42
1.7.1. Синтез пленок оксида меди (I) методами окисления меди и сопропорционирования	43
1.7.1.1. Гидротермальный синтез.....	43
1.7.1.2. Методы растворной химии.....	45
1.7.1.3. Анодное окисление меди.....	49

1.7.2. Синтез пленок Cu_2O методом восстановления Cu^{2+} из растворов.....	51
1.7.2.1. Электроосаждение из растворов солей меди с органическими кислотами.....	51
1.7.2.2. Золь-гель синтез пленок Cu_2O	60
1.8. Методы повышения эффективности работы фотокатодов на основе Cu_2O	62
1.8.1. Модифицирование слоя Cu_2O	62
1.8.2. Нанесение и модифицирование дополнительных функциональных слоев	64
1.8.2.1. Модифицирование подложки	64
1.8.2.2. Нанесение электроноакцепторного слоя	69
1.8.2.3. Нанесение сокатализаторов.....	80
1.9 Выводы из обзора литературы	81
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	83
2.1. Исходные вещества и материалы.....	83
2.2. Синтез Cu_2O на проводящих подложках.....	84
2.2.1. Синтез Cu_2O на медных пластинах гидротермальным методом.....	84
2.2.2. Синтез Cu_2O на прозрачных проводящих подложках методом электроосаждения.....	85
2.2.3. Синтез стержней Cu_2O методом химического окисления	86
2.2.4. Синтез стержней Cu_2O методом анодного окисления	86
2.3. Синтез «модифицирующих» материалов.....	87
2.3.1. Синтез наночастиц ZnO	87
2.3.2. Синтез углеродных наночастиц.....	88
2.3.3. Синтез образцов оксида графена.....	89
2.3.3.1. Модифицированный метод Хаммерса	89
2.3.3.2. Электрохимический синтез оксида графена.....	90
2.4. Нанесение «модифицирующих» материалов	90
2.4.1. Нанесение наночастиц ZnO	90
2.4.2. Нанесение оксида графена и углеродных наночастиц.....	91
2.5. Методы исследования полученных материалов.....	91
2.5.1. Растровая электронная микроскопия (РЭМ).....	91

2.5.2. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	91
2.5.3. Оптическая микроскопия	91
2.5.4. Рентгенофазовый анализ (РФА)	92
2.5.5. УФ-видимая спектроскопия поглощения	92
2.5.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия).....	92
2.5.7. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ)	93
2.5.8. Измерение фотокаталитической активности образцов и скорости фотодеградации...	94
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	97
3.1. Синтез и физико-химические свойства оксида меди (I) на проводящих подложках	97
3.1.1. Гидротермальный синтез оксида меди (I) на медной пластине	98
3.1.1.1. Гидротермальная обработка меди	98
3.1.1.2. Оптические и фотокаталитические свойства оксида меди (I) на медной пластине, полученного гидротермальным методом.....	107
3.1.2. Стержни Cu_2O на медной пластине, полученные химическим окислением меди с термическим восстановлением	109
3.1.2.1. Химическое окисление меди.....	110
3.1.2.2. Термическое восстановление образцов, полученных химическим окислением меди	112
3.1.2.3. Оптические и фотокаталитические свойства стержней Cu_2O на медной пластине, полученных химическим окислением меди с термическим восстановлением.....	115
3.1.3. Стержни Cu_2O на медной пластине, полученные анодным окислением меди с термическим восстановлением.....	116
3.1.3.1. Анодное окисление меди.....	117
3.1.3.2. Термическое восстановление образцов, полученных анодным окислением меди	122
3.1.3.3. Оптические и фотокаталитические свойства образцов, полученных анодным окислением с термическим восстановлением	125
3.1.4. Синтез пленок Cu_2O на прозрачных проводящих подложках FTO методом электроосаждения	126
3.1.4.1. Электроосаждение пленок Cu_2O	127

3.1.4.2. Оптические и фотокаталитические свойства образцов, полученных электроосаждением Cu_2O на прозрачные проводящие подложки	134
3.1.5. Сравнение образцов оксида меди (I) на проводящих подложках, полученных гидротермальным методом, анодным и химическим окислением с термическим восстановлением, электроосаждением	137
3.2. Деградация слоев Cu_2O в процессе фотокаталитического разложения воды	140
3.3. Синтез и физико-химические свойства образцов оксида меди (I) на прозрачных проводящих подложках с нанесенными модифицирующими слоями	144
3.3.1. Гетероструктуры $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ на прозрачных проводящих подложках	145
3.3.2. Гетероструктуры Cu_2O /углеродные материалы на прозрачных проводящих подложках	150
3.3.2.1. Морфология и спектральные характеристики углеродных материалов	151
3.3.2.2. Выбор методики нанесения углеродных материалов	154
3.3.2.3. Фотокаталитическая активность гетероструктур «FTO/ Cu_2O /УМ»	157
ВЫВОДЫ	167
ПРИЛОЖЕНИЕ	168
П.1. Характеристика образцов оксида графена	168
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	170

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АО – образец, синтезированный в данной работе анодным окислением меди с термическим восстановлением;

ГТ – образец, синтезированный в данной работе гидротермальным методом;

КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния;

НКЭ – насыщенный каломельный электрод сравнения;

ОВЭ – обратимый водородный электрод сравнения;

ОГ – оксид графена;

ПФКС – порошковая фотокаталитическая система;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

УМ – углеродные материалы;

УНЧ – углеродные наночастицы;

ФЭЯ – фотоэлектрохимическая ячейка;

ХО – образец, синтезированный в данной работе химическим окислением меди с термическим восстановлением;

ШЗЗ – ширина запрещенной зоны;

ЭО – образец, синтезированный в данной работе электроосаждением;

Ag/AgCl – хлорсеребряный электрод сравнения;

FTO (fluorine doped tin oxide) – стекло, покрытое слоем диоксида олова, допированного фтором;

ITO (indium tin oxide) – стекло, покрытое слоем оксида индия, допированного оловом.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Фотокаталитическое разложение воды на полупроводниковых фотокатализаторах под действием солнечного света является одним из перспективных методов получения водорода. Интерес к данному направлению сформировался после публикации исследования японских ученых Fujishima A. и Honda K. в 1972 году в журнале Nature [1], в которой был описан и изучен процесс разложения воды с использованием фотоэлектрохимической ячейки. В качестве фотоанода авторы использовали диоксид титана. На сегодняшний день фотокатализаторы используют в виде порошков и тонкопленочных структур. В случае порошковых фотокатализаторов, их диспергируют непосредственно в воду и под действием падающего света различные участки поверхности фотокатализатора выступают в качестве центров окисления и восстановления в процессе разложения воды, с образованием на них водорода и кислорода. Полупроводники в виде функциональных слоев на проводящих подложках, как правило, используют в качестве одного из электродов в составе двух- или трехэлектродных фотоэлектрохимических ячеек, где они выступают в качестве катода (выделение водорода) или анода (выделение кислорода). В качестве фотокаталитической системы в представленной работе рассматривается фотоэлектрохимическая ячейка, т.к. в данном случае удастся существенно повысить эффективность процесса разложения воды по сравнению с порошковыми реакторами. [2].

Поиск эффективных фотокатализаторов для разложения воды является комплексной задачей, т.к. для них предъявляется ряд одновременно трудновыполнимых условий: оптимальная зонная структура, большая удельная поверхность, способность поглощать свет в широком диапазоне солнечного света, стабильность в процессе использования и т.д. Как правило, стратегия получения высокоэффективного материала заключается в выборе фотокатализатора, отвечающего большинству требований, и проведении дальнейшего модифицирования (допирование, структурирование, осаждение на поверхность модифицирующих материалов). На сегодняшний день актуальным направлением области фотокаталитического разложения воды является создание многокомпонентных фотокатализаторов, включающие в себя несколько гомо- или гетеропереходов, что повышает фотокаталитическую активность и стабильность путем эффективного разделения и экстракции фотогенерированных зарядов от светопоглощающего слоя.

В соответствии с требованиями предъявляемым к фотокатализаторам, основным объектом исследований в данной работе был выбран оксид меди (I). Оксид меди (I) – полупроводник *p*- или *n*-типа (в зависимости от методики получения), обладает оптимальной шириной запрещенной зоны ~2.0 эВ что позволяет поглощать падающее световое излучение в

видимом диапазоне. Потенциалы окисления и восстановления воды находятся в пределах запрещенной зоны полупроводника, что дает принципиальную возможность вести процесс разложения воды без приложения внешнего напряжения. Разработано большое количество методов синтеза самых разнообразных материалов на основе оксида меди (I), а использование данных фотокатализаторов в процессе фотолиза воды и их дальнейшая утилизация является экологически безопасным [3].

Основным недостатком оксида меди (I) является его химическая нестабильность или фотодеградация в процессе разложения воды. Для уменьшения скорости фотодеградации оксида меди (I) используют осаждение на его поверхность модифицирующих слоев, обеспечивающих пространственное разделение фотогенерированных зарядов и повышающих устойчивость к процессу разложения воды (ZnO, TiO₂, Ga₂O₃, оксид графена и т.д.) [4].

В настоящей работе был проведен синтез оксида меди (I) на проводящих подложках методами гидротермального окисления, электроосаждения, химического и анодного окисления с термическим восстановлением с целью получения фотокатализаторов с максимально достижимыми показателями плотности фототока. После реализации первой части было проведено нанесение на поверхность Cu₂O модифицирующих покрытий (наночастицы ZnO, углеродные наночастицы, оксид графена), для уменьшения фотодеградации слоя оксида меди (I) и повышения эффективности в процессе фотокаталитического разложения воды, а также проанализированы основные причины деградации слоя оксида меди (I) в процессе его эксплуатации.

Цель работы – разработка и научное обоснование эффективных методик получения оксида меди (I) на проводящих подложках и его модификация для повышения фотокаталитической активности в процессе разложения воды.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- 1) Получение слоев оксида меди (I) методами гидротермального синтеза, электроосаждения, химического и анодного окисления с термическим восстановлением.
- 2) Определение влияния наиболее важных параметров синтеза на состав, морфологию и фотокаталитическую активность образцов оксида меди (I) на проводящих подложках.
- 3) Определение влияния состава и морфологии модифицирующих покрытий (наночастицы ZnO, углеродные наночастицы, оксид графена) на эффективность и стабильность работы фотокатодов на основе Cu₂O.

В качестве **объектов исследования** были выбраны слои оксида меди (I), синтезированные на медной фольге и прозрачных проводящих подложках, с нанесенными на их поверхность модифицирующими покрытиями: наночастицами оксида цинка, углеродными наночастицами, оксидом графена.

В качестве основных **методов исследования** полученных образцов использовали:

- 1) растровую и просвечивающую электронную микроскопию (РЭМ, ПЭМ);
- 2) оптическую микроскопию;
- 3) рентгенофазовый анализ (РФА);
- 4) УФ-видимую спектроскопию поглощения и диффузного отражения (ДО);
- 5) спектроскопию комбинационного рассеяния (КР);
- 6) измерение фотокаталитической активности.

Научная новизна:

1) Разработана методика синтеза оксида меди (I) с *p*-типом проводимости на медной пластине гидротермальным методом и определены основные термодинамические параметры протекания данного процесса.

2) Предложена новая методика получения фотокатодов на основе Cu_2O , модифицированных наночастицами ZnO , обеспечивающая улучшение стабильности их работы в процессе разложения воды.

3) Разработана новая методика равномерного нанесения модифицирующего слоя намораживанием аэрозоля углеродсодержащего материала (оксид графена, углеродные наночастицы) на поверхность фотокатализатора с последующей сублимационной сушкой.

4) Установлено влияние состава и морфологии оксида графена, нанесенного на поверхность, на фотокаталитическую активность и стабильность работы фотокатодов на основе оксида меди (I).

Практическая значимость.

Результаты данного исследования могут служить критериями выбора метода синтеза и дальнейшей модификации фотокатализаторов для фотокаталитического разложения воды. Полученные в данной работе образцы могут быть использованы в качестве фотоэлектродов в фотоэлектрохимических ячейках для разложения воды под действием солнечного света. Результаты работы составили основу исследований, выполненных в рамках проекта РФФИ (№ 16-03-00488а «Синтез методами «мягкой химии» композитных наноматериалов на основе оксидов меди для фотоэлектрохимического разложения воды под воздействием солнечного излучения»).

Достоверность результатов. Достоверность результатов работы основывается на использовании комплекса современных методов исследования, взаимодополняющих друг друга. Исследование микроструктуры проведено методами РЭМ и ПЭМ, оптической микроскопии. Данные о составе получены с помощью РФА и спектроскопии КР. Для характеристики оптических свойств полученных образцов использовали УФ-видимую спектроскопию поглощения и диффузного отражения. Достоверность данных о фотокаталитической активности

полученных образцов подтверждена измерениями плотности фототока с помощью фотоэлектрохимической ячейки, в основе создания которой лежат рекомендации, представленные в литературе [5].

Положения, выносимые на защиту:

1) Методика гидротермальной обработки медной подложки в щелочном растворе как способ получения фотокатализаторов на основе оксида меди (I), демонстрирующих фотокаталитическую активность в процессе разложения воды.

2) Методика электроосаждения оксида меди (I) на прозрачные проводящие подложки для получения фотокатода, демонстрирующего высокую плотность фототока в процессе разложения воды.

3) Поверхностное модифицирование фотокатодов на основе Cu_2O наночастицами ZnO для повышения стабильности работы в процессе фотокаталитического разложения воды под действием видимого света.

4) Метод намораживания аэрозоля с последующей сублимационной сушкой как способ равномерного нанесения модифицирующего углеродного материала на поверхность оксида меди (I).

5) Результаты исследования влияния состава и морфологии оксида графена, используемого в качестве модифицирующего покрытия, на фотокаталитические свойства и стабильность работы фотокатода на основе оксида меди (I).

Апробация работы. По материалам работы были представлены доклады на российских и международных научных конференциях: XXIV – XXVI международные научные конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2017 – 2019» (2017 – 2019, Москва); Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (2017, Москва) – работа отмечена дипломом «за лучший стендовый доклад»; Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (2018, Москва) – работа отмечена дипломом «за лучший стендовый доклад»; XVIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева» – работа отмечена дипломом «победитель стендовой сессии работ молодых ученых» (2019, Звенигород).

Было подготовлено методическое пособие «Синтез полупроводниковых наноструктур оксида цинка и оксида меди (I)» для работы в спецпрактикуме студентов старших курсов Химического факультета и ФНМ МГУ и было проведено 9 циклов работ в период с 2019 по 2021 гг.

Публикации. Результаты работы были опубликованы в 5 статьях в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, а также в 6 тезисах докладов Всероссийских и Международных научных конференций.

Личный вклад. В основу работы входят результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2016 – 2020 гг. в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Автором проведен анализ литературных данных, получены и исследованы образцы фотокатализаторов на основе оксида меди (I). Разработана методика и собрана лабораторная установка для измерения фотокаталитической активности образцов в процессе фотокаталитического разложения воды. Обработаны полученные данные и подготовлены научные публикации по результатам исследований.

Объем и структура научно-квалификационной работы. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, приложения и списка цитируемой литературы. Объем работы составляет 190 страниц, содержит 119 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 261 пункт.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Использование водорода в качестве альтернативного топлива и методы его получения

Ископаемые нефть, газ, уголь являются, на данный момент, основными энергетическими ресурсами в мире. Сокращение запасов углеводородного сырья и рост потребления энергии во всем мире обуславливают необходимость поиска новых альтернативных видов топлива [6, 7]. Одним из решений данной проблемы является использование энергии Солнца, которая поступает на землю в количествах $5 \cdot 10^{24}$ Дж/год, что на порядки превышает мировое потребление ($3 \cdot 10^{19}$ Дж/год) [7]. На текущий момент выделяют два основных направления преобразования солнечной энергии: использование солнечных элементов для прямого преобразования солнечной энергии в электроэнергию и создание систем, преобразующих солнечную энергию в энергию химических энергоносителей. В случае преобразовании световой энергии в энергию химических энергоносителей наиболее актуальным является получение водорода за счет процессов, имитирующих природный фотосинтез [8].

Использование водорода в качестве альтернативного топлива обусловлено тремя основными факторами:

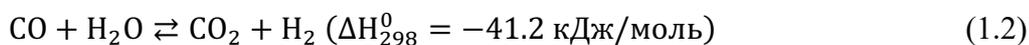
- 1) водород возможно получать из воды – самого распространенного ресурса на планете;
- 2) водород обладает высокой удельной энергоемкостью по сравнению с другими видами топлива (143 МДж/кг для водорода по сравнению с 54 МДж/кг для природного газа);
- 3) Отсутствие вредных выбросов в окружающую атмосферу [9, 10].

Водород в качестве топлива используется для работы топливных элементов, которые преобразуют химическую энергию топлива (водород) в электричество в результате прямой электрохимической реакции. В составе топливных элементов используют катод и анод, разделенные твердым или жидким электролитом (и/или протонпроводящей мембраной). Водород подают в область ячейки с анодом, на котором протекает процесс восстановления с образованием ионов H^+ , способных диффундировать через электролит (и мембрану), в то время как электроны проходят через внешнюю цепь на катод. На катоде происходят процессы окисления кислорода и взаимодействие с протонами, в результате чего образуются молекулы воды [10].

Водород является важным компонентом множества химических производств, таких как нефтепереработка, производство аммиака и метанола, прямое восстановление железа [11]. Молекулярный водород (H_2), в отличие от атомарного (H) присутствует в природе в небольшом количестве. Основная часть водорода встречается в виде соединений с углеродом и кислородом, что обуславливает необходимость использования высокоэнталпийных процессов для

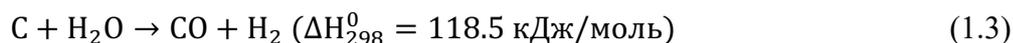
получения H_2 . Основная часть водорода в промышленности производится путем переработки ископаемых углеводородов и электролизом воды [12].

1) Паровая конверсия метана.



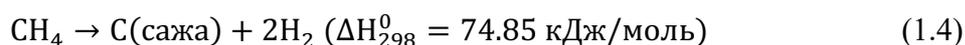
В данном методе природный газ направляется в химические паровые установки риформинга, где при температуре $750 - 850^\circ\text{C}$ на никелевых катализаторах происходит выделение водорода. Преимуществом данного метода является его простота и масштабируемость. Из недостатков выделяют дезактивацию и разрушение катализатора за счет процессов коксообразования. Также следует отметить загрязнение окружающей среды за счет выбросов продуктов переработки природного газа [10, 13].

2) Газификация угля.



Уголь нагревают с водяным паром без доступа воздуха при температуре $800 - 1300^\circ\text{C}$. Данный метод является простым и масштабируемым. Недостаток данного способа – низкий выход водорода и высокая себестоимость [14, 15].

3) Пиролиз метана.



Пиролиз метана проводят при температуре свыше 1200°C с разделением и удалением из реактора твердой (кокса и сажи) и газообразной фракций (водорода) [10].

4) Электролиз воды

Из-за низкой удельной электропроводности воды при электролизе используют водные растворы электролитов. Процесс электролиза протекает, как правило, с использованием двухэлектродной ячейки. При прохождении электрического тока через систему на поверхности электродов происходит разряд ионов и протекают связанные электрохимические процессы. В результате на поверхности катода происходит выделение водорода, а на поверхности анода – кислорода. Основным недостатком электролиза воды является его энергозатратность. Преимуществом данного метода является высокая чистота получаемого водорода. Использование электролиза является целесообразным при малых объемах производства, когда

очистка водорода после обработки углеводородного сырья существенно сказывается на стоимости продукта [10, 16].

Недорогим альтернативным способом получения водорода является фотокаталитическое разложение воды на полупроводниковых катализаторах под действием солнечного света. Преимуществом данного метода является его экологичность из-за отсутствия выбросов вредных веществ в окружающую среду (CH_4 , CO , CO_2 и т.д.). Данный процесс протекает под действием солнечного света, которое сообщает на Землю большое количество энергии, а запасы воды – природного источника водорода, являются практически неисчерпаемыми [16].

Преимущества использования водорода в качестве энергоносителя, а также общемировой тренд на декарбонизацию экономики способствует активному развитию данного направления и в России. Например, распоряжением Правительством РФ был утвержден план мероприятий по развитию водородной энергетики в России до 2024 [17], что является определяющим моментом в обосновании актуальности представленной работы. Кроме государственных стратегий также осуществляется и практическая реализация данного направления. Созданы центры компетенций НТИ (Национальной технологической инициативы), в рамках которых уже были построены прототипы автомобилей, самолетов и беспилотных аппаратов на основе водородных топливных элементов [18].

1.2. Физико-химические основы процесса фотокаталитического разложения воды

При собственном поглощении полупроводниковым материалом кванта света, энергия которого $h\nu > E_g$, электроны из валентной зоны переходят в зону проводимости, оставляя положительный заряд (дырку) в валентной зоне. В стационарном состоянии данный процесс генерации носителей зарядов (фотогенерация) уравнивается обратным процессом рекомбинации, в результате которого, энергия электрон-дырочной пары рассеивается в виде тепла. В результате в системе устанавливается некоторая постоянная во времени концентрация электронов и дырок [19].

В неосвещенном полупроводнике, который находится в равновесных условиях, электроны характеризуются некоторой величиной электрохимического потенциала или уровнем Ферми (E_F). При освещении полупроводника электроны и дырки не находятся в равновесии между собой и понятие уровня Ферми не может быть задано для данной системы. Однако, можно принять, что электронный и дырочный ансамбли, каждый по отдельности, являются равновесными. Это означает, что фотогенерированные и темновые носители заряда обмениваются энергией и уравниваются друг с другом. Таким образом, возможно ввести новые электрохимические

потенциалы, описывающие состояния носителей заряда – квазиуровни Ферми для дырок ($E_{F,p}$) и электронов ($E_{F,n}$) (рисунок 1.1) [19, 20].

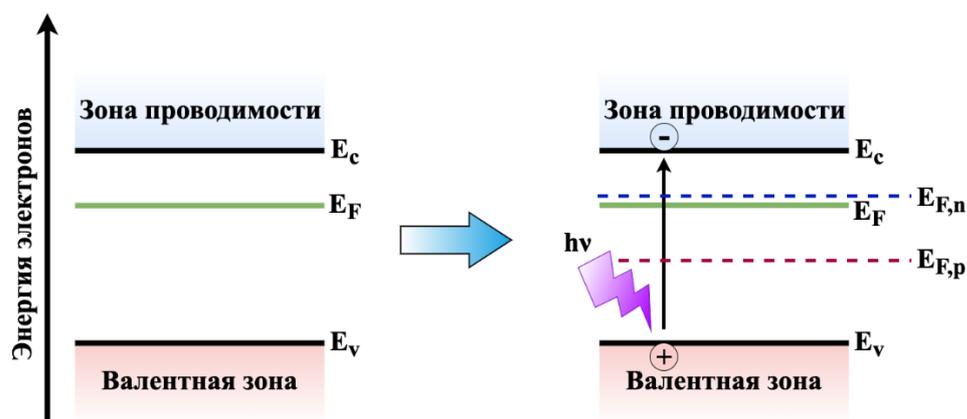


Рисунок 1.1. Расщепление уровня Ферми полупроводника *n*-типа под действием света на квазиуровни Ферми электронов ($E_{F,n}$) и дырок ($E_{F,p}$); E_c – дно зоны проводимости, E_v – потолок валентной зоны.

Смещение квазиуровня Ферми (например, $E_{F,n}$) относительно исходного уровня Ферми определяется следующим уравнением:

$$E_F - E_{F,n} = kT \ln \left(\frac{n_0 + \Delta n}{n_0} \right) \quad (1.5)$$

где n_0 – концентрация электронов в темноте, Δn – изменение концентрации электронов при освещении поверхности полупроводника.

В зависимости от Δn (или Δp) смещение квазиуровня Ферми может быть малым (для основных носителей заряда, когда освещение слабо влияет на концентрацию) или большим (в случае неосновных носителей заряда, когда темновая концентрация мала). Например, в полупроводнике *n*-типа (рисунок 1.1) $E_F \approx E_{F,n}$, в то время, как $E_{F,p}$ смещается на значительную величину. Условия протекания электрохимической реакции имеют вид [19]:

$$E_{F,n} > E_F^{\text{redox}} \text{ – катодная реакция} \quad (1.6)$$

$$E_{F,p} < E_F^{\text{redox}} \text{ – анодная реакция} \quad (1.7)$$

Рассмотрение фоторазложения воды под действием света возможно на основе описанных выше представлений о физико-химических процессах, протекающих на границах полупроводниковых электродов в темноте и под действием света. На рисунке 1.2 представлена

система, состоящая из полупроводникового электрода n -типа (фотоанод) и металлического электрода (катод).

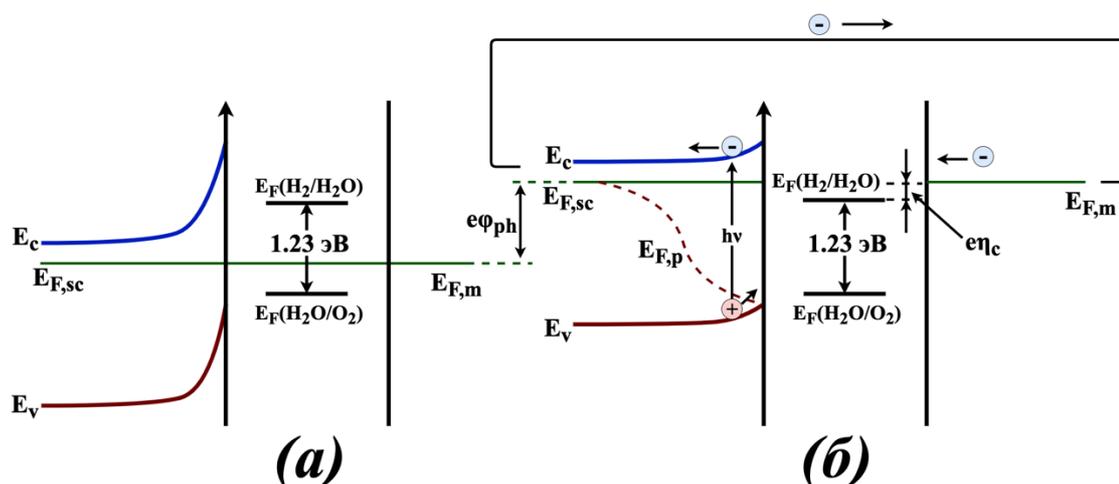


Рисунок 1.2. Энергетическая диаграмма системы, состоящей из полупроводника n -типа (фотоанод) и металлического электрода (катод) замкнутых внешней электрической цепью и размещенные в воде: (а) – в темноте, (б) – при освещении светом; ϕ_{ph} – фотопотенциал в условиях разомкнутой цепи, η_c – перенапряжение на катоде.

Для упрощения описания протекающих процессов представленная схема рассматривается с учетом закрепления границ зон, т.е. при поляризации электрода скачок потенциалов в слое Гельмгольца и ионном диффузном слое практически не меняются. Эффективность фотоэлектролиза воды увеличивается, если одну из полуреакций, которая идет с участием основных носителей заряда, перенести на противэлектрод (так как $E_F \approx E_{F,n}$). Уровни Ферми полупроводника ($E_{F,sc}$) и металла ($E_{F,m}$), замкнутые через внешнюю цепь, выравниваются. При освещении полупроводникового фотоанода фотогенерированная электрон-дырочная пара разделяется и носители зарядов мигрируют в противоположных направлениях: электроны по внешней цепи на металлический электрод, а дырки к поверхности электрода. Возникающие, в результате данного процесса, электростатическое поле частично компенсирует исходное поле, что приводит к разгибанию зон полупроводника. Разгибание зон ведет к изменению других зон в системе, в частности уровня Ферми. Сдвиг уровня Ферми равен $\Delta F = e|\phi_{ph}|$, где ϕ_{ph} – фотопотенциал электрода (разность потенциалов электрода в темноте и при освещении). После миграции к поверхностям соответствующих электродов носители заряда участвуют в следующих реакциях:



Так как в цепи течет электрический ток, то уровень Ферми металла смещается относительно $E_F(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$ на величину $e\eta_c$, где η_c – катодное перенапряжение (включает в себя сопротивления электродов и раствора). Термодинамическим условием протекания анодной полуреакции на полупроводнике, согласно уравнению 1.7, является $E_{F,p} < E_F(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$. Более точным условием протекания электрохимического процесса является положение потенциала окислительно-восстановительной полуреакции (φ_{redox}^0) относительно потенциала плоских зон для полупроводника (φ_{fb}) [19, 21]. Потенциал плоских зон (φ_{fb}) – электродный потенциал в отсутствии изгиба зон [22]. Данный параметр определяется работой выхода материала. Условием протекания процесса, с учетом потенциала плоских зон, являются неравенства:

$$\varphi_{\text{fb}} < \varphi_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 \text{ – для фотоанодов (полупроводник } n\text{-типа)} \quad (1.10)$$

$$\varphi_{\text{fb}} > \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 \text{ – для фотокатодов (полупроводник } p\text{-типа)} \quad (1.11)$$

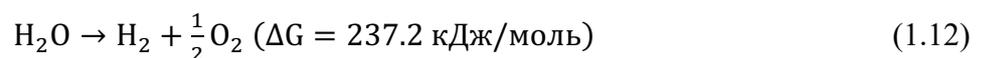
Если условия 1.10 или 1.11 не выполняются, то обедненный слой образовываться не будет. В данном случае, даже при сильном облучении проводника светом и полном выпрямлении зоны, потенциалы соответствующих полуреакций достигнуты не будут и носителям заряда не хватит энергии для осуществления процесса. В таком случае к ячейке необходимо приложение внешнего напряжения, которое позволит сдвинуть уровни энергий в полупроводнике относительно уровней энергии в растворе [19, 21].

1.3. Требования к фотокатализаторам для разложения воды

Поиск эффективного фотокатализатора для получения водорода методом фотокаталитического разложения воды является комплексной задачей, т.к. для материалов предъявляют ряд одновременно трудновыполнимых требований [2, 3, 9, 12].

1) Оптимальная ширина запрещенной зоны (ШЗЗ).

Реакция разложения воды на водород и кислород протекает с положительным изменением свободной энергии Гиббса:



Данная величина изменения свободной энергии соответствует $\Delta E^0 = 1.23$ эВ. Таким образом, для протекания процесса фотолиза воды полупроводнику требуется поглощать фотоны с энергией не менее 1.23 эВ (фотоны с длиной волны от 1000 нм и меньше). В процессе фотокаталитического разложения неизбежны потери, связанные с рекомбинацией и

перенапряжениями на электродах. С учетом потерь в процессе фоторазложения и требований к минимальной энергии фотона, ШЗЗ полупроводника должна быть выше 1.9 эВ ($\lambda > 650$ нм) [9, 21, 23]. На рисунке 1.3 представлен график зависимости числа фотонов от энергии для солнечного света – спектр AM 1.5G [24].

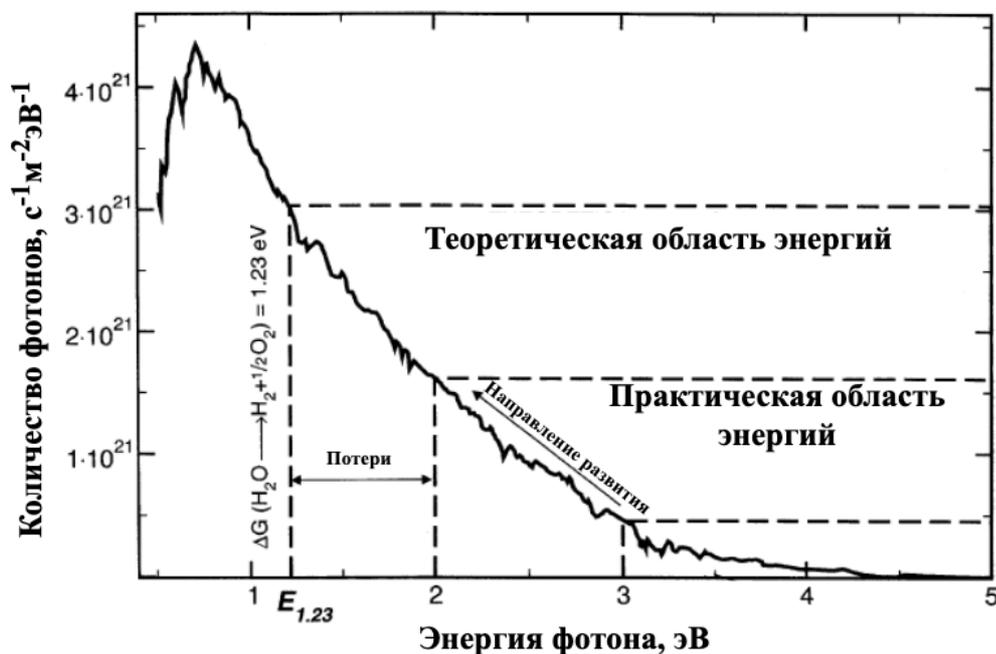


Рисунок 1.3. Спектр солнечного света (AM 1.5G) [24].

Air mass index (индекс воздушной массы или сокращенно AM) используют для характеристики спектра, симулирующего солнечный. Данный параметр представляет собой отношение длины пути, который проходит квант света через атмосферу, к кратчайшему возможному пути (Солнце в зените). Спектр, соответствующий AM1.5G (G – global) на сегодняшний день принят в качестве стандарта и используется для исследований материалов в области фотовольтаики и фотокатализа [5]. Из представленного спектра на рисунке 1.3 следует, что количество фотонов с длиной волны меньше 400 нм (3 эВ) быстро убывает. Данное уменьшение фотонов в УФ диапазоне солнечного света вводит верхний предел ширины запрещенной зоны ~ 3.1 эВ, выше которого эффективность процесса снижается за счет малого количества фотонов, которые могут быть поглощены полупроводником. Согласно литературным данным, представленным в работах [21, 25], оптимальная ШЗЗ, при которой достигается максимальная эффективность работы фотокатализатора, составляет 2.0 – 2.2 эВ.

2) Оптимальное положение валентной зоны и зоны проводимости.

Для осуществления процесса фотолитиза воды необходимо чтобы потенциалы полуреакций окисления и восстановления воды (уравнения 1.8 и 1.9) соответствовали неравенствам 1.6 и 1.7. В случае порошковых систем условия протекания процесса фоторазложения воды: $E_{F,n} > E_F(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$ и $E_{F,p} < E_F(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$. Для полупроводниковых электродов, в случае протекания

процесса без приложения внешнего напряжения, также должны выполняться неравенства: $\varphi_{fb} < \varphi_{H_2/H_2O}^0$ (для полупроводников *p*-типа – фотокатодов) и $\varphi_{fb} > \varphi_{H_2O/O_2}^0$ (для полупроводников *n*-типа – фотоанодов) (пункт 1.2.2).

3) Эффективное разделение носителей зарядов и их транспорт.

Материал фотокатализатора должен обеспечивать эффективное разделение фотогенерированных зарядов. Данный параметр определяется временем жизни и длиной пробега носителей заряда, которые могут зависеть как от зонной структуры полупроводника, так и от присутствия различных центров электрон-дырочной рекомбинаций (примеси и дефекты) [9].

4) Стабильность в процессе фотокаталитического разложения воды.

Для некоторых фотокатализаторов в процессе разложения воды отмечено протекание параллельных процессов деградации материала светопоглощающего слоя. Данное явление связано с тем, что соответствующие потенциалы окисления и/или восстановления полупроводника могут лежать в пределах его запрещенной зоны. В результате фотогенерированные носители заряда, кроме целевых реакций, могут вступать в побочные процессы с разрушением материала.

5) Высокая удельная площадь поверхности фотокатализатора.

Высокая удельная площадь поверхности позволяет увеличить скорость процесса фотолиза воды за счет большего количества активных центров на поверхности и повысить эффективность экстракции фотогенерированных зарядов. Данный критерий является важным для материалов, в которых глубина поглощения света существенно превышает диффузионную длину носителей заряда. Например, в работе [4], за счет создания тонких наностержней Cu_2O , диаметр которых приближается к диффузионной длине электрона (~200 нм), удалось повысить эффективность работы фотокатода в процессе разложения воды.

6) Другие требования.

Среди требований к фотокатализаторам также выделяют экологическую безопасность при работе материала в водных растворах. Важным фактором является экономическая составляющая при производстве материала фотоэлектрода: стоимость материала должна быть достаточно низкой для промышленного производства фотокатализатора.

1.4. Типы фотокаталитических систем и методы расчета эффективности

1.4.1. Фотокаталитические системы

В соответствии с конфигурацией фотокатализатора, все фотокаталитические системы можно разделить на два типа (рисунок 1.4):

1) фотокатализатор представляет собой мелкокристаллический порошок, диспергированный в воде – порошковые фотокаталитические системы (ПФКС);

2) фотокатализатор является электродом в составе двух или трехэлектродной электрохимической ячейки – фотоэлектрохимические ячейки (ФЭЯ).

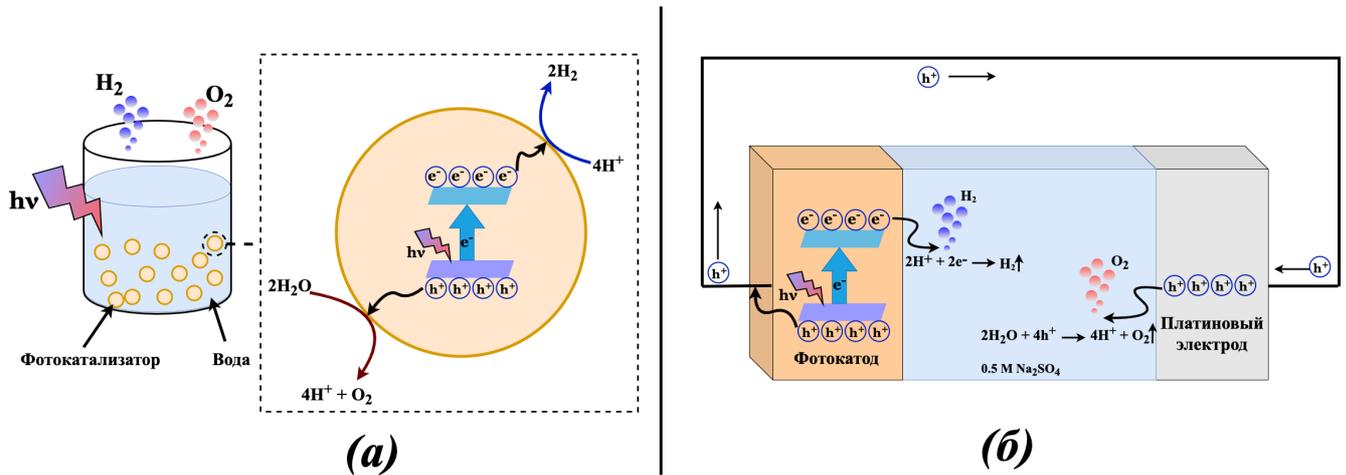


Рисунок 1.4. Типы фотокаталитических систем согласно их конфигурации: (а) ПФКС, (б) ФЭЯ.

В ПФКС (рисунок 1.4 а) каждая частица фотокатализатора, выступает как окислитель, так и восстановитель в реакции разложения воды. ФЭЯ (рисунок 1.4 б) состоит из двух (катод, анод) или трех электродов (рабочий электрод, противозлектрод и электрод сравнения) погруженных в раствор электролита. Один из электродов представляет собой полупроводник (как правило, полупроводник нанесен на поверхность проводящей подложки), способный поглощать падающее на него излучение. В зависимости от того, какой электрод является светопоглощающим, ФЭЯ можно разделить на три типа: фотоанод (полупроводник n -типа) и катод (металл), фотокатод (полупроводник p -типа) и анод (металл), фотоанод и фотокатод.

Принцип работы ФЭЯ подробно представлен в разделе 1.2 и более кратко можно описать следующей схемой: при поглощении фотоэлектродом фотона с энергией $h\nu > E_g$ электрон переходит в зону проводимости, оставляя в валентной зоне положительно заряженную дырку, т.е. генерируется электрон-дырочная пара. Далее заряды под действием внутреннего электрического поля разделяются. Носители одного заряда мигрируют к межфазной границе полупроводник/электролит (например электроны в случае фотокатода), носители с противоположным зарядом по внешней цепи переходят на противозлектрод. Затем на поверхностях электродов протекают соответствующие окислительно-восстановительные полуреакции (уравнения 1.8 и 1.9).

Принцип работы ПФКС во многом аналогичен ФЭЯ. Фотолиз воды, также протекает в несколько стадий с образованием электронов и дырок. Отличием данного типа является миграция к границе полупроводник/электролит зарядов обоих знаков. Фотогенерированные

электроны и дырки, достигшие границы полупроводник/электролит, могут окислять или восстанавливать молекулы воды, адсорбированные на поверхности полупроводника, с выделением кислорода и водорода соответственно. Данные процессы окисления и восстановления воды протекают на разных областях поверхности фотокатализатора.

Преимуществом ПФКС по сравнению с ФЭЯ являются простота их получения и использования. Недостатком порошковых систем является необходимость дальнейшего разделения водорода и кислорода. В случае ФЭЯ электродные пространства анода и катода можно разделить специальной мембраной, что позволяет получать водород отдельно от кислорода. К преимуществам ФЭЯ также относится более высокая эффективность в процессе фотокаталитического разложения воды по сравнению с ПФКС, а также возможность прикладывать внешнее напряжение (потенциал) для повышения кинетики протекания реакций [2].

1.4.2. Эффективность фотокаталитических процессов

Основным параметром при оценке эффективности процесса фотокаталитического разложения воды является величина полного квантового выхода, которая равна отношению скорости образовавшихся (или исчезнувших) молекул к скорости поглощения фотонов фотокатализатором. Квантовый выход является трудноопределимой величиной, т.к. нужно точно знать с какой скоростью полупроводник поглощает падающий свет, что затруднительно из-за рассеивания части света, и точно знать спектральный диапазон света. При расчетах, как правило, вместо квантового выхода используют параметр квантовой эффективности, который равен отношению числа прореагировавших молекул к общему количеству поглощенных фотонов независимо от длины волны. На практике скорость фотокаталитической реакции обычно соотносят с числом фотонов, попадающих в систему за единицу времени, и способных быть поглощенными фотокатализатором. Данный параметр называется кажущейся квантовой эффективностью. В нем не учитывается потеря части фотонов за счет рассеяния, поэтому кажущаяся квантовая эффективность дает исследователю лишь верхнюю оценку истинной квантовой эффективности [26].

В общем виде кажущуюся квантовую эффективность (далее квантовая эффективность) для процесса фотокаталитического разложения воды рассчитывают по формуле [24]:

$$\eta = \frac{|\Delta G^0(\text{H}_2\text{O}) \cdot R(\text{H}_2) - V_b \cdot I|}{P \cdot S} \cdot 100\% \quad (1.13)$$

где $\Delta G^0(\text{H}_2\text{O})$ – стандартная энергия Гиббса процесса образования 1 моль воды (237.141 кДж/моль), $R(\text{H}_2)$ – скорость выделения водорода (моль/с), $V_b = E_k - E_a$ – внешнее приложенное

напряжение (В), E_k – потенциал катода (В), E_a – потенциал анода (В), I – величина тока, протекающего в цепи (А), P – мощность светового потока (Вт/м²) излучения, S – площадь облучаемого фотокатализатора (м²).

С учетом величины $R(H_2) = I/(n \cdot F)$ и $\Delta G^0(H_2O) = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$, где $\Delta E^0 = 1.23$ В:

$$\eta = \frac{|(1.23 - V_b) \cdot j_{ph}|}{P} \cdot 100\% \quad (1.14)$$

где j_{ph} – плотность фототока (А/м²).

Уравнение 1.14 позволяет рассчитать квантовую эффективность в процессе фотокаталитического разложения воды при рассмотрении полной ФЭЯ (катод и анод). В случае лабораторных исследований изучение эффективности работы конкретного фотоэлектрода возможно при рассмотрении фотоэлектрохимической ячейки. В данном случае имеется рабочий электрод и электрод сравнения. Противозлектрод выбирается произвольно, а параметр V_b принимается за константу. В результате, квантовая эффективность будет прямо пропорциональна плотности фототока и данный параметр возможно использовать в качестве критерия фотокаталитической активности.

1.5. Материалы для фотокаталитического разложения воды

На сегодняшний день известно множество материалов, способных выступать в качестве фотоэлектродов в ФЭЯ для разложения воды. Большинство фотокатализаторов представляют собой оксиды, сульфиды, нитриды, селениды, фосфиды металлов или композиты из описанных соединений. Все полупроводниковые фотокатализаторы условно можно разделить на две группы, в соответствии с тем, в качестве какого электрода они могут выступать в составе ФЭЯ: материалы для фотокатодов (полупроводники *p*-типа) и материалы для фотоанодов (полупроводники *n*-типа). Примеры образцов, рассматриваемые в качестве фотоэлектродов, представлены в таблице 1.1.

Образцы, используемые в качестве фотоэлектродов в составе ФЭЯ. Их эффективность и параметры съемки.

Образец	Условия съемки	Эффективность	Стабильность	Ссылка
Фотоаноды				
«FTO/стержни TiO ₂ /GCN» где GCN (graphene-linked graphitic carbon nitride) – графен-связанный нитрид углерода	электролит: 1М NaOH Освещение: ксеноновая лампа, 100 мВт/см ²	1.70 мА/см ² при 1.23 В относительно RHE	1.70 мА/см ² при 1.0 В относительно RHE в течение 1 часа	[27]
Nb:TiO ₂ (TiO ₂ - монокристалл рутила)	электролит: 1М H ₂ SO ₄ Освещение: спектр AM1.5, 100 мВт/см ²	0.72 мА/см ² при 1.5 В относительно SCE. Скорость выделения водорода 75 мкл/(см ² ·мин)	-	[28]
«FTO/Si:α-Fe ₂ O ₃ »	электролит: 1М NaOH Освещение: ксеноновая лампа, спектр AM1.5, 100 мВт/см ²	1.67 мА/см ² при 1.23 В относительно RHE	-	[29]
«FTO/α-Fe ₂ O ₃ наностержни (отжиг в H ₂)/ TiO ₂ /Co-Pi» где Co-Pi – фосфат кобальта	электролит: 1М KOH Освещение: спектр AM1.5G, 100 мВт/см ²	6 мА/см ² при 1.23 В относительно RHE. Скорость выделения водорода ~100 мкмоль/ч при 1.23 В относительно RHE.	5.5 – 6 мА/см ² в течение 100 часов при 1.23 В	[30]

Образец	Условия съемки	Эффективность	Стабильность	Ссылка
«FTO/нанопористый - BiVO ₄ /FeOOH/NiOOH»	электролит: 0.5M KH ₂ PO ₄ Освещение: спектр AM1.5G, 100 мВт/см ²	4.5 мА/см ² при 1.23 В относительно RHE. Скорость выделения водорода 3 мкмоль/мин при 0.6 В RHE.	2.73 мА/см ² в течение 48 часов при 0.6 В	[31]
«ITO/Pt/ITO/наносте ржни-WO ₃ /BiVO ₄ / Co-Pi»	электролит: 0.5M KH ₂ PO ₄ Освещение: спектр AM1.5G, 100 мВт/см ²	6.72 мА/см ² при 1.23 В относительно RHE. Скорость выделения водорода 102 мкмоль/ч при 1.23 В относительно RHE.	6.56 мА/см ² через 1 час при 1.23 В	[32]
Фотокатоды				
«FTO/CuFeO ₂ /NiFe/ BOГ»	электролит: 1M NaOH Освещение: спектр AM1.5G, 100 мВт/см ²	-2.4 мА/см ² при 0.4 В относительно RHE.	-2.4 мА/см ² при 0.4 В относительно RHE в течение 20 минут.	[33]
«FTO/текстурирован ный-CuBi ₂ O ₄ »	электролит: 0.1M Na ₂ SO ₄ Освещение: спектр AM1.5G, 100 мВт/см ²	-0.7 мА/см ² при -0.6 В относительно Ag/AgCl.	-	[34]
«Si/Au/p- nGaInAs/омический контакт/p-GaInP/n- GaInP/n-AlInP/n- GaInP/PtRu»	электролит: 3M H ₂ SO ₄ + ПАВ (0.001M Triton X- 100) Освещение: спектр AM1.5G, 100 мВт/см ²	-13.2 мА/см ² при 0 В (двухэлектродная ячейка, анод – RuO _x)	В течение 10 часов фототок меняется с -14 до -12 мА/см ²	[35]

Образец	Условия съемки	Эффективность	Стабильность	Ссылка
«Mo/Cd-Cu ₂ ZnSnS ₄ /CdS/Ti-Mo/Pt»	электролит: 1M K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ Освещение: спектр AM1.5G, 100 мВт/см ²	-17 мА/см ² при 0 В относительно RHE.	Уменьшение эффективности на 20% при работе в течение 1 часа при 0 В относительно RHE	[36]
«FTO/Au/стержни-Cu ₂ O/Al:ZnO/TiO ₂ /RuO _x »	электролит: 0.5M Na ₂ SO ₄ + 0.1M KH ₂ PO ₄ (pH=5.0). Освещение: спектр AM1.5G, 100 мВт/см ² .	-10 мА/см ² при -0.3 В относительно RHE (-8 мА/см ² при 0 В относительно RHE). Скорость выделения водорода 25 мкмоль/ч	Уменьшение фототока с 8 до 6 мА/см ² через 55 часов работы при 0 В относительно RHE	[4]
«FTO/Au/стержни-Cu ₂ O/Ga ₂ O ₃ /TiO ₂ /RuO _x »	электролит: 0.5M Na ₂ SO ₄ + 0.1M KH ₂ PO ₄ (pH=5.0). Освещение: спектр AM1.5G, 100 мВт/см ²	-10 мА/см ² при 0 В относительно RHE.	Уменьшение фототока с 6.3 до 5.3 мА/см ² через 120 часов работы при 0.5 В относительно RHE	[37]
«Cu(сетка)/стержни-Cu ₂ O/восстановленный оксид графена»	электролит: 1M Na ₂ SO ₄ + 0.1M KH ₂ PO ₄ (pH=5.0). Освещение: спектр AM1.5G, 100 мВт/см ²	-4.8 мА/см ² при 0 В относительно RHE. Скорость выделения водорода 25 мкмоль	Уменьшение фототока на 15% через 20 минут работы при 0 В относительно RHE	[38]

Из анализа данных, представленных в таблице 1.1 видно, что основным направлением получения высокоэффективных образцов является создание многослойных структур с гомо-

и/или гетеропереходами. В данном разделе описаны наиболее часто рассматриваемые полупроводники, используемые в качестве фотоанодов и фотокатодов в составе ФЭЯ для разложения воды. Рассмотрены их преимущества и недостатки.

1.5.1. Материалы для фотоанодов

1.5.1.1. Диоксид титана (TiO_2)

Диоксид титана TiO_2 является одним из самых широко изученных фотокатализатором для разложения воды. Диоксид титана является полупроводником *n*-типа за счет наличия вакансий кислорода и образования в узлах решетки ионов Ti^{3+} . Преимуществами данного материала является его дешевизна, нетоксичность, доступность и стабильность. На основе TiO_2 создан коммерческий фотокатализатор P25, содержащий 75% анатаза и 25% рутила. Основным недостатком данного материала является большая ШЗЗ ~ 3.1 эВ, что позволяет поглощать только 5% солнечного спектра (УФ-диапазон) и обуславливает низкие значения плотности фототока (1.8 mA/cm^2) и квантовой эффективности (2.2%) данного материала [39, 40].

Одним из наиболее часто рассматриваемых способов увеличения эффективности диоксида титана является его модифицирование анионами и катионами, что позволяет материалу поглощать в видимом диапазоне света. В качестве катионных добавок используют тантал и хром [41], церий и марганец [42], ниобий [28], кобальт [43] и т.д. Среди анионных добавок можно выделить азот [44], серу [45] и углерод [46]. Однако следует учитывать, что вводимые в структуру модифицирующие добавки могут стать центрами рекомбинации электрон-дырочных пар, что может снизить эффективность данного фотокатализатора.

Также среди методов повышения сенсбилизации TiO_2 можно выделить:

- нанесение органических молекул и органометаллических комплексов, выступающих в качестве сенсбилизаторов (мероцианиновые красители, Cd соль антрацен-9,10-акриловой кислоты) [47, 48];
- нанесение наночастиц металлов (Ag, Au) [49, 50];
- создание гетероструктур с более узкозонными полупроводниками и полупроводниками *p*-типа проводимости (CdS, CdSe) [51].

1.5.1.2. α -Оксид железа (III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

α -Оксид железа (III) (гематит) – является перспективным материалом для использования в качестве фотоанода в ФЭЯ. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает оптимальной шириной запрещенной зоны (~ 2.0

эВ), что позволяет поглощать свет в видимом диапазоне, хорошей химической стабильностью в большинстве водных растворов, нетоксичностью и низкой стоимостью. Теоретическая плотность фототока $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет $\sim 12.6 \text{ mA/cm}^2$ при солнечном облучении AM1.5G, а квантовая эффективность $\sim 15.5\%$. На практике относительно высокая эффективность данного фотокатализатора ограничивается следующими факторами:

- 1) короткое время жизни носителей заряда;
- 2) низкая диффузионная длина неосновных носителей заряда (дырок);
- 3) низкий коэффициент поглощения падающего света;
- 4) плохая кинетика переноса заряда через границу электрод/электролит;
- 5) зона проводимости лежит ниже потенциала восстановления водорода, что требует приложения внешнего потенциала для протекания процесса фотолиза воды [52 – 54].

Для уменьшения влияния негативных факторов применяют допирование полупроводника, наноструктурирование и создание гетероструктур с различными металлами и полупроводниковыми материалами. Например, в работе [29] показано, что в результате допирования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кремнием повышается эффективность работы фотоанода. Авторы предполагают, что увеличение фототока связано с встраиванием Si^{4+} в решетку и образованием в междоузлиях ионов Fe^{2+} , которые выступают в качестве доноров электронов. Влияние морфологии полупроводника на эффективность показана в работе [55] (рисунок 1.5).

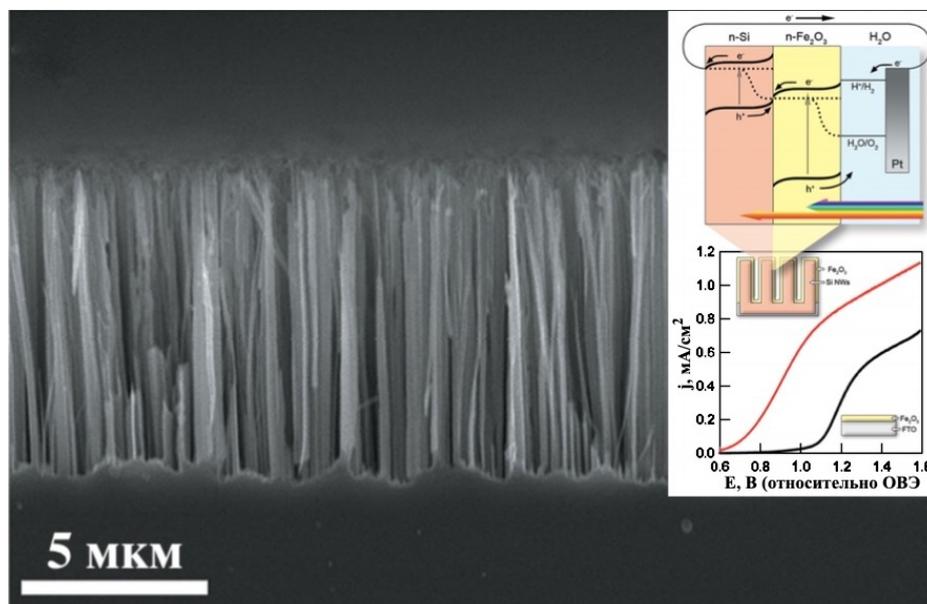


Рисунок 1.5. Образец «Si/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ » [55].

В результате синтеза гематита на структурированной кремниевой подложке был получен светопоглощающий слой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде наностержней, что позволило преодолеть кинетические затруднения, связанные с низкой подвижностью дырок, и увеличить эффективность переноса

дырок к поверхности. В работе [56] получена гетероструктура, состоящая из наночастиц гематита, покрытых наночастицами платины, фосфата кобальта и серебра. Данный образец демонстрирует рекордную величину фототока для фотокатализаторов на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $4.68 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1.23 В RHE). Данная величина фототока соответствует $\sim 37\%$ от максимального теоретического значения, что указывает на перспективность дальнейшего изучения данного фотокатализатора.

1.5.1.3. Ванадат висмута (BiVO_4)

Ванадат висмута имеет три полиморфные модификации: тетрагональный шеелит, тетрагональный циркон и моноклинный шеелит, среди которых моноклинный шеелит (клинобисванит) проявляет наибольшую фотоактивность. Ванадат висмута на сегодняшний день является одним из самых перспективных материалов для фотоанодов в составе ФЭЯ. BiVO_4 представляет собой полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны ~ 2.4 эВ, что позволяет поглощать видимую часть солнечного спектра. Теоретическая максимальная величина фототока и квантовой эффективности для BiVO_4 составляет $7.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1.23 В RHE) и 9.2% соответственно. Эффективность данного материала ограничивается быстрой рекомбинацией носителей заряда из-за небольшой диффузионной длины электронов (всего 10 нм) и медленной кинетикой переноса заряда на границе полупроводник/электролит [57, 58].

Для повышения диффузионной длины электронов BiVO_4 используют допирование материала различными металлами, среди которых наибольшую эффективность демонстрируют молибден и вольфрам [59 – 61]. В работе [59] показано, что вольфрам и молибден (5 ат.%) встраиваются в структуру BiVO_4 на место ванадия и выступают в качестве доноров электронов. В результате данного замещения происходит искажение тетраэдра VO_4 , что приводит к формированию внутреннего электрического поля, способствующего разделению зарядов. В результате допирования удается повысить эффективность процесса фотолиза воды (рисунок 1.6).

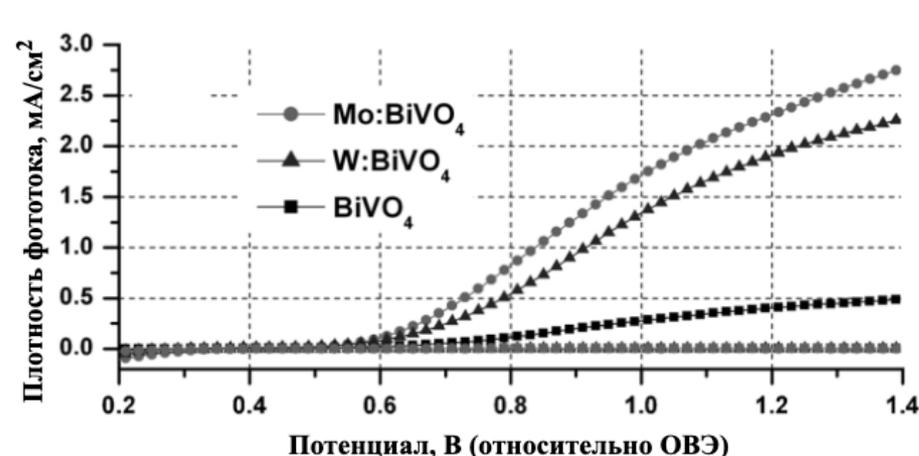


Рисунок 1.6. Увеличение фототока при допировании BiVO_4 вольфрамом и молибденом [59].

Для улучшения кинетики переноса заряда на межфазной границе полупроводник/электролит поверхность BiVO_4 покрывают сокатализаторами. Например, нанесение двухслойного сокатализатора $\text{FeOOH}/\text{NiOOH}$ позволяет достичь величины фототока $4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1.23 В RHE) [31]. Авторами [32] получена структура ядро-оболочка $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ с нанесенным сокатализатором из фосфата кобальта. Формирование тонкого наноструктурированного слоя ванадата висмута снижает потери при работе, связанные с низкой диффузионной длиной носителей заряда. Электростатическое поле, создаваемое на границе двух полупроводников, позволяет более эффективно разделять фотогенерированные заряды. В итоге, данный образец демонстрирует рекордные значения фототока для фотоанодов на основе BiVO_4 : $6.72 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1.23 В RHE).

1.5.2. Материалы для фотокатодов

1.5.2.1. Сложные оксиды

В качестве фотокатодов для фотолиза воды в ФЭЯ могут выступать тройные оксиды со структурой делафоссита. К делафосситам относятся соединения состава CuMO_2 (где М – Fe, Cr, Al, Y, Rh, Ga и т.д.), однако для фотокаталитического разложения воды чаще всего рассматривается соединение с железом. CuFeO_2 имеет ширину запрещенной зоны 1.5 эВ, что позволяет данному оксиду поглощать свет в видимом диапазоне. Данный оксид стабилен в водных растворах, обладает высокой подвижностью ($0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) и относительно большим временем жизни носителей заряда (200 нс). Среди недостатков следует отметить высокую плотностью поверхностных состояний (10^{14} cm^{-2}) способствующую электрон-дырочной рекомбинации. Максимальная теоретическая плотность тока для данного материала составляет $\sim 15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ [62].

Несмотря на хорошие свойства для осуществления процесса фотолиза воды, на сегодняшний день максимально достигнутая величина плотности фототока составляет всего $2.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (0.4 В RHE) [33] для CuFeO_2 покрытого NiFe-сокатализатором и восстановленным оксидом графена. Согласно [62] низкая эффективность данного материала связана с процессами рекомбинации зарядов на поверхностных состояниях, которые выступают в качестве ловушек электронов. Пассивация данных состояний позволит повысить эффективность данного материала в процессе фотокаталитического разложения воды.

Кроме тройных оксидов со структурой делафоссита в качестве фотокатодов могут также использоваться оксиды металлов со структурой шпинели ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_4$). Например, CaFe_2O_4 имеет ширину запрещенной зоны 1.9 эВ, а края зоны проводимости и валентной расположены при -0.6

и +1.3 В (RHE) соответственно, что позволяет поглощать видимый диапазон солнечного света и осуществлять процесс фотолиза воды без приложения внешнего потенциала. Однако, как и у рассмотренных выше дельтафосфитов, для данного оксида существует проблема быстрой электрон-дырочной рекомбинации, точная причина которой до сих пор не установлена [63].

В работе [64], в которой проводилось исследование различных полупроводников скрининг методом с целью обнаружения новых фотокатализаторов, работающих в видимом свете, был впервые предложен CuBi_2O_4 . Данный оксид является полупроводником *p*-типа и обладает шириной запрещенной зоны $E_g = 1.6 - 1.8$ эВ. Наибольшее значение величины фототока получено для пленки CuBi_2O_4 допированной серебром и составляет -1.3 mA/cm^2 (0.6 В RHE) [65]. Согласно данным, полученным в работе [66], низкая эффективность фотокатода CuBi_2O_4 связана с низким оптическим поглощением и медленной кинетикой переноса носителей заряда. Данные недостатки преодолеваются наноструктурированием данного фотокатализатора. Нанотекстурированная пленка CuBi_2O_4 была получена в работе [34] методом накопления на горячую подложку. На основе полученного фотокатализатора изготовлена тандемная ФЭЯ, в которой CuBi_2O_4 используется в качестве фотокатода (фотоанод – диоксид титана) (рисунок 1.7).

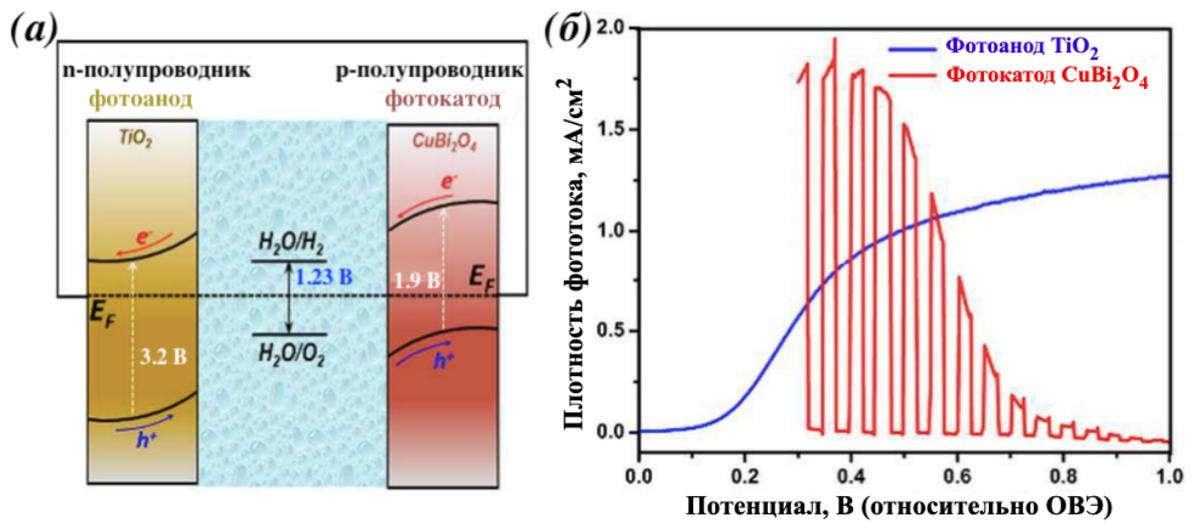


Рисунок 1.7. (а) Схема тандемной ФЭЯ, содержащей фотоанод TiO_2 и фотокатод CuBi_2O_4 ; (б) зависимость плотности фототока, протекающего в ячейке, от приложенного потенциала [34]

Ограничение использования тройных оксидов в качестве фотокатодов связано с двумя основными недостатками:

1) большинство тройных оксидов требуют проведения высокотемпературного синтеза, что может привести к разрушению материала проводящей подложки при получении пленок на ее поверхности;

2) сложность в получении однофазного продукта: часто данные материалы загрязнены побочными фазами, например CuO и Fe_2O_3 в CuFeO_2 .

Все вышеперечисленные недостатки, а также низкая эффективность данных материалов, обуславливают малое количество работ по данному направлению на текущее время.

1.5.2.2. Материалы на основе соединений III-V групп

Полупроводниковые материалы на основе элементов III – V групп обладают относительно узкой шириной запрещенной зоны, демонстрируют высокую фоточувствительность и квантовую эффективность. Основными недостатками данных фотокатализаторов являются их нестабильность на границе электрод/электролит и сложность получения материалов.

Элементы данной группы составляют двойные (GaAs, InP, GaP и др.), тройные (InGaP₂, GaInN, AlGaAs и др.), четырехкомпонентные (CuInGaSe, InGaAsP и др.) соединения. Данные материалы имеют подходящую ширину запрещенной зоны для поглощения видимого света (например, $E_g(\text{GaP}) = 2.2$ эВ, $E_g(\text{InGaP}_2) = 1.8$ эВ), а также высокую подвижность носителей заряда [40]. Недостатками данных материалов является необходимость приложения внешнего напряжения при фотолизе воды, так как потенциалы плоских зон находятся отрицательнее потенциала выделения кислорода [67, 68], а также интенсивная поверхностная рекомбинация [40].

GaP рассматривается в качестве фотокатализатора с 1976 года. Несмотря на оптимальную ширину запрещенной зоны (2.2 эВ), GaP в процессе фотолиза воды и генерирует низкое значение потенциала разомкнутой цепи (V_{oc}), равное 1.2 В. Для увеличения V_{oc} на поверхность GaP наносят слой полупроводника *n*-типа, например TiO₂ или Nb₂O₅. Для повышения поглощения света и увеличения площади поверхности электрода получают текстурированные пленки GaP, например в виде нанонитей [67].

InP, с шириной запрещенной зоны 1.3 эВ и низкой скоростью рекомбинации зарядов на поверхности, широко изучается в качестве фотокатода, способного работать с квантовой эффективностью >13% [67]. Например, в работе [69] получена гетероструктура, состоящая из наноконусов фосфида индия, с нанесенными слоем TiO₂ и наночастицами рутения (рисунок 1.8). Квантовая эффективность данного катализатора достигает 14%.

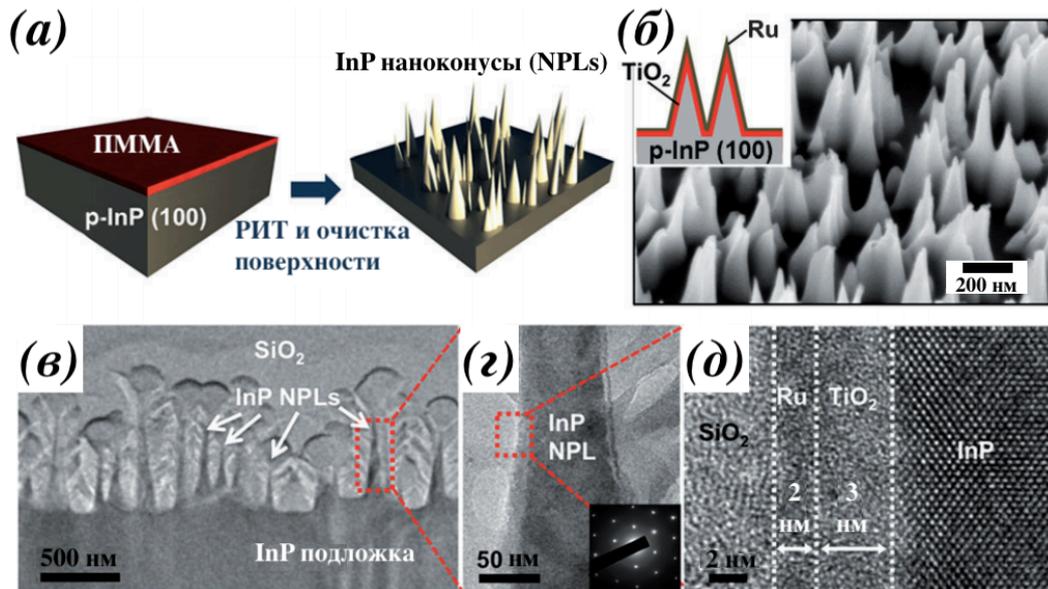


Рисунок 1.8. (а) Схема синтеза фотокатализатора «InP/TiO₂/Ru», (б) микроизображение РЭМ поверхности фотокатализатора, (в-д) микрофотографии ПЭМ фотокатализатора [69].

В гетероструктуре «InP/TiO₂/Ru» диоксид титана выполняет двойную функцию: во-первых, выступает в качестве модифицирующего слоя, во-вторых, создает *p-n* переход на границе с InP, что позволяет более эффективно разделять фотогенерированные заряды. Наночастицы рутения являются сокатализаторами и повышают кинетику процесса разложения воды. Нанотекстурирование электрода снижает поверхностную энергию десорбции водорода и повышает производительность ФЭЯ. Подход к созданию фотокатализатора на основе InP с нанесенным сокатализатором был предложен в работе [70]. На массивы вертикальных наностержней *p*-InP осаждали частицы MoS_x. По сравнению с катализатором, покрытым благородным металлом (Ru) эффективность фотокатода после добавления MoS_x увеличилась до 6.4%.

GaInP₂ является примером тройных соединений элементов III-V групп и может выступать в качестве фотокатода с шириной запрещенной зоны 1.8 – 1.9 эВ. По аналогии с предыдущими соединениями данный материал также требует приложения внешнего напряжения для протекания процесса фотолиза воды. В работе [71] GaInP₂ выступает в качестве основы при создании тандемной ячейки «*p-n* GaAs/*p-n* туннельный переход/GaInP₂/Pt», которая демонстрирует 12.4% эффективности преобразования энергии. В данной ячейке светочувствительность GaInP₂ (1.83 эВ), была смещена за счет ближней ИК светочувствительности GaAs (1.42 эВ) через туннельное диодное соединение (рисунок 1.9 а).

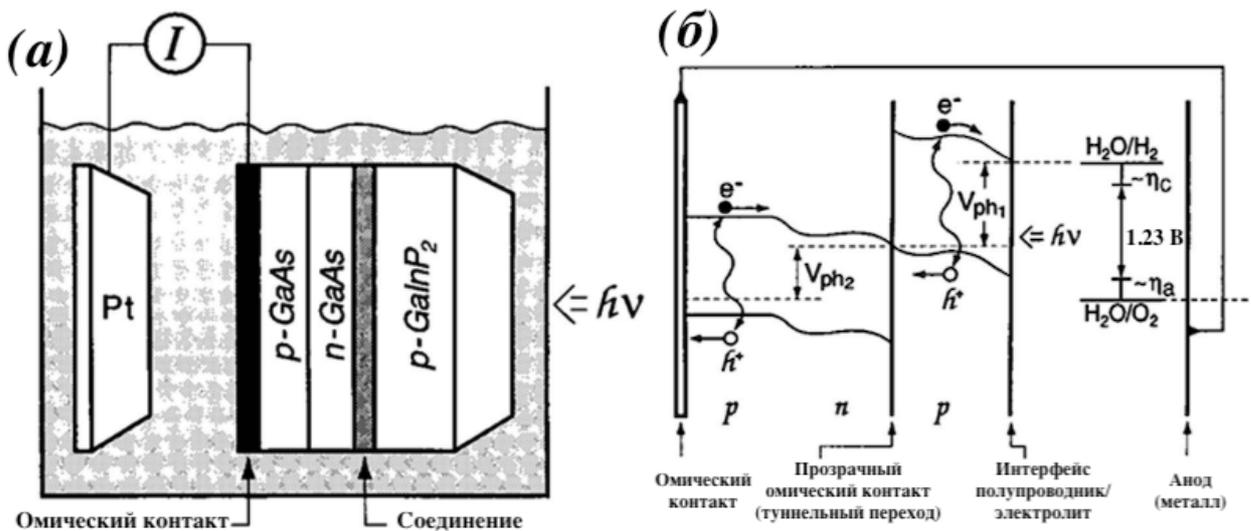


Рисунок 1.9. (а) Схема тандемной ФЭЯ « $p-n$ GaAs/ $p-n$ туннельный переход/ p -GaInP₂», (б) энергетическая диаграмма тандемной ФЭЯ [71].

GaAs обеспечивает смещение внутреннего напряжения, чтобы компенсировать несоответствие энергетической зоны полупроводника и потенциала выделения водорода. Данная система позволяет генерировать водород без приложения внешнего напряжения. В работе [72] повысили эффективность системы до 18.3% за счет допирования GaAs алюминием, добавлением $n-p$ Si и сокатализатора RuO₂.

На сегодняшний день фотокатализаторы на основе элементов III-V групп демонстрируют рекордные показатели эффективности в процессе разложения воды. Однако высокая стоимость и сложность их получения затрудняет дальнейшее использование.

1.6. Оксид меди (I) (Cu₂O)

Несмотря на то, что для использования в качестве фотокатодов рассматривается множество материалов (п. 1.5.2), их практическое применение ограничено низкими показателями фотокаталитической активности (делафосситы), сложностью или дороговизной их получения (материалы на основе Ga или In). Использование слоевых структур на основе оксида меди (I) является перспективным направлением при создании катодов в составе ФЭЯ для фотокаталитического разложения воды. Преимуществами оксида меди (I) является:

- 1) ШЗЗ ~2.0 эВ, что является оптимальной величиной и позволяет поглощать большую часть солнечного спектра;
- 2) потенциалы окисления и восстановления воды лежат в пределах запрещенной зоны;

3) максимальная теоретическая плотность фототока составляет -14.7 mA/cm^2 , что соответствует квантовой эффективности 18% и является достаточным для коммерческого использования данного фотокатализатора;

3) простота и большое разнообразие относительно простых методов получения данного полупроводника;

4) экологическая безопасность при получении и эксплуатации.

Вышеперечисленные пункты обуславливают актуальность исследований в области синтеза и модифицирования фотокатодов на основе оксида меди (I). Среди основных недостатков оксида меди (I) следует выделить его фотодеграцию в процессе фотокаталитического разложения воды, что преодолевается путем создания гетероструктур на основе Cu_2O [3, 9, 37, 73, 74].

1.6.1 Кристаллическое и электронное строение Cu_2O

Cu_2O является одной из стабильных фаз оксидов меди, наряду с CuO . Кристаллическая структура Cu_2O представлена на рисунке 1.10. Cu_2O имеет кубическую решетку с параметром $a = 4.2696 \pm 0.0010 \text{ \AA}$. Пространственная группа $Pn\bar{3}m$. Атомы кислорода занимают центр и углы кубической элементарной ячейки, каждый из которых тетрагонально координирован с четырьмя атомами меди, которые линейно координированы с двумя атомами кислорода [75].

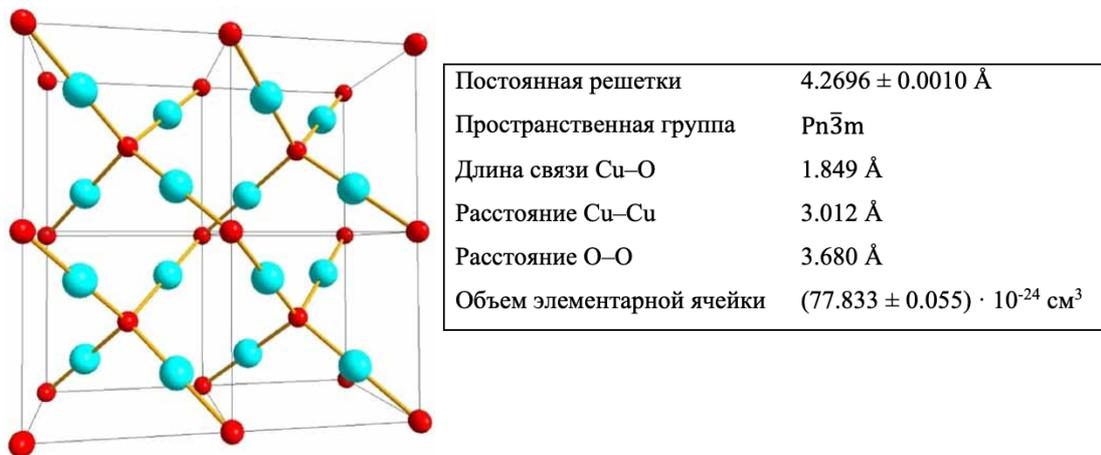


Рисунок 1.10. Кристаллическая структура (бирюзовые – атомы меди, красные – атомы кислорода) и кристаллографические свойства Cu_2O [76].

Оксид меди (I) является прямозонным полупроводником. Электронная структура Cu_2O и вид верхних валентных и нижних зон проводимости вблизи Γ -точки представлен на рисунке 1.11. Валентная зона Cu_2O составлена из $3d^{10}$ меди, в то время как самая нижняя зона проводимости имеет s-тип и состоит из 4s-орбиталей меди.

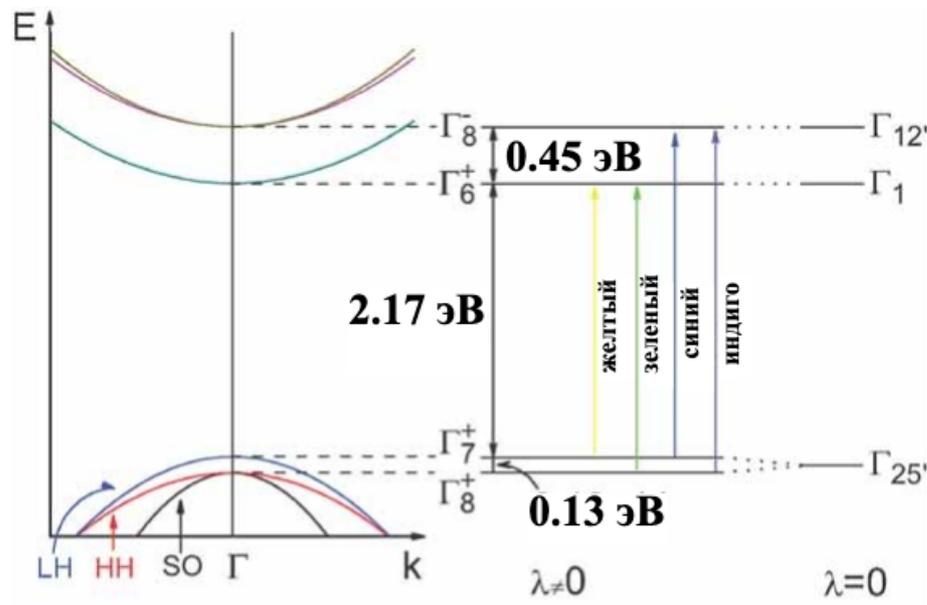


Рисунок 1.11. Зонная структура оксида меди (I) вблизи Γ -точки. Представлены положения зон, межзонных переходов, а также соответствующие расщепления зон, с учетом спин-орбитального взаимодействия ($\lambda = 0$) и без него ($\lambda \neq 0$) [76].

В результате спин-орбитального взаимодействия происходит расщепление валентного уровня Γ_{25}^+ на Γ_7^+ и Γ_8^+ . На представленной схеме можно выделить четыре основных электронных перехода, два из которых $\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_6^+$ и $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^+$ являются запрещенными по четности. Два других перехода $\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-$ и $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_8^-$ являются разрешенными что, соответственно, приводит к более высоким коэффициентам поглощения для соответствующих длин волн. [75].

1.6.2. Транспортные полупроводниковые свойства Cu_2O

В большинстве работ при синтезе оксида меди (I) удается получить полупроводник с p -типом проводимости. Дырочная проводимость, согласно данным [77], связана с вакансиями меди V_{Cu} в полупроводнике, которые выступают в качестве акцепторов электронов. Также в работе отмечено, что возможные ловушки дырок не вносят вклад в проводимость данного материала. Так, вакансии кислорода V_{O} не создают энергетического уровня в запрещенной зоне, а атомы меди в междоузлии Cu_i имеют как высокую энергию образования, так и глубокий уровень перехода и, следовательно, данные дефекты не вносят вклад в рекомбинацию образующихся дырок. Исследования [78 – 80] также подтвердили ключевую роль вакансий меди в образовании p -типа проводимости. В данных работах указано, что вклад в генерацию дырок также вносят расщепленные вакансии меди (split-vacancy) $V_{\text{Cu}}^{\text{split}}$ – вакансии, в которых один атом меди отсутствует, а соседний смещается в его сторону и становится четырехкоординированным (рисунок 1.12).

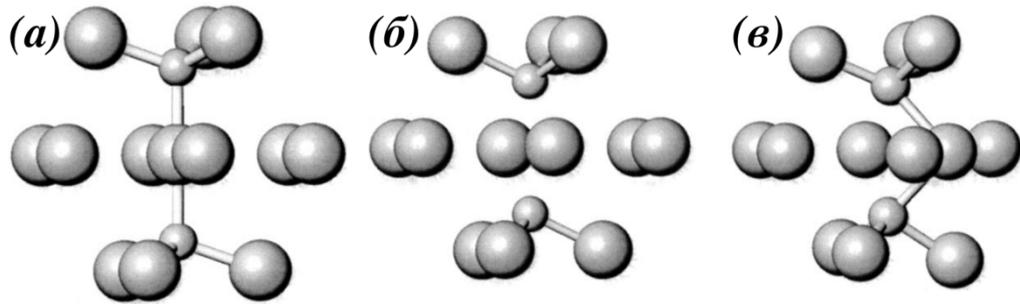


Рисунок 1.12. (а) исходная структура Cu_2O , (б) обычная и (в) расщепленная вакансия меди. Малые сферы соответствуют кислороду, крупные сферы – медь [78].

Оксид меди (I) с n -типом проводимости получают в процессе электроосаждения из раствора ацетата меди с уксусной кислотой (или ацетатом натрия) при $\text{pH} < 7.2$ [81 – 83] либо инверсией типа проводимости слоя $p\text{-Cu}_2\text{O}$ при электрохимической обработке в растворе ацетата меди и уксусной кислоты [84, 85]. Природа n -типа проводимости данного материала до сих пор является предметом дискуссий и существуют две основные теории: образование атомов меди в междоузлиях кристаллической решетки (Cu_i) или дефекты замещения (Cu_O) [86]. В ряде работ оксид меди (I) с n -типом проводимости получен в процессе электроосаждения с добавлением в электролит CuCl_2 . Добавление хлорида меди позволяет уменьшить количество вакансий меди, тем самым снижая дырочную проводимость, а также создает донорные уровни вблизи зоны проводимости в результате встраивания галогена в анионную подрешетку [87 – 90].

Важной характеристикой электронных свойств материала является диффузионная длина носителей заряда, которая пропорциональна их подвижности и зависит от используемой методики синтеза. В случае синтеза с образованием крупных частиц (например, при высокотемпературном термическом окислении меди), подвижность носителей заряда высокая: $50 - 100 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и длина пробега носителей заряда составляет $1 - 10 \text{ мкм}$. В данном случае диффузионная длина носителей заряда практически совпадает с глубиной проникновения света, следовательно, при поглощении света и генерации электрон-дырочной пары большинство зарядов могут достичь поверхности полупроводника. В случае, когда размер частиц относительно мал, подвижность и диффузионная длина носителей заряда составляет менее $5 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и менее 1 мкм соответственно. При этом часть зарядов может не достичь поверхности в результате рекомбинации внутри полупроводника, что приведет к снижению эффективности работы катализатора. Одним из направлений решения данной проблемы является наноструктурирование материала [75, 91].

1.6.3. Оптические свойства Cu_2O

Одним из преимуществ использования оксида меди (I) в качестве фотокатализатора – возможность работы в видимом диапазоне солнечного спектра. Типичный спектр оптического поглощения и определение величины запрещенной зоны для Cu_2O представлены на рисунке 1.13. Фундаментальный край поглощения оксида меди (I) составляет ~ 2.1 эВ. Интенсивное увеличение поглощения в диапазоне длин волн ниже 640 нм связано с возбуждением и переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости [92, 93].

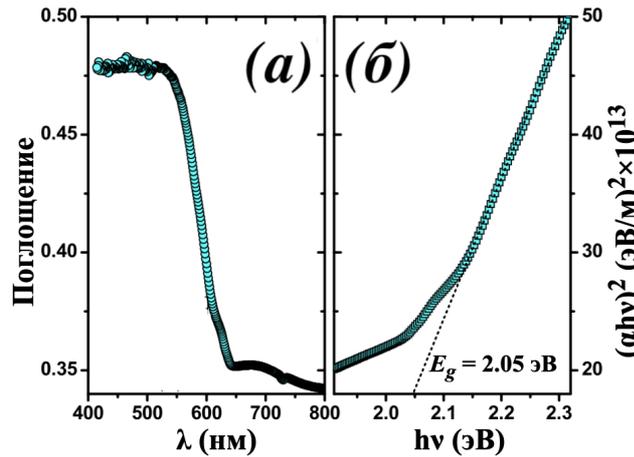


Рисунок 1.13. (а) спектр поглощения в УФ-видимом диапазоне, (б) график зависимости функции Кубелки-Мунка от энергии фотона для «FTO/ Cu_2O » [92].

Анализ оптического поглощения в диапазоне от 1.95 до 2.7 эВ представлен в работе [94]. Согласно исследованию, зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона описывается суммарным вкладом нескольких компонент: прямых и непрямых желтых и зеленых межзонных переходов, а также прямых синих и фиолетовых (см. п. 1.6.1). Данная модель согласуется с экспериментально полученными результатами для толстых (150 мкм) и тонких пленок (1.5 мкм) оксида меди (I), а также с результатами других исследовательских групп, указанных в данной статье.

Исследование люминесцентных свойств монокристаллических пленок оксида меди (I) при низких температурах (до 10 К) подробно рассмотрено в работе [95]. Спектр люминесценции материала представлен на рисунке 1.14 б. Зонная структура Cu_2O (рисунок 1.14 а) приведена для наглядной иллюстрации основных переходов, дающих вклад в итоговый спектр. Различие в положении энергетических уровней Γ_7^+ и Γ_8^+ на данной энергетической диаграмме по сравнению с представленной на рисунке 1.11 связано с различными методами расчета зонной структуры различными исследовательскими группами. Данное различие уже было отмечено в работах [96, 97], однако в обоих случаях симметрия энергетических уровней сохраняется и не вносит погрешность в дальнейшие исследования.

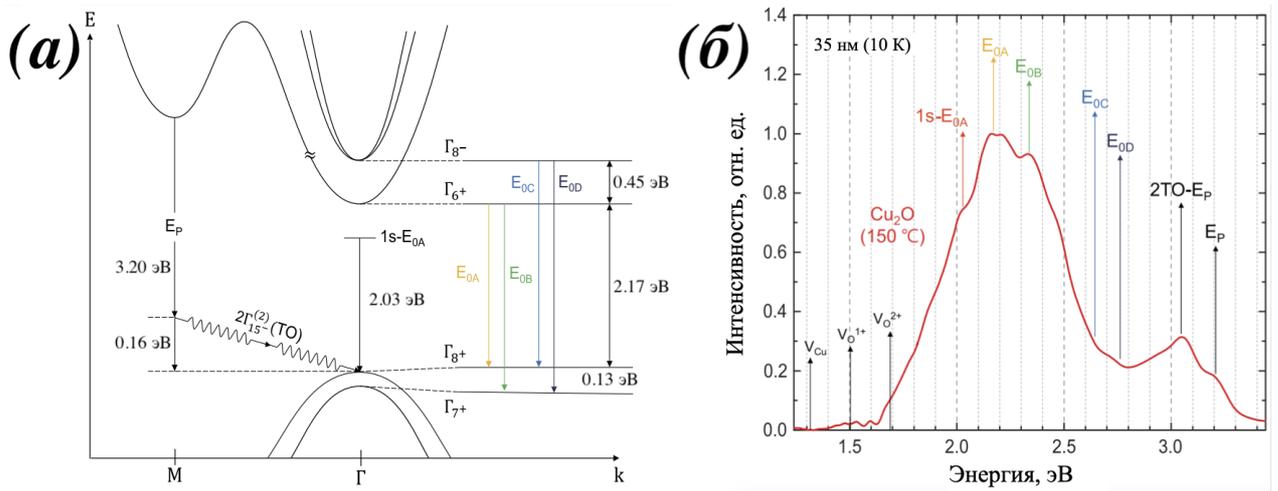


Рисунок 1.14. (а) Схема зонной структуры Cu_2O возле Γ и M точек с указанием основных оптических переходов и (б) спектры люминесценции при 10 К пленок Cu_2O толщиной 35 нм (лазер He-Cd 325 нм, 20 мВт) [95].

Спектр люминесценции полученной пленки содержит четыре основных оптических перехода: желтый (E_{0A}), зеленый (E_{0B}), синий (E_{0C}) и индиго (E_{0D}). Несмотря на то, что переходы E_{0C} и E_{0D} являются разрешенными по симметрии, наибольший вклад в итоговый спектр вносят переходы E_{0A} и E_{0B} в результате непрямых переходов с участием фононов. При энергиях выше 3 эВ вклад вносят квазипрямой E_P и двухфононный $2\text{TO}-E_P$ переходы. Присутствие сложного перехода из зоны проводимости точки M в валентную зону точки Γ на спектре связано с несовершенством кристалла или границ зерен, и следовательно, может служить индикатором дефектности кристаллической структуры [95].

Изучение люминесцентных свойств в ближнем ИК-диапазоне при низких температурах позволяет различить оптические переходы связанные с вакансиями в узлах решетки в результате более сильного кулоновского притяжения носителей и/или экситонов окружающими дефектами (рисунок 1.15) [95].

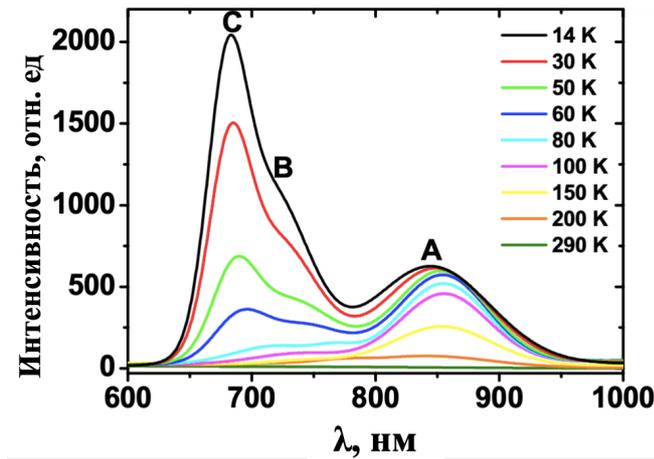


Рисунок 1.15. Спектры люминесценции пленки Cu_2O в диапазоне температур от 14 до 290 К. А – V_{Cu}^{1+} , В – V_{O}^{1+} , С – V_{O}^{2+} (лазер He-Cd 325 нм) [92].

Для монокристаллов Cu_2O такие переходы обычно наблюдаются при 1.3, 1.5 и 1.7 эВ, которые возникают в результате излучательной рекомбинации на вакансиях меди (V_{Cu}^{1+}), однозарядных (V_{O}^{1+}) и двухзарядных (V_{O}^{2+}) кислородных вакансиях. Однако, точное положение пиков люминесценции зависит от условий синтеза кристалла. Интенсивность соответствующих линий экспоненциально уменьшается с ростом температуры и для вакансий кислорода скорость уменьшения интенсивности рефлекса выше, чем для вакансии меди, что связано с уменьшением количества дефектов в анионной подрешетке. [76, 92, 95, 98].

Исследование оксида меди (I) спектроскопией комбинационного рассеяния (далее КР) проводилось во многих работах [76, 95, 99 – 110]. Как было отмечено в п.1.6.1, Cu_2O кристаллизуется в кубической структуре пространственной группы $Pn\bar{3}m$. Элементарная ячейка содержит две молекулы Cu_2O , т.е. шесть атомов, что дает 15 оптических фононных мод с симметрией: $\Gamma_{15}^{-(1)}$ и $\Gamma_{15}^{-(2)}$ – ИК активные моды; Γ_{25}^+ – КР активная мода; Γ_{25}^- , Γ_2^- и Γ_{12}^- – тихие моды [76, 99]. Спектр КР оксида меди (I) и графическое представление колебательных мод приведено на рисунке 1.16 а.

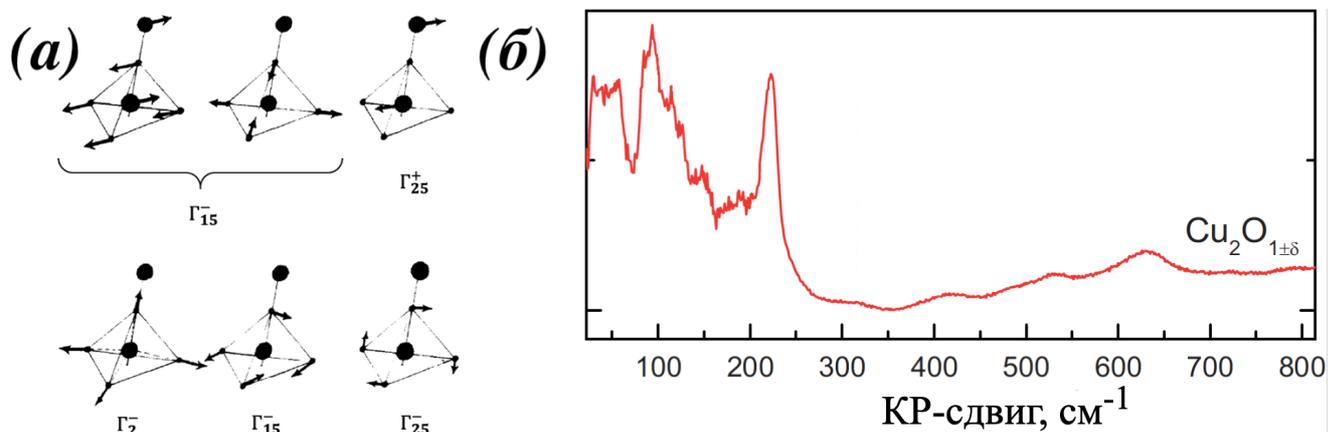


Рисунок 1.16. (а) Колебательные моды [100] и (б) КР спектр Cu_2O [76].

На рисунке 1.16 б представлен КР спектр, на котором присутствуют большинство основных линий. В основном, все моды решетки наблюдаются при следующих волновых числах: $86 - 90 \text{ см}^{-1}$ (Γ_{25}^-), $109 - 110 \text{ см}^{-1}$ (Γ_{12}^-), $140 - 160 \text{ см}^{-1}$ ($\Gamma_{15}^{-(1)}$), 308 см^{-1} (Γ_2^-), $630 - 660 \text{ см}^{-1}$ ($\Gamma_{15}^{-(2)}$) и 515 см^{-1} – единственная КР активная мода Γ_{25}^+ [76, 99, 101 – 104]. Кроме однофононных на спектрах присутствуют и многофононные компоненты, такие как: $195 - 199 \text{ см}^{-1}$ ($\Gamma_{12}^- + \Gamma_{25}^-$) [95, 99], $218 - 221 \text{ см}^{-1}$ ($2\Gamma_{12}^-$) [105, 107], $262 - 265 \text{ см}^{-1}$ ($\Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^{-(1)}$) [108], $459 - 460 \text{ см}^{-1}$ ($\Gamma_{12}^- + \Gamma_2^-$) и $624 - 628 \text{ см}^{-1}$ ($\Gamma_{12}^- + \Gamma_{25}^+$) [99]. Во многих работах также отмечено присутствие пика $415 - 418 \text{ см}^{-1}$ [99, 106, 109, 110] соответствующий четырехфононной моде ($3\Gamma_{12}^- + \Gamma_{25}^-$).

Следует отметить, что спектры КР, представленные в различных работах, существенно различаются по количеству и интенсивности наблюдаемых мод. Основная причина данного несоответствия заключается в нестабильности Cu_2O , которая приводит к множеству дефектов и нестехиометрии. Эффекты, связанные с различными условиями возбуждения, геометрией рассеяния и условиями поляризации, а также из-за обработки поверхности образцов также играют роль, но менее значительны. Нестехиометрия из-за образования точечных дефектов, таких как вакансии, межузельные или антиструктурные дефекты, имеет два основных эффекта. С одной стороны, трансляционная симметрия нарушена и соответствующие правила отбора строго не соблюдаются, например, точечные дефекты уменьшают локальную симметрию, так что различие между рамановскими и запрещенными рамановскими колебаниями решетки уменьшается. С другой стороны, в зависимости от конкретного точечного дефекта и его совместимости с решеткой, могут появиться активные рамановские локальные колебательные моды [76].

1.6.4. Фотодеградация в процессе разложения воды

Основным недостатком оксида меди (I), ограничивающем его применение в качестве фотокатализатора для разложения воды является его неустойчивость как к анодному, так и катодному фоторазложению. Причина фотодеградации заключается в том, что потенциалы окисления и восстановления оксида меди (I) находятся в пределах запрещенной зоны между соответствующими потенциалами окисления и восстановления воды (рисунок 1.17) [21].

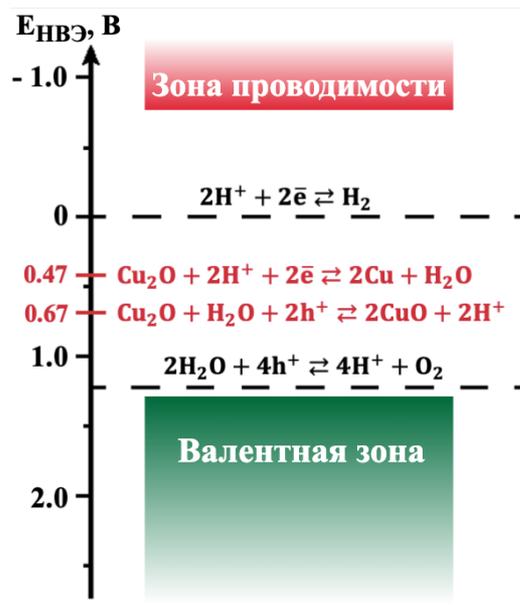
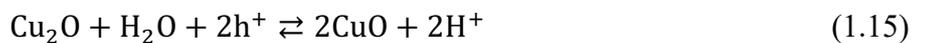


Рисунок 1.17. Зонная структура Cu_2O ; на диаграмме также обозначены потенциалы выделения водорода и кислорода в процессе разложения воды и окислительно-восстановительные потенциалы фотокоррозии оксида меди (I) [75].

Окисление и восстановление оксида меди (I) протекает с участием фотогенерированных дырок и электронов, с образованием оксида меди (II) и металлической меди соответственно (уравнения 1.15 и 1.16) [21, 75]:



При использовании ФЭЯ с фотокатодом на основе Cu_2O фотогенерированные дырки по внешней цепи переходят на противэлектрод и не вносят существенного вклада в процесс деградации. Фотогенерированные электроны мигрируют к границе электрод/электролит, где вступают в процесс восстановления поверхностного слоя Cu_2O до металлической меди (уравнение 1.16), что, по мнению авторов [111] является основной причиной фотодегradации материала. Схема данного процесса представлена на рисунке 1.18.

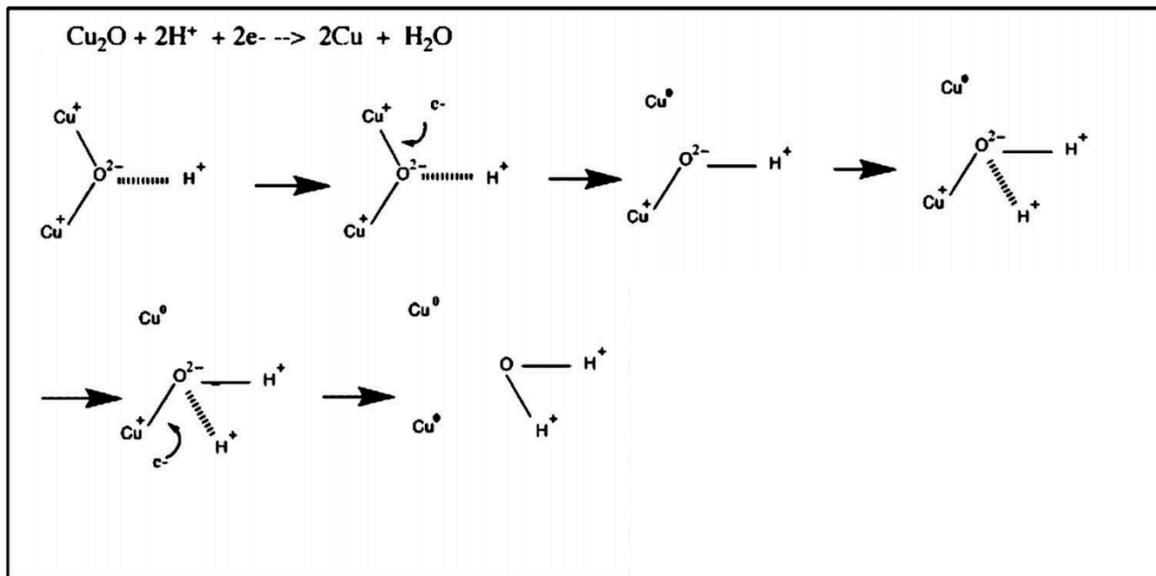


Рисунок 1.18. Механизм восстановления Cu_2O в поверхностном слое фотокатода [111].

Процесс фоторазложения Cu_2O протекает через последовательные стадии разрыва связи Cu-O с образованием промежуточных гидросокомплексов. На первой стадии ион H^+ притягивается к концевым группам O^{2-} на поверхности, с параллельно протекающим восстановлением катиона Cu^+ фотогенерированным электроном. В результате разрыва связи Cu-O на поверхности образуется металлическая медь и гидроксид меди (I) – промежуточный продукт. Вторая стадия протекает через параллельное присоединение протона к гидроксогруппе CuOH и восстановления Cu^+ . Итоговыми продуктами процессами фотодegradации, согласно представленному механизму, являются 2 атома меди и одна молекула воды. Подробно о методах защиты фотокатализаторов на основе оксида меди (I) описано в дальнейшем разделе 1.8 литературного обзора.

1.7. Синтез пленок (слоев) оксида меди (I) на проводящих подложках

Одним из преимуществ оксида меди (I) является существование большого числа методов получения, что расширяет возможности варьирования физико-химических свойств конечного продукта. Существует два основных направления синтеза пленок или слоев Cu_2O : 1) путем окисления металлической меди или через реакцию сопропорционирования, 2) восстановлением катионов Cu^{2+} из раствора. Первое направление синтеза, в большинстве случаев, используется для получения пленок оксида меди (I) непосредственно на медной подложке, что позволяет достичь хорошего контакта с подложкой [112]. Вторую группу методов используют в основном для осаждения пленки Cu_2O на прозрачные проводящие подложки (FTO, ITO), в том числе с

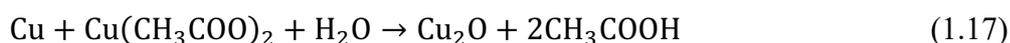
нанесенным *p*-проводящим слоем (NiO, CuO/NiO, CuSCN), тем самым повышая эффективность поглощения фотокатодом падающего и отраженного света [113 – 116].

1.7.1. Синтез пленок оксида меди (I) методами окисления меди и сопропорционирования

1.7.1.1. Гидротермальный синтез

Одним из распространенных способов получения пленок Cu₂O является обработка медной пластины в гидротермальных условиях. Контролирование таких параметров как температура, продолжительность синтеза и состав раствора позволяет получать продукт с необходимыми физико-химическими свойствами. В большинстве работ образование оксидного слоя протекает через процесс сопропорционирования между металлической медью и катионами Cu²⁺ в растворе [117 – 119], а также в результате окисления медной пластины [120, 121].

Например, в работе [117] представлен синтез пористого слоя Cu₂O на медной фольге путем обработки медной подложки в растворе ацетата меди (II).



Показано, что высокая пористость итоговой структуры достигается добавлением в исходный раствор поливинилпирролидона и ацетатных групп в составе уксусной кислоты, которые, вероятно, выступают в качестве ПАВ и сорбируются на определенных гранях растущих кристаллов. Данную гипотезу подтверждает увеличение относительной интенсивности рефлекса [111] на рентгенограмме для образца, полученного с добавлением данных компонентов. Пористая структура повышает эффективность поглощения падающего света и, тем самым, увеличивает фототок, протекающий в цепи при облучении светом.

Влияния анионных групп на морфологию итоговой структуры показано в работе [118]. В данной статье осуществляли гидротермальную обработку медной подложки в присутствии солей двухвалентной меди: CuCl₂, Cu(NO₃)₂ и CuSO₄. В результате процесса сопропорционирования на поверхности образуется слой Cu₂O. Тип выбранного аниона оказывал существенное влияние на форму образующихся частиц, и, соответственно, на фотоактивность материала. Показано, что в случае использования CuCl₂ образуются стержневидные структуры оксида меди (I), которые проявляют повышенную стабильность и фотокаталитическую активность (рисунок 1.19).

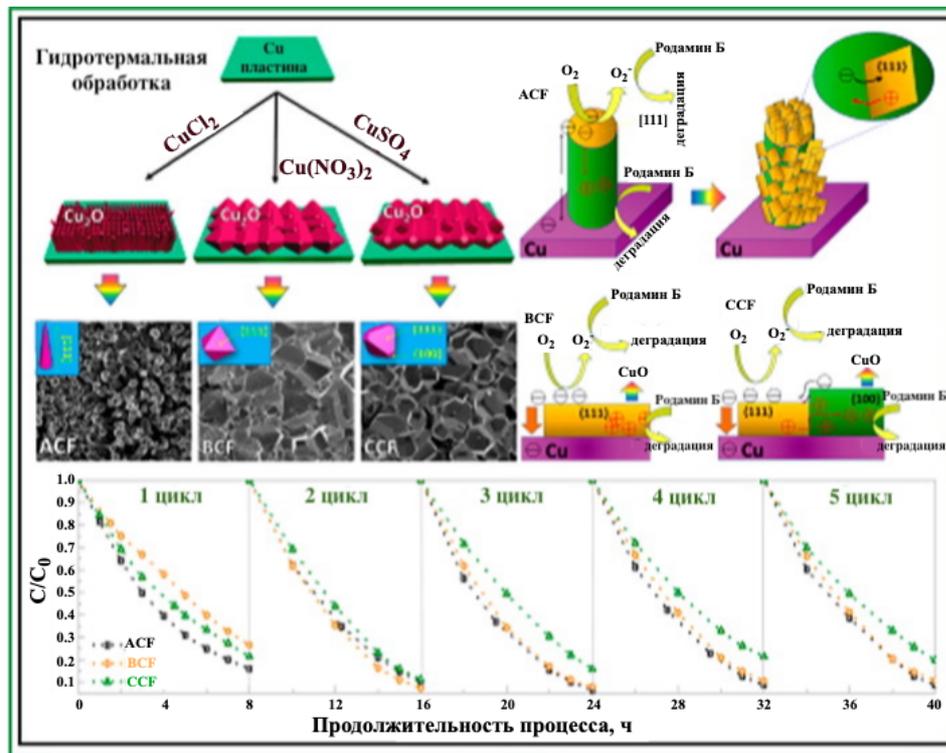


Рисунок 1.19. Результаты влияния различных анионных групп на физико-химические свойства пленок Cu₂O, полученных гидротермальным синтезом [118].

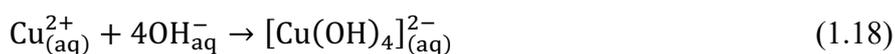
Использование анионных групп Cl⁻, NO₃⁻ и SO₄²⁻ способствует росту пленки Cu₂O, в форме массива стержней, октаэдров и усеченных октаэдров соответственно. Механизм влияния различных анионов на рост пленки в работе не описан. Отмечено, что ориентированные массивы стержней Cu₂O, содержащие большое количество вакансий меди, демонстрируют наибольшую фотокаталитическую активность в процессе разложения родиамина-Б. Меньшую фотоактивность демонстрируют усеченные октаэдры и минимальную – правильные октаэдры. В случае массивов стержней продолжительное использование приводит к реконструкции поверхности с образованием пластинчатых структур. В результате увеличивается удельная поверхность что приводит к повышению фотоактивности и снижению фотокоррозии. Для октаэдрических структур существенная перестройка поверхности не наблюдается и происходит снижение фотокаталитической активности за счет образования на поверхности CuO. В целом, октаэдры демонстрируют наибольшую устойчивость к окислению по сравнению с усеченными структурами.

Прямое окисление меди с образованием слоя Cu₂O в гидротермальных условиях описано в работе [120]. Суть представленного метода заключалась в гидротермальной обработке медной пластины в сильнощелочных условиях (10 М КОН) при различном времени синтеза. В результате данного процесса поверхность пластины покрывала пленка, состоящая из крупных кристаллов

оксида меди (I). На основании полученных результатов авторами работы был предложен следующий механизм роста оксидного слоя:

1) частичное растворение поверхностного слоя металлической меди в гидротермальных условиях;

2) образование тетрагидроксикупрат (II) анионов с последующим восстановлением комплекса до дигидроксикупрат (I) аниона;



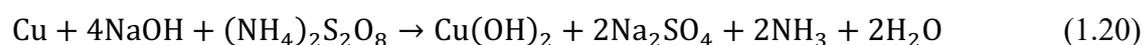
3) перенасыщение раствора в результате увеличения концентрации дигидроксикупрат (I) анионов и уменьшения температуры в процессе охлаждения;

4) рост пленки Cu_2O на медной подложке.

Из представленного механизма остается неясным причина образования комплекса меди (I), т.к. избыток гидроксид анионов и присутствие кислорода в системе должно смещать равновесие реакции 1.19 в левую сторону. Также в данной работе не обозначено влияние растворенного кислорода в системе и протекание процесса растворения медной подложки при образовавшемся оксидном слое на поверхности. В результате авторам удалось получить слой оксида меди (I) с *n*-типом проводимости, что является необычным для сильнощелочных условий получения и отмечено самими авторами. В исследовании предполагается, что *n*-тип проводимости может быть связан с легированием водородом тонкой пленки Cu_2O в результате высокой концентрации OH^{-} анионов в растворе.

1.7.1.2. Методы растворной химии

Среди растворных методов получения Cu_2O следует отметить получение деформированных (коралловидных) стержней оксида меди (I) на поверхности медной пластины [122 – 124]. Синтез данных структур является двухстадийным процессом. На первой стадии медную подложку окисляют в растворе, содержащим персульфат аммония и гидроксид натрия:



В результате данного процесса на поверхности меди образуется массив стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ длиной ~8 мкм и диаметром 70-120 нм, являющийся промежуточным продуктом. Несмотря на практически идентичные условия получения, в работах [123, 124] указано образование

агломератов состава CuO в процессе синтеза при комнатной температуре (рисунок 1.20 *в, з*). Однако, в работе [125] (рисунок 1.20 *а, б*), на методику которой ссылаются в двух предыдущих статьях, образование агломератов отмечено не было, как и в работе [122]. В статье [123] образование фазы CuO связывают с локальными пересыщениями раствора и повышением температуры на границе медь/электролит. Для предотвращения образования побочного продукта применяют синтез при температуре 5°C и медленном перемешивании электролита. В исследовании [124] появление агломератов CuO связано с разрывом межплоскостных водородных связей стержня гидроксида меди (II) в процессе окисления. В результате рост стержня прекращается и протекают дальнейшие процессы дегидратации с образованием агломератов CuO , что возможно избежать добавлением в исходный электролит аммиака.

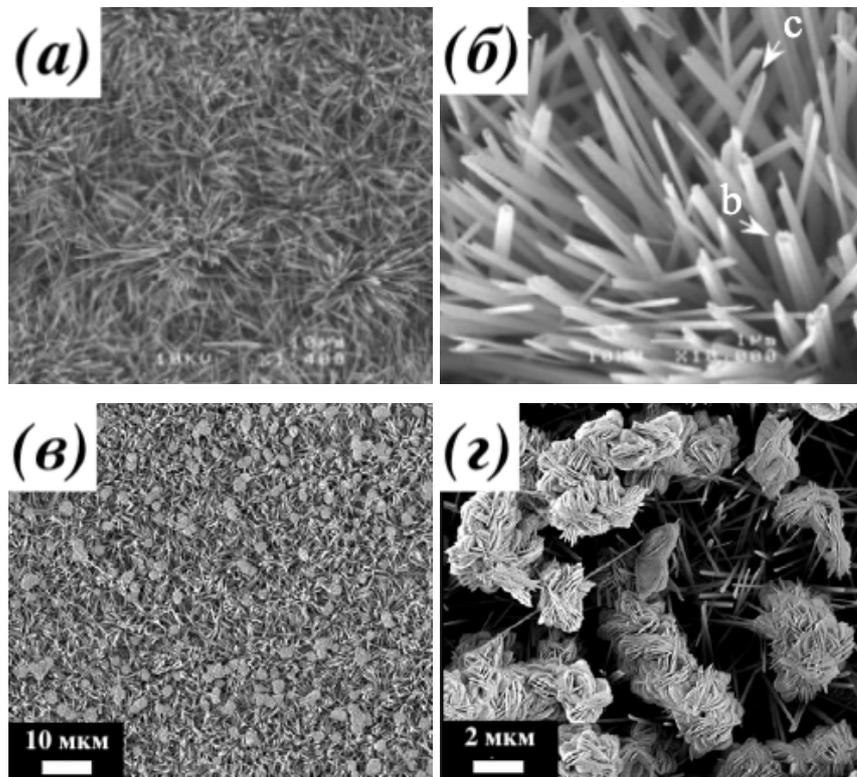


Рисунок 1.20. Продукты окисления медной фольги в щелочном растворе персульфата аммония, полученные в работах [125] (*а, б*) и [124] (*в, з*).

На второй стадии проводят термическое восстановление образующихся структур в инертной атмосфере с образованием конечной пленки Cu_2O . Исследование влияния температуры отжига на состав и морфологию полученной пленки, представленное в работе [122], демонстрирует, что термическое восстановление при температуре выше 500°C приводит к образованию хорошо закристаллизованного слоя, состоящего из массива стержней Cu_2O без примеси CuO (рисунок 1.21 *а*). Полученный образец « Cu /стержни- Cu_2O » достигает относительно высокой величины плотности фототока -1.3 mA/cm^2 при потенциале -0.6 В относительно Ag/AgCl

(световое излучение AM1.5, 100 мВт/см², электролит 0.5M Na₂SO₄), что соответствует квантовой эффективности 1.47%.

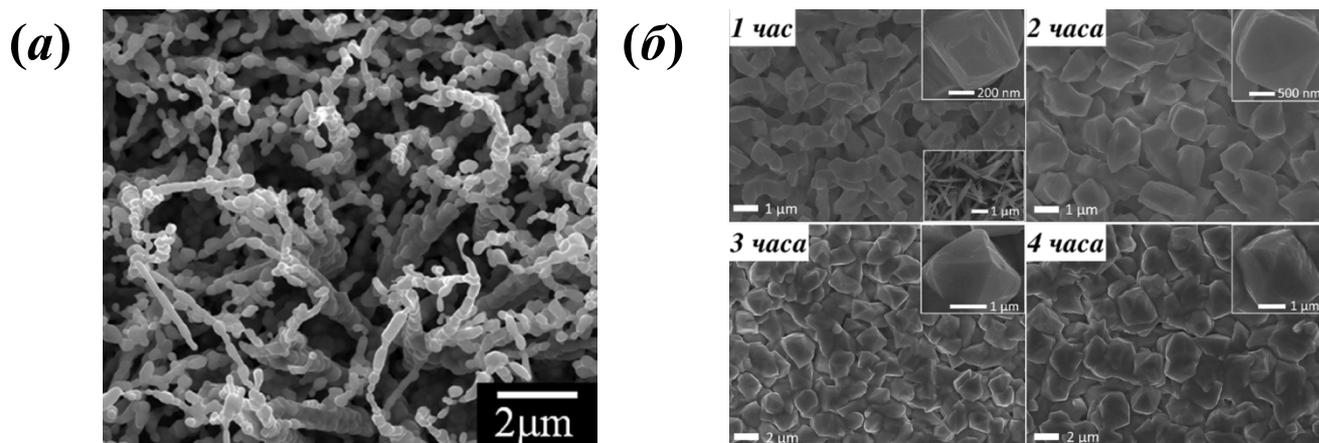


Рисунок 1.21. Слои Cu₂O, полученные (а) термическим восстановлением стержней Cu(OH)₂ в инертной атмосфере при 500°C в течение 1 часа [122], (б) термическим восстановлением в инертной атмосфере при низком давлении (2500 Па) при 500°C в течение различного времени [123].

Образование оксида меди (I) протекает через стадии дегидратации и деоксидирования исходного гидроксида меди (II) [122 – 124]:

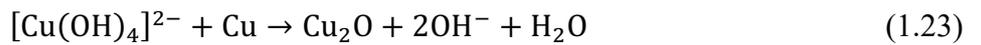


Отжиг при 500°C в течение 2 часов образцов, полученных с добавлением аммиака [124], позволяет достичь высокой фотокаталитической активности -5.45 мА/см² при -0.6 В Ag/AgCl в 0.1M Na₂SO₄. Следует отметить, что данное значение фототока получено при облучение образца светом от ксеноновой лампы без использования светофильтра AM1.5 (мощность светового потока 100 мВт/см²). Тем не менее спектр данной лампы близок к солнечному и, с учетом мощности светового потока 100 мВт/см², представленный результат можно сравнивать с другими, полученными в стандартных условиях.

Отжиг в инертной атмосфере при пониженном давлении [123] приводит к агрегации отдельных стержней Cu₂O в более крупные частицы, которые увеличиваются при более длительной обработке (рисунок 1.21 б). Слияние граней отдельных стержней связано с относительно высоким парциальным давлением кислорода в системе (36 Па) в результате чего происходит окисление меди, диффундирующей из подложки к грани кристалла через вакансии меди, и последующий рост новой фазы. В результате укрупнения отдельных стержней

происходит их дальнейшее слияние. Отжиг в течение 2 часов в данных условиях позволяет получить образец, демонстрирующий высокую фотокаталитическую активность: -4.07 mA/cm^2 при 0 В относительно RHE (световое излучение AM1.5, 100 mW/cm^2 , электролит $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$).

В работе [126] представлен способ получения планарных пленок Cu_2O на медной сетке и медной пластине. Методика синтеза заключается в обработке металлической подложки щелочным раствором ацетата меди (II). Рост пленки оксида меди (I) на поверхности меди протекает через образование тетрагидрооксокупрат (II) комплекса с последующей реакцией сопропорционирования:



Согласно данным представленным в указанной работе образование пленки, в заметном для метода РФА количестве, происходит спустя 10 часов синтеза (рисунок 1.22 б). При времени обработки менее 10 часов поверхность покрывает шероховатая пленка. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к формированию частиц с четкой огранкой (20 часов) и многослойному росту пленки (30 часов) (рисунок 1.22 а).

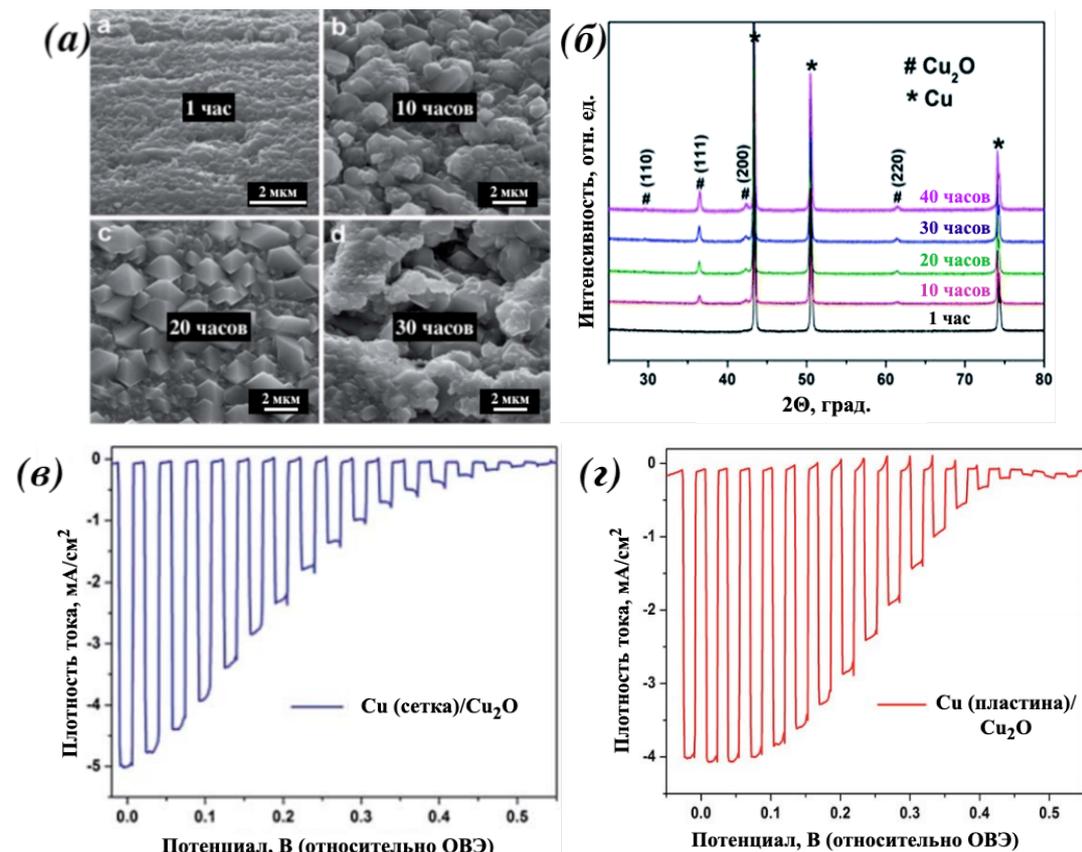


Рисунок 1.22. (а) РЭМ изображение и (б) РФА пленок, полученных в работе [126]; (в) и (г) плотность фототока от приложенного напряжения для пленки на медной сетке и медной пластине соответственно.

Образцы, полученные представленным методом на медной сетке и медной фольге, демонстрируют высокую фотокаталитическую активность в процессе разложения воды. Плотности фототока при 0 В RHE достигают значений -4.8 и -4.0 мА/см² при 0 В RHE (AM1.5, 100 мВт/см², 0.1М Na₂SO₄) соответственно. Авторами работы в рамках исследования проводилось сравнение фотоактивности между образцами, полученными данным методом и стержнями Cu₂O, полученными анодным окислением с термическим восстановлением (см. следующий раздел). В итоге крупнокристаллическая планарная пленка демонстрирует более высокую фотоактивность за счет большей величины концентрации носителей заряда, их времени жизни и эффективного разделения фотогенерированных зарядов по сравнению со стержнями Cu₂O. Авторами статьи не приводится объяснение повышения данных параметров относительно стержневидных структур, что было бы полезным для дальнейших исследований по контролю морфологии светопоглощающего слоя с целью повышения фотокаталитической активности.

1.7.1.3. Анодное окисление меди

Одним из методов получения фотокатодов на основе оксида меди (I) является анодное окисление медной фольги с использованием двух- или трехэлектродных электрохимических ячеек. В большинстве работ данный способ используется для получения пленок, состоящих из массива стержней Cu₂O [37, 38, 127, 128]. Аналогично методикам, описанным в предыдущем пункте, данный процесс протекает в две стадии: окисление медной пластины с образованием стержней Cu(OH)₂ и дальнейший отжиг полученных образцов с образованием стержней Cu₂O на поверхности. Основное отличие от представленных методов, описанных в предыдущем пункте, заключается в анодном окислении меди для формирования массива стержней гидроксида меди (II) на первой стадии. В работах [37, 38, 127, 128] синтез стержней Cu(OH)₂ проводили анодным окислением медного слоя (медная пластина, медная сетка, слой меди на FTO) в гальваностатическом режиме при плотности тока 7 – 10 мА/см² и комнатной температуре в растворе NaOH или KOH. В результате данного процесса на поверхности меди образуется слой, состоящий из стержней гидроксида меди (II) без агрегатов CuO, образование которых было отмечено при растворном методе синтеза. Влияние условий синтеза в процессе анодного окисления на состав и морфологию гидроксидного слоя по материалам работ [129] и [130] представлено в таблице 1.2. Ни в одной из представленных работ не приводится изучение влияния синтеза промежуточного продукта (стержней Cu(OH)₂) на фотокаталитические свойства итоговых стержней Cu₂O.

Влияние условий синтеза на рост стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в процессе анодного окисления

Исследуемый параметр	Условия получения	Результат
Время синтеза	$T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$, $j_a = 1.5$ mA/cm^2 , 2 М КОН [129] $T = 20^\circ\text{C}$, $j_a = 2$ mA/cm^2 , 0.5 М NaOH [130]	С увеличением времени синтеза повышается количество образующихся стержней на единицу поверхности и увеличивается их длина [129]. Видимое на РЭМ образование стержней начинается при времени синтеза более 30 сек. При обработке более 1800 сек. происходит растворение пленки [130].
Концентрация щелочи	$T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$, $j_a = 1.5$ mA/cm^2 , $t = 1500 - 1800$ сек [129] $T = 20^\circ\text{C}$, $j_a = 2$ mA/cm^2 , $t = 600$ сек [130]	В работе [129] отмечено, что с ростом концентрации щелочи происходит переход от наностержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (2 М КОН) к нанотрубкам (2.5 М КОН). При концентрации выше 3.5 моль/л поверхность покрывают частицы CuO без четкой огранки. В исследовании [130] отмечен переход от нанолент (0.5 М КОН) к наностержням (1 М NaOH) и образование пористой пленки, состоящей из смеси CuO и Cu_2O в 4 М NaOH
Температура	$j = 1.5$ mA/cm^2 , 3 М КОН, $t = 1800$ сек [129] $j_a = 2$ mA/cm^2 , 0.5 М NaOH, $t = 600$ сек [130]	С увеличением температуры синтеза происходит переход от наностержней ($2 \pm 2^\circ\text{C}$) к нанотрубкам ($15 \pm 2^\circ\text{C}$) и образование пленки CuO ($28 \pm 2^\circ\text{C}$) [129]. Повышение температуры от 5 до 20°C приводит к двукратному увеличению длины стержней. Синтез при температуре 50°C приводит к образованию пленки CuO [130]
Плотность тока	$T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$, $Q = 3$ Кл/ cm^2 , 2 М КОН [129] $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 600$ сек, 0.5 М NaOH [130]	Плотность тока 0.5 mA/cm^2 недостаточна для образования стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и, в результате, на поверхности образуется слой из смеси CuO и Cu_2O . Повышение плотности тока выше 1 mA/cm^2 способствует росту стержней гидроксида меди (II). При дальнейшем повышении данного параметра увеличивается количество стержней на единицу поверхности [129]. В работе [130] также наблюдается образование слоя из оксидного слоя при низких значениях плотности тока (0.1 mA/cm^2). С увеличением плотности тока также происходит образование стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Выше 2 mA/cm^2 наблюдается образование только $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на поверхности.
Т – температура синтеза, j_a – плотность тока, протекающая в системе, t – время синтеза, Q – плотность заряда, прошедшего через подложку.		

Дальнейшее термическое восстановление окисленных образцов в работах [37, 38, 127, 128] приводит к дегидратации и деоксидированию стержней гидроксида меди (II) (уравнения 1.21 и 1.22) с образованием деформированных стержней Cu_2O . Образцы, полученные анодным окислением медной сетки с отжигом в инертной атмосфере, демонстрируют плотность фототока -2.3 mA/cm^2 при 0 В RHE [38, 128]. На данный момент синтез оксида меди (I) анодным окислением с термическим восстановлением входит в состав методик получения гетероструктур демонстрирующих наибольшую фотокаталитическую активность среди фотокатодов на основе Cu_2O [4, 37].

1.7.2. Синтез пленок Cu_2O методом восстановления Cu^{2+} из растворов

1.7.2.1. Электроосаждение из растворов солей меди с органическими кислотами

Метод электроосаждения используется в большинстве работ для получения слоя оксида меди (I) на проводящих подложках, в том числе прозрачных (FTO, ITO). Контроль pH, состава электролита, времени обработки, потенциала осаждения и других параметров позволяет варьировать морфологию и состав образующейся пленки, электропроводящие свойства. В общем виде электроосаждение пленок Cu_2O авторы работы [131] описывают в виде двухстадийного процесса:

1) восстановление катионов Cu^{2+} ;



2) осаждение оксида меди (I), в результате превышения предела растворимости катионов Cu^+ .



В большинстве работ электроосаждение используют для получения планарных пленок Cu_2O *p*-типа проводимости (синтез *n*- Cu_2O описан в п. 1.6.2). Данный процесс проводят в электролите, содержащем соли меди с комплексообразователем в щелочной среде. Как правило, в качестве комплексообразователя используют молочную кислоту [132 – 134], реже – лимонную [135] и винную кислоты [136], ацетат натрия (при pH > 7) [81] и ЭДТА [137]. Введение комплексообразователя в систему препятствует выпадению катионов Cu^{2+} в щелочной среде в форме нерастворимого гидроксида меди (II) (рисунок 1.23). Следует отметить, что на

приведенной ниже диаграмме Пурбе представлены равновесные условия выпадения осадков и не учитываются кинетические затруднения.

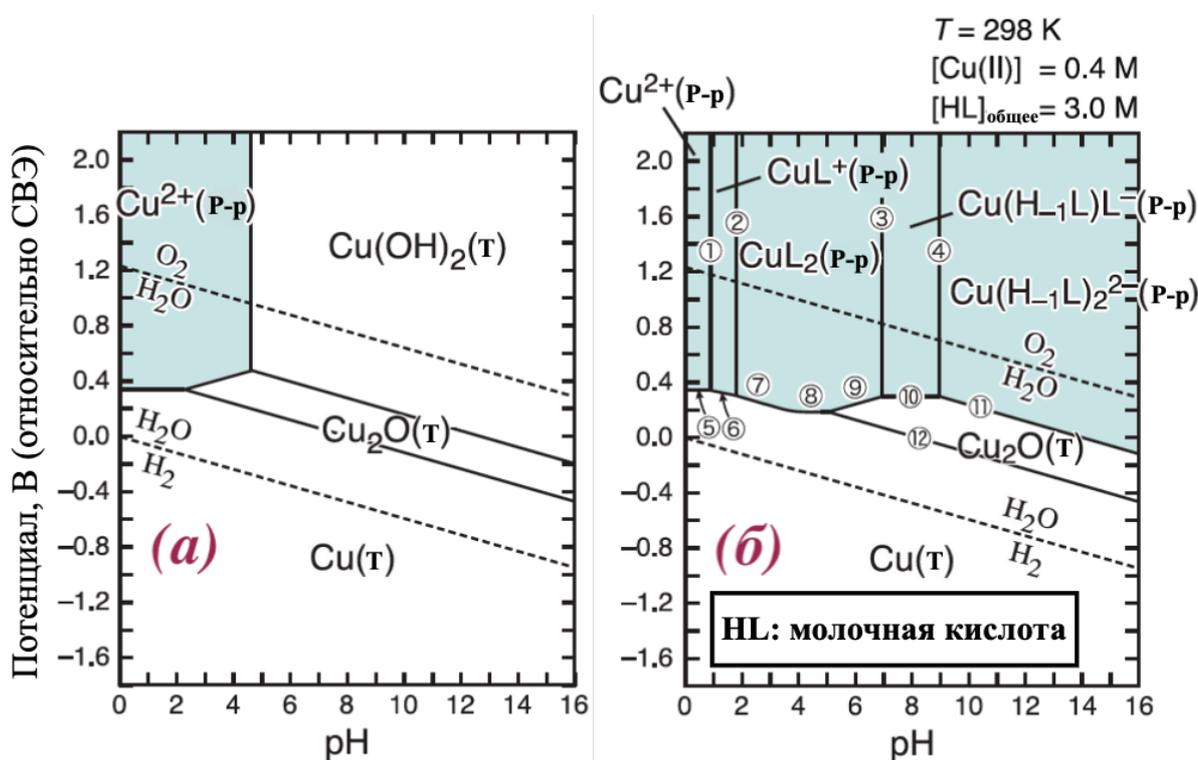


Рисунок 1.23. Диаграммы Пурбе (25°C) для систем: (а) Cu-H₂O, (б) Cu-H₂O-молочная кислота;

L^- – лактат-анион $CH_3CH(OH)COO^-$, H_1L^{2-} – депротонированный лактат-анион $CH_3CH(O^-)COO^-$ [138].

Влияние различных типов хелатирующих агентов на свойства осаждаемых пленок оксида меди (I) представлено в работе [137]. В качестве комплексообразователей авторы использовали молочную кислоту, лимонную кислоту и ЭДТА. Согласно результатам РФА полученные пленки характеризуются двумя основными кристаллографическими ориентациями: [111] и [200]. Переход от молочной кислоты к ЭДТА приводит к уменьшению соотношения I_{111}/I_{200} . Авторы работы предполагают, что поверхностная энергия соответствующих граней и, следовательно, габитус кристалла зависят от перенапряжения в процессе электроосаждения. Использование различных комплексообразователей (молочная кислота, лимонная кислота, ЭДТА) приводит к различным перенапряжениям в процессе образования Cu_2O , что способствует образованию различных граней (рисунок 1.24).

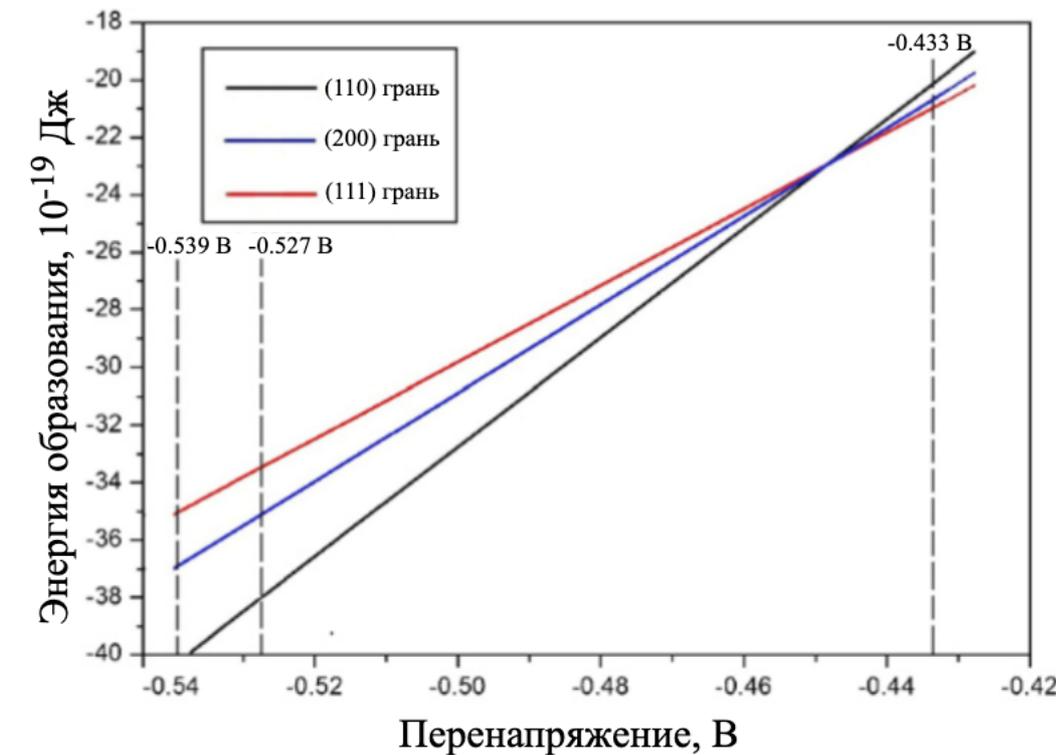


Рисунок 1.24. Зависимость энергии образования различных граней Cu_2O от перенапряжения; пунктирными линиями обозначены величины перенапряжения для используемых комплексонов: ЭДТА (-0.539 В), лимонная кислота (-0.527 В), молочная кислота (-0.433 В) [137].

В работах [139] и [140] описана методика получения частиц с заданной формой путем введения в систему додецилсульфата натрия и анионов Cl^- соответственно. Присутствие данных компонентов в процессе электроосаждения приводит к их сорбции на соответствующих гранях кристалла и блокирует его рост в некоторых направлениях. В ряде работ проведены исследования по влиянию подложки, в том числе ориентированных, на кристаллографическую ориентацию пленок Cu_2O [113, 141].

Существенное влияние на состав и морфологию образующихся частиц оказывают pH и температура электролита, потенциал осаждения. Большинство работ указывают на то, что с ростом pH электролита происходит переход к преимущественной ориентации [111] [109, 133, 138, 142, 143] (рисунок 1.25).

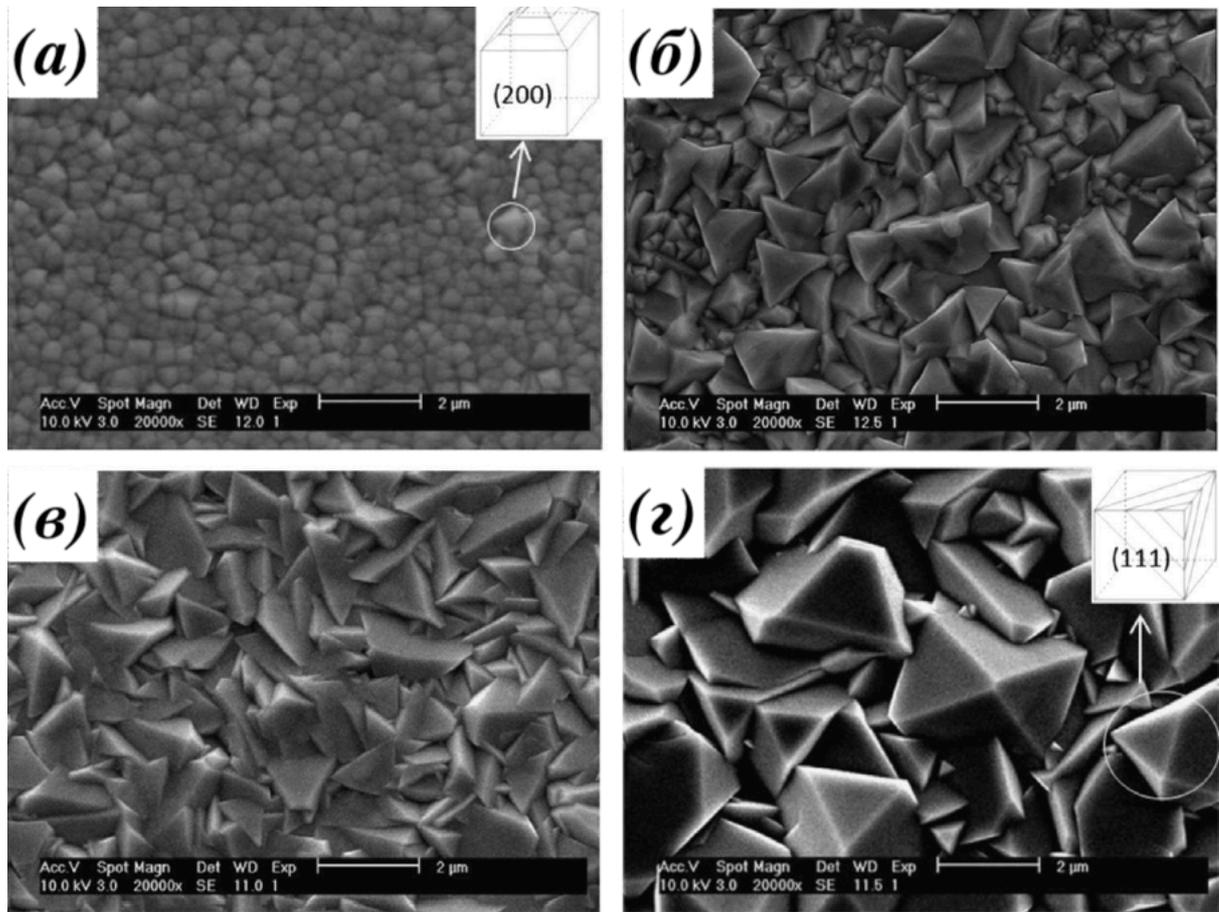


Рисунок 1.25. Поверхность пленок Cu_2O , полученных при различном pH: (а) 8, (б) 10, (в) 12, (г) 14 [133]

Согласно данным [142] такая зависимость связана с количеством атомов кислорода на единицу площади в плоскостях (100), (110) и (111), которые составляют 2.78 , 5.89 и 8.83 nm^{-2} соответственно. С увеличением pH скорость адсорбции OH^- повышается, способствуя росту граней с более высокой плотностью O^{2-} . В работе [133] различие в кристаллографической структуре с величиной pH связано с равновесием в системе между растворимыми комплексами $[\text{CuL}]$, где L – лактат-анион, и $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, которые способствуют росту кристалла в направлениях [200] и [111] соответственно. С увеличением pH равновесие смещается в сторону гидроксидного комплекса, что обуславливает рост вдоль соответствующего направления. Аналогичный механизм описан в работе [138]. Согласно данному исследованию, в растворе устанавливается равновесие между тремя основными лактатными комплексами: CuL_2 , $\text{Cu}(\text{H}_{-1}\text{L})\text{L}^-$ и $\text{Cu}(\text{H}_{-1}\text{L})_2^{2-}$ (рисунок 1.23). Рост pH повышает концентрацию $\text{Cu}(\text{H}_{-1}\text{L})_2^{2-}$ в электролите, тем самым способствуя росту частиц вдоль направления [111] (рисунок 1.26).

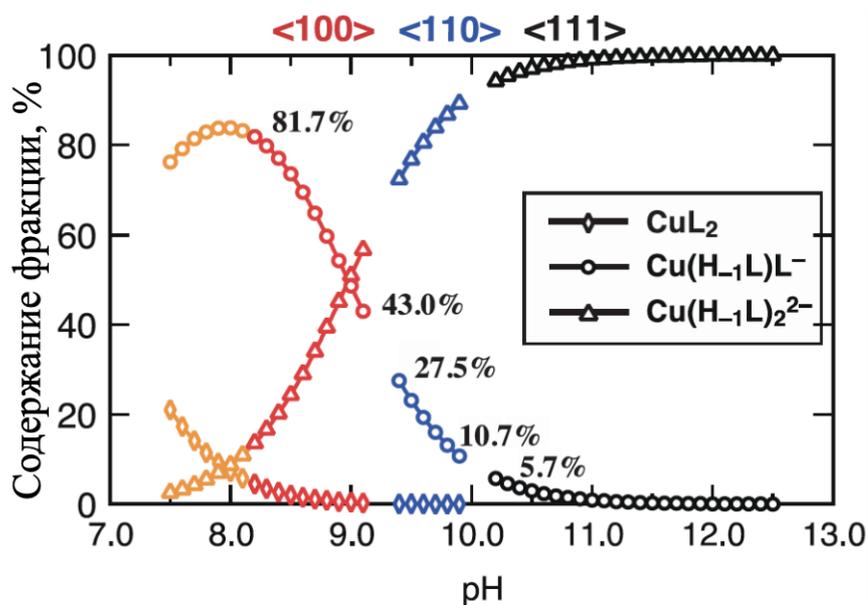


Рисунок 1.26. Относительное содержание лактатных форм в растворе в зависимости от pH и соответствующие кристаллографические направления роста; процент указывает соотношение $\text{Cu}(\text{H}_{-1}\text{L})\text{L}^-$ [138].

Зависимости морфологии образующейся пленки от потенциала [134, 143, 144] и температуры в процессе электроосаждения не так подробно рассмотрено в литературе по сравнению с pH. В работе [134] описано влияние потенциала осаждения на механизм роста пленки с помощью анализа транзиентов тока. Потенциалы осаждения в данной работе составляли -150, -400, -575 мВ относительно SCE. Установлено, что при потенциалах -150 и -400 мВ вначале протекает зарождение и рост монослоя $\text{Cu}(\text{I})\text{Lac}$ на поверхности электрода. Далее происходит распад комплекса и двумерный послойный рост Cu_2O . Данный процесс сопровождается переходом к прогрессирующему 3D-зародышеобразованию, лимитируемому переносом заряда. Увеличение потенциала (по модулю) до -400 мВ приводит к более однородному распределению частиц на поверхности с уменьшением их размера в результате более высокой скорости зародышеобразования. В случае пленок, осажденных при -575 мВ, механизм роста соответствует трехмерному прогрессирующему зародышеобразованию с диффузионным контролем. В результате данного процесса происходит образование и рост более шероховатой оксидной пленки на поверхности с преимущественной ориентацией [111]. В работе [143] установлено, что повышение потенциала уменьшает размер образующихся частиц и смещает их кристаллографическую ориентацию от [200] к [111], что согласуется с вышеописанными исследованиями (рисунок 1.27).

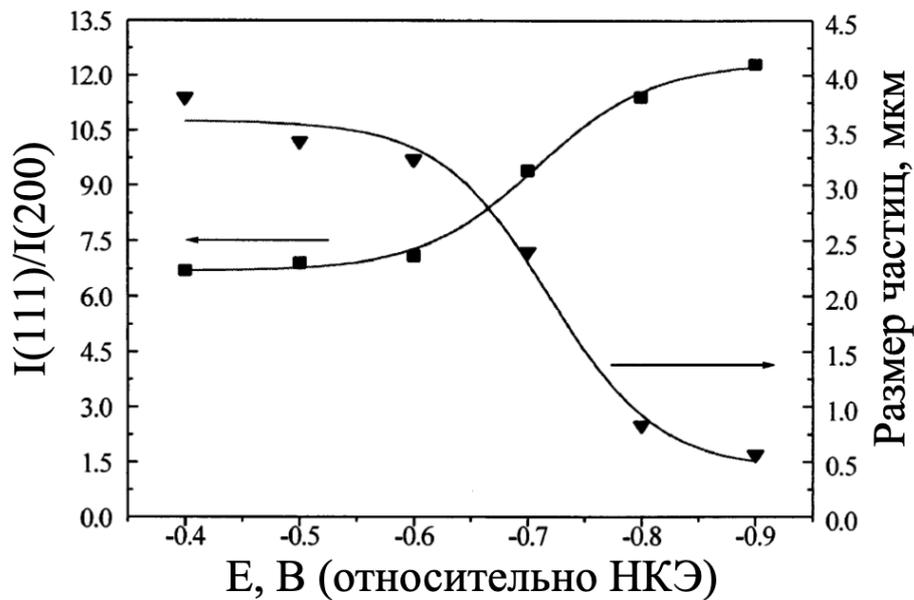


Рисунок 1.27. Графики зависимостей относительной интенсивности $I(111)/I(200)$, полученных из рентгенограмм, и размера частиц от приложенного потенциала при $\text{pH} = 12$ для образцов, полученных электроосаждением [143].

В работе [132] показано, что увеличение температуры приводит к уменьшению диапазона устойчивости оксида меди (I) при определенном значении pH ($\text{pH} = 9$).

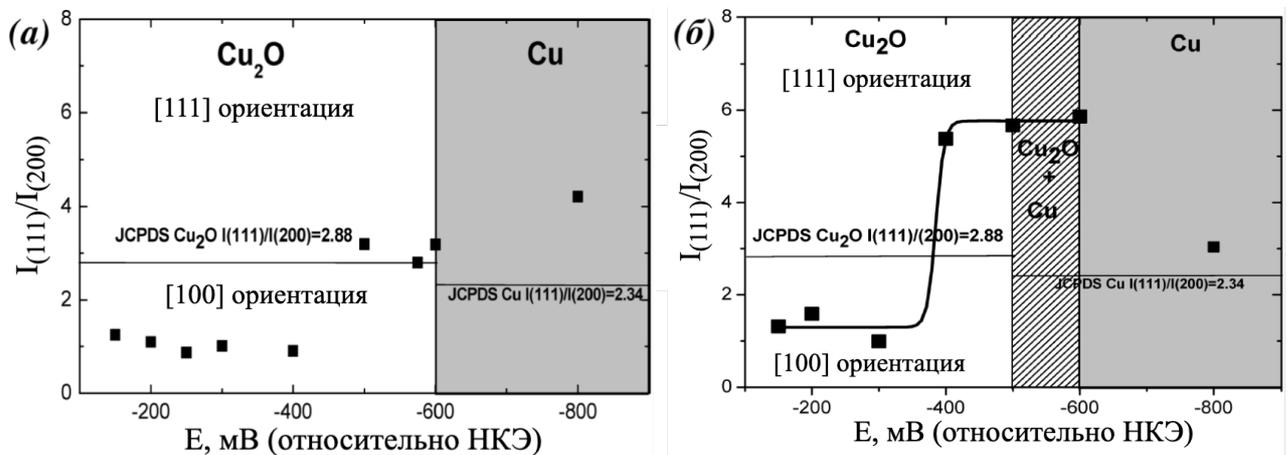


Рисунок 1.28. График относительной интенсивности $I(111)/I(200)$ максимумов дифракции РФА пленок Cu_2O в зависимости от приложенного потенциала для $\text{pH} = 9$ при температурах: (а) 30°C , (б) 60°C [132].

Согласно данным, представленным на рисунке 1.28, повышение температуры электролита способствует росту частиц в направлении [111]. Пленки, синтезированные в потенциостатическом режиме при -400 мВ и температуре 60°C , показывают преимущественную ориентацию в направлении [111], в то время как пленки, синтезированные при 30°C , ориентированы в направлении [100].

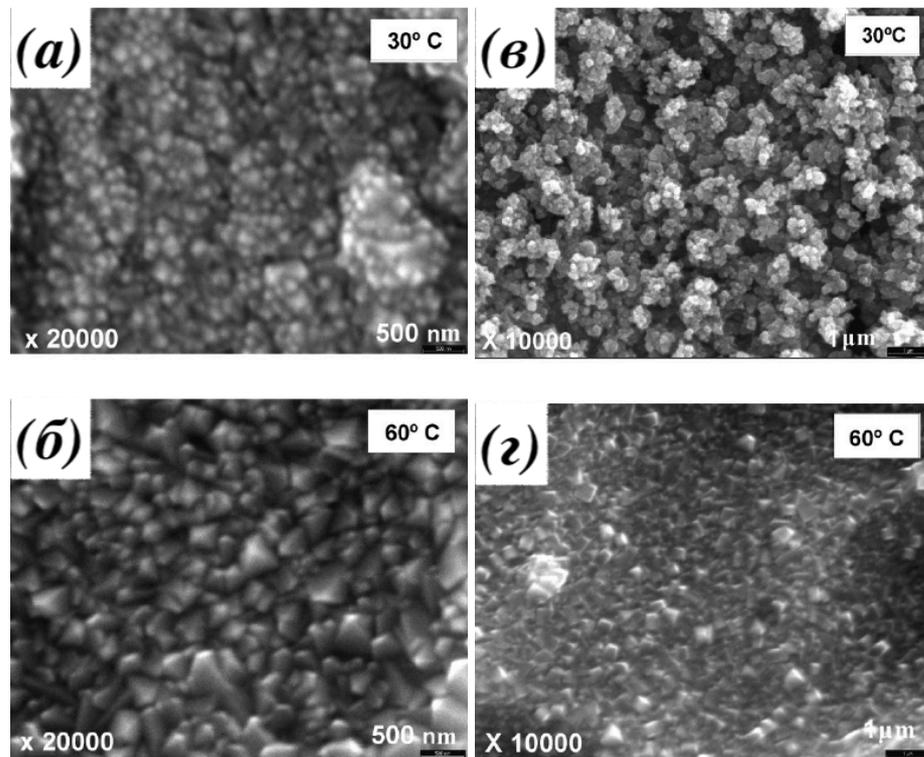


Рисунок 1.29. Микроизображения РЭМ поверхности пленок Cu_2O , полученных электроосаждением при потенциале (а, б) -300 мВ и (в, г) -600 мВ относительно SCE и различной температуре [132].

РЭМ-изображения поверхностей пленок Cu_2O , осажденных при температурах 30 и 60°C представлены на рисунке 1.29. В случае пленок, осажденных при -300 мВ (а, б), образование планарной пленки показано для двух температур. Однако, в случае более высокой температуры формирующиеся частицы имеют четкую огранку и больший размер. Электроосаждение при -600 мВ (в, г), при 30°C, способствует образованию более шероховатой пленки, в то время как при 60°C сохраняется форма кристаллов в форме тетраэдров. Следует отметить, что в работе представлены результаты влияния температуры на рост пленок оксида меди (I), но не описан соответствующий механизм.

Согласно работам [145, 146] кинетика роста пленки зависит от температуры. Авторы исследования [145] наблюдали ограничивающий ток, зависящий от температуры при электроосаждении в потенциостатических условиях. В работе предполагается, что данная зависимость может быть связана: 1) с процессом переноса заряда, ограниченный выпрямляющим барьером 0.6 эВ, сформированным в катодных условиях на границе раздела полупроводник *p*-типа/электролит, либо 2) с химической стадией, являющейся лимитирующей, энергия активации которой составляет 0.6 эВ. В работе [146] данный барьер связывают с переносом заряда, и его величина составляет 0.8 эВ.

В работе [146] также рассмотрен механизм влияния температуры на процесс электроосаждения пленки оксида меди (I). Авторы предполагают, что рост крупных кристаллов при высокой температуре возможен только за счет переноса дырок в валентной зоне. Согласно данному механизму, лактатный комплекс Cu(II) вводит дырку в поверхностное состояние Cu_2O . Далее дырка термически возбуждается с переходом в валентную зону и, затем, мигрирует к интерфейсу подложка/пленка. В данной модели энергия активации 0.8 эВ соответствует энергии, необходимой для термического возбуждения дырки из поверхностного состояния в валентную зону. Для низких температур механизм связан с переносом электронов в зоне проводимости. Они захватываются поверхностными состояниями и, далее, восстанавливают лактатный комплекс Cu(II), способствуя образованию округлых частиц малого размера.

Влияние условий синтеза на электропроводящие свойства пленок оксида меди (I) представлено в работах [82, 144]. Согласно представленным данным, с увеличением pH и температуры электролита уменьшается сопротивление оксидного слоя (рисунок 1.30 а, з). Увеличение проводимости с ростом pH связано с повышением концентрации носителей заряда и их подвижностью (рисунок 1.30 д, е), в то время как рост температуры синтеза приводит к увеличению размера зерен и, соответственно, подвижности носителей заряда (рисунок 1.30 е вставка).

Изменения преимущественной ориентации и кристаллографических граней растущих частиц могут сильно повлиять на физико-химические свойства Cu_2O , в том числе на фотокаталитическую активность. Обобщая результаты [82, 144] и [132, 143] можно отметить, что увеличение преимущественной кристаллографической ориентации [111] повышает проводящие свойства пленок оксида меди (I). В результате увеличивается фотокаталитическая активность материала в процессе разложения воды, что подтверждается в работах [133, 147].

Данные о влиянии потенциала осаждения в рассмотренных работах [82] и [144] не согласуются. В работе [144] показано уменьшение сопротивления пленки с ростом модуля величины потенциала, а в работе [82] получена обратная зависимость (рисунок 1.30 б, з). Основное различие между данными исследованиями заключается в температуре синтеза, что может быть причиной данного несоответствия.

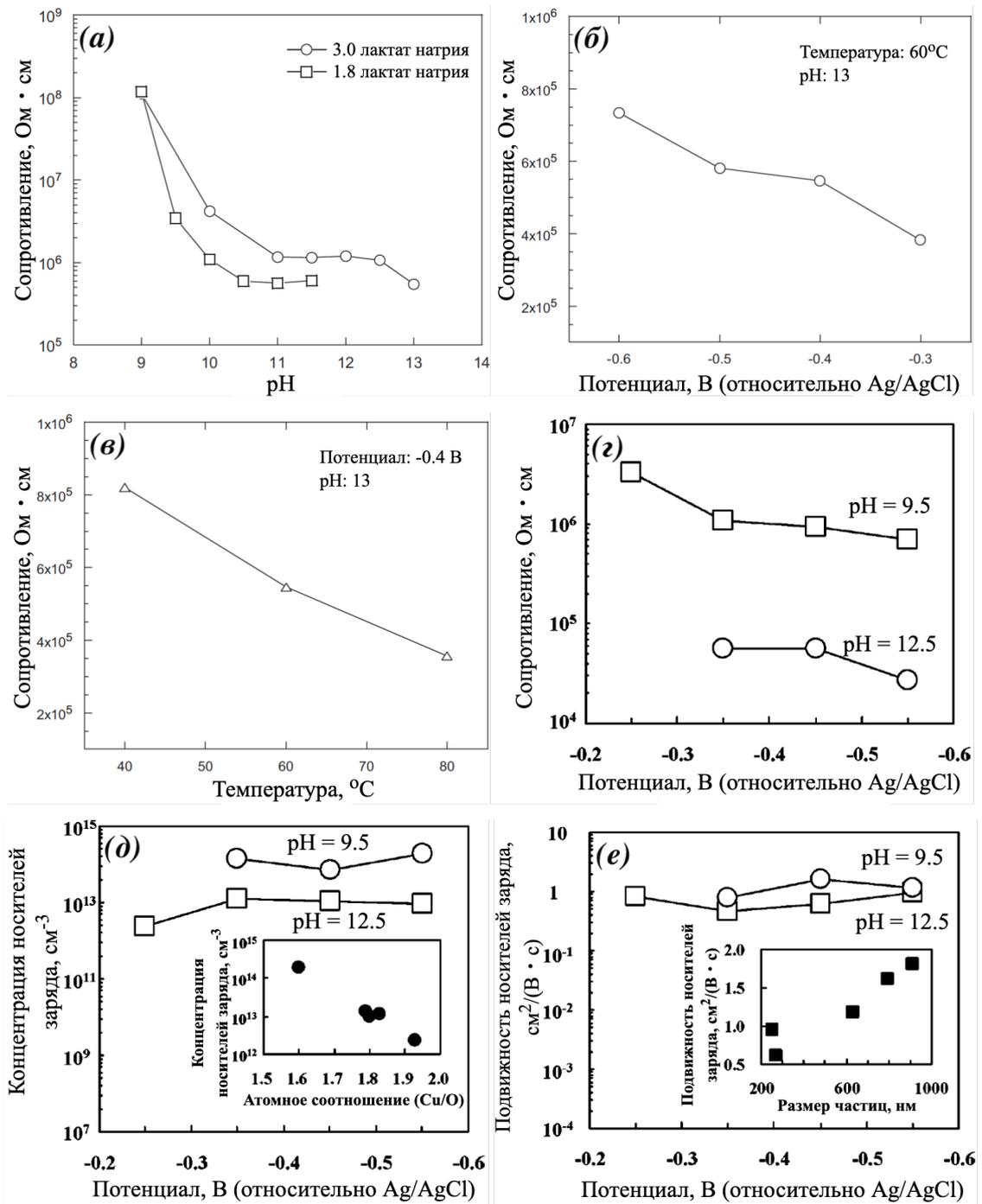


Рисунок 1.30. Результаты измерения (а – z) сопротивления, (д) концентрации носителей заряда, (е) подвижности зарядов в зависимости от условий получения пленок оксида меди (I) методом электроосаждения из раствора сульфата меди с молочной кислотой; вставка рисунка (д) – зависимость концентрации зарядов от нестехиометрии пленки Cu_2O , вставка рисунка (е) – зависимость подвижности носителей заряда от размера образующихся частиц [82, 144].

Таким образом, электроосаждение с органическими кислотами является гибким методом, позволяющий варьировать множество параметров в процессе синтеза пленок Cu_2O и получать продукт с требуемыми свойствами, в зависимости от поставленной задачи. Выбор материала

подложки и хелатирующего агента, присутствие ПАВ и активных добавок позволяет выращивать подложки с необходимым габитусом кристалла и преимущественной ориентацией. Подбор необходимых значений pH, потенциала осаждения и температуры позволяет менять как форму, размер частиц, так и тип проводимости и электропроводящие свойства слоя оксида меди (I).

1.7.2.2. Золь-гель синтез пленок Cu_2O

Золь-гель синтез пленок оксидов металлов основан на переходе гомогенного раствора в золь и затем в гель в результате процессов гидролиза алкоксидов и конденсации. Полученный материал представляет собой рыхлый гель с порами, заполненными жидкостью, который можно наносить на поверхность различными методами (dip-coating, накапывание на вращающуюся подложку и т.д.). Удаление жидкости и уплотнение материала достигается дальнейшей термической обработкой [148]. На данный момент существует множество работ по получению пленок Cu_2O данным методом [149 – 152], различающихся исходным раствором, методом нанесения и последующей обработкой.

Например, в работе [149] предложен способ получения пленок Cu_2O из метанольного раствора $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Нанесение пленки происходило путем погружения и извлечения из раствора с контролируемой скоростью и последующим отжигом при 360°C на воздухе.

Влияние различных добавок на свойства пленки Cu_2O в составе солнечных элементов описано в работе [152]. Синтез проводили путем растворения в изопропиловом спирте, диэтаноламине и ПАВ при непрерывном перемешивании в течение 24 часов. В качестве добавок для модифицирования пленок оксида меди (I) применяли полиэтиленгликоль (ПЭГ) и этиленгликоль (ЭГ). Полученный раствор наносили методом накапывания на вращающуюся подложку ИТО и, далее, отжигали при 350°C в атмосфере $5\% \text{H}_2 + 95\% \text{N}_2$, для предотвращения окисления пленки. В работе показано, что введение добавок в систему влияет на форму образующихся частиц и толщину пленки. Добавление ПЭГ позволяет достичь наименьших размеров кристаллов с наибольшей толщиной образующейся пленки. Уменьшение размеров зерен связано с увеличением вязкости раствора, что снижает скорость агрегации частиц. Повышение вязкости также препятствует удалению раствора при раскручивании в процессе нанесения, тем самым увеличивая толщину конечного слоя. В процессе измерения фотоэлектрических элементов на основе полученных пленок Cu_2O показано, что добавление ПЭГ в процессе синтеза увеличивает параметры j_{sc} (ток короткого замыкания) и V_{oc} (напряжение разомкнутой цепи) относительно пленок без добавок и с добавлением ЭГ (таблица 1.3).

Влияние добавок на характеристики пленок Cu_2O , полученных золь-гель методом [152]

Образец	ШЗЗ, эВ	Размер частиц, нм	Толщина пленки, нм	Рефлексы на рентгенограмме (hkl)	Характеристики солнечного элемента	
					j_{sc} , mA/cm^2	V_{oc} , В
Cu_2O без добавок	1.85 ± 0.1	104	102	(111), (200)	$1.9 \cdot 10^{-11}$	0.090
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{ПЭГ}$	1.90 ± 0.1	83	395	(111), (200)	$3.2 \cdot 10^{-11}$	0.092
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{ЭГ}$	1.75 ± 0.1	90	59	(110), (111), (200)	$1.0 \cdot 10^{-11}$	0.080

Исследование фотокаталитической активности пленок оксида меди (I), полученных золь-гель методом, проводили в работе [150] (рисунок 1.31). Исходный золь оксида меди готовили смешением этаноламина, 2-метоксиэтанола и ацетата меди (II) при интенсивном перемешивании. Роль этаноламина заключалась в стабилизации раствора и предотвращении образования агрегатов путем хелатирования с ацетатом меди через связи $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Cu}-\text{N}$. Для улучшения пленкообразующих свойств добавляли полиэтиленгликоль-200. Перед использованием раствор хранили в течение 2 дней. Процесс синтеза осуществлялся при комнатной температуре в инертной атмосфере.

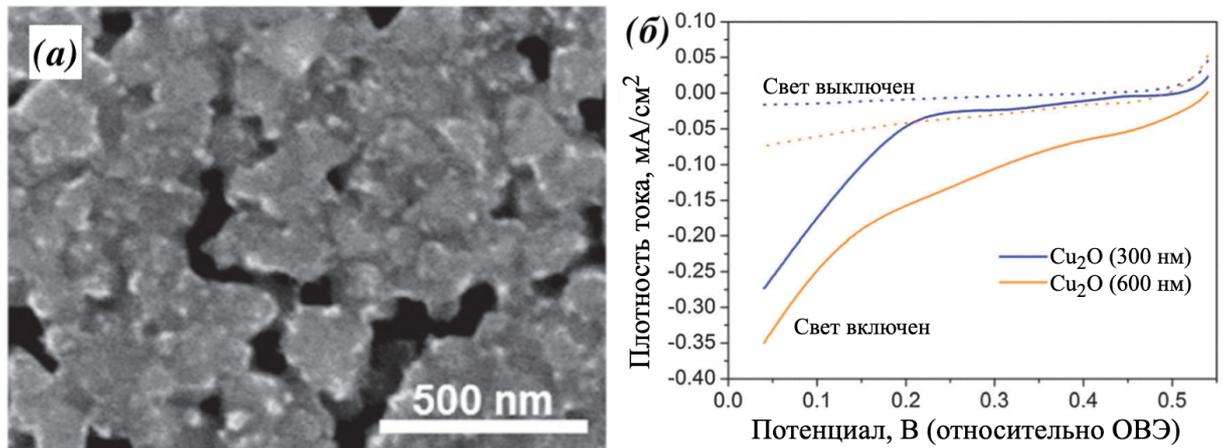


Рисунок 1.31. (а) Изображение поверхности пленки Cu_2O полученной золь-гель методом и (б) измерение плотности фототока, протекающей в ФЭЯ с использованием данных пленок [150].

Пленки, полученные золь-гель методом, демонстрируют малую фотокаталитическую активность в процессе разложения воды: $-0.28 \text{ mA}/\text{cm}^2$ при 0.05 RHE (спектр AM1.5, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, электролит $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$). Низкая фотоактивность данных пленок может быть связана с малой удельной площадью поверхности, образованием разрывов пленки и низкой кристалличностью.

Таким образом, несмотря на относительную простоту золь-гель синтеза пленок Cu_2O низкая фотокаталитическая активность данных пленок ограничивает использование данного метода.

1.8. Методы повышения эффективности работы фотокатодов на основе Cu_2O

Несмотря на ряд преимуществ фотокатодов на основе оксида меди (I) для разложения воды (п. 1.6), эффективность и практическое применение данных материалов ограничивается тремя основными факторами:

- 1) электрон-дырочная рекомбинация;
- 2) несоответствие диффузионной длины электронов (20 – 100 нм) и глубины поглощения света (~10 мкм) [73];
- 3) фотодеградация материала (п. 1.6.4).

На данный момент существует множество методов повышения эффективности работы фотокатодов на основе оксида меди (I), которые можно разделить на два основных подхода: 1) модифицирование слоя Cu_2O , 2) нанесение и модификация дополнительных функциональных слоев. Первое направление предполагает повышение фотокаталитической активности оксида меди (I) путем модифицирования зонной структуры и морфологии поверхности, тем самым повышая оптическое поглощение и электропроводящие свойства. Второе направление связано с повышением эффективности разделения фотогенерированных зарядов и их отводом от светопоглощающего слоя, что снижает скорость фотодеградации Cu_2O .

1.8.1. Модифицирование слоя Cu_2O

Введение различных допантов в структуру оксида меди (I) позволяет варьировать ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) и обуславливает образование дополнительных электронных состояний, тем самым влияя на электронные и оптические свойства полупроводника. Например, в работе [153] представлены результаты исследования зонной структуры Cu_2O на основе теории функционала плотности. В работе показано, что введение алиовалентных легирующих примесей с ионными радиусами больше, чем Cu^+ (Ba^{2+} , Sn^{2+} , La^{3+}), приводит к увеличению ШЗЗ по сравнению с исходным Cu_2O , в то время как другие легирующие примеси с ионными радиусами меньше, чем Cu^+ (Ga^{3+} , Ti^{4+} и Cr^{4+}), не приводят к изменению данного параметра. Модуляция ШЗЗ связана с изменением взаимодействия Cu-Cu, вызванное структурными искажениями вокруг места легирования. Если электронные состояния примеси взаимодействуют с валентной зоной или зоной проводимости Cu_2O (In^{3+} или Cd^{2+}) или создают дефектные состояния в запрещенной зоне Cu_2O (Ce^{4+}), ШЗЗ уменьшается. Введение изовалентных допантов Ag и Au в

количестве 3% приводит к небольшому уменьшению ширины запрещенной зоны и незначительно влияет на проводимость [154].

В работе [155] исследована пленка оксида меди (I), допированная Ni^{2+} , на медной подложке полученная гидротермальным методом (рисунок 1.32). Проведенные расчеты с помощью теории функционала плотности демонстрируют, что добавка Ni сужает ШЗЗ, образуя примесный акцепторный уровень. Экспериментальные результаты показывают, что введение никеля в фазу оксида меди (I) повышает поглощение падающего света и электропроводность по сравнению с исходной структурой. Также в работе отмечено снижение потенциального барьера для реакции выделения водорода в случае допированного образца. Авторы предполагают, что фотогенерированные электроны переходят на примеси никеля, тем самым способствуя разделению зарядов и увеличению их время жизни (0.13 и 0.17 нс для исходного и допированного Cu_2O соответственно).

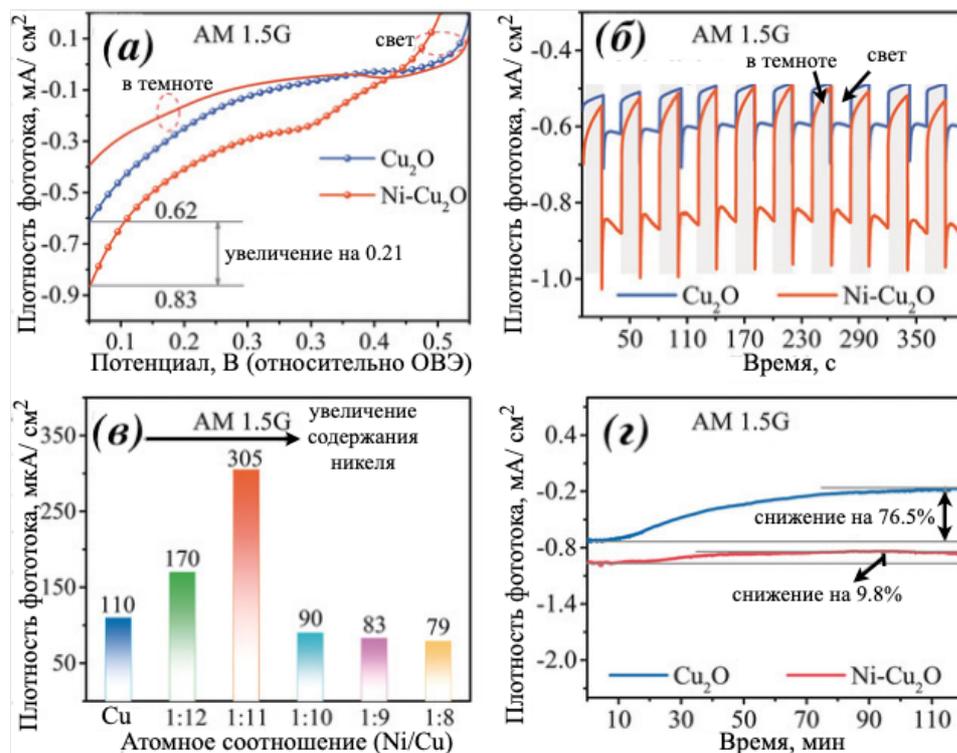


Рисунок 1.32. Исследование фотокаталитической активности исходной пленки Cu_2O и пленок допированных никелем: (а) зависимость тока от приложенного напряжения; (б, г) графики зависимости фототока от времени при 0 В RHE; (в) зависимость плотностью фототока при 0 В RHE от соотношения Ni/Cu [155].

Все вышеперечисленные факторы обуславливают более высокую фотокаталитическую активность «Cu/Ni: Cu_2O » -0.83 mA/cm² при 0 В RHE (AM1.5, 100 мВт/см², электролит 0.5М Na_2SO_4) по сравнению с исходным образцом -0.62 mA/cm² при 0 В RHE. Кроме того, введение

никеля в систему позволяет существенно снизить фотодegradацию материала: относительное падение фототока в ячейке составляет 9.8% (для недопированного образца – 76.5%).

Расчет с помощью теории функционала плотности использовали для поиска оптимальных допантов в случае содопирования двумя элементами (в анионную и катионную подрешетки) [156]. В качестве допантов рассматривали В, С, Ga, In, Ge, Sn. Авторами работы были проведены вычисления как для каждого отдельного элемента, так и их парных вариаций. При выборе оптимальных компонентов учитывалось соблюдение двух основных критериев: изменение положения краев зон Cu_2O должно соответствовать правилу отбора, согласно которому электронный угловой момент равен единице ($\Delta l = \pm 1$), и уровням образования водорода или кислорода. В результате расчётов установлено, что введение содопантов Sn + В способствует оптимальным изменениям в зонной структуре оксида меди (I), смещая вниз край зоны проводимости и значительно улучшает поглощение видимого света. Расчетная энергия образования дефектов показывает, что совместное легирование энергетически более выгодно, чем монолегирование, из-за кулоновских взаимодействий и эффектов компенсации заряда. На основе теоретических расчетов показано, что введение пары допантов Sn + В должно повысить фотокаталитическую активность материалов на основе Cu_2O в процессе разложения воды.

Среди методов повышения эффективности путем наноструктурирования оксида меди (I) следует выделить синтез Cu_2O в виде стержней, что позволяет снизить потери, связанные с низкой диффузионной длиной для электрона. Кроме того, материалы с развитой поверхностью способны гораздо эффективнее поглощать падающий свет по сравнению с планарными слоями. Например, в работе [4] авторами статьи были получены две гетероструктуры состава «FTO/ Cu_2O /Al:ZnO/ TiO_2 /RuO_x». В первом случае светопоглощающий слой (Cu_2O) представлял собой массив наностержней длиной 3 – 5 мкм, во втором образце наносили планарный слой оксида меди (I). В результате измерений структурированный образец продемонстрировал значение плотности фототока -10 mA/cm^2 при -0.3 В RHE (AM1.5, 100 mWt/cm^2 , электролит 0.5M Na_2SO_4 + 0.1 M KH_2PO_4), в то время как планарный образец достиг -7.8 mA/cm^2 (-0.3 В RHE).

1.8.2. Нанесение и модифицирование дополнительных функциональных слоев

1.8.2.1. Модифицирование подложки

Модификация подложек фотокатодов на основе Cu_2O необходима для повышения эффективности разделения зарядов путем отвода от светопоглощающего слоя фотогенерированных дырок. Кроме того, увеличение удельной поверхности подложки повышает количество света, достигаемого и поглощаемого слоем оксида меди (I).

Наиболее простой способ увеличения эффективности работы пленки Cu_2O на медной подложке является использование вместо медной пластины медной сетки. Например, в работе [126] показано увеличение плотности фототока фотокатода, полученного осаждением пленки Cu_2O из раствора ацетата меди, на медной сетке до величины -4.8 mA/cm^2 при 0 V RHE (AM1.5 , 100 mWt/cm^2 , электролит $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$). При использовании в качестве подложки медной фольги плотность фототока составляет -4.0 mA/cm^2 при 0 V RHE (п. 1.7.1.2, рисунок 1.22).

Другим методом повышения удельной площади медной подложки является получение пористого слоя меди, описанное в работах [157, 158]. Синтез пористого слоя проводили методом электроосаждения в гальваностатическом режиме в растворе $0.4 \text{ M CuSO}_4 + 1.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Образование пористого слоя связано с выделением водорода, протекающем параллельно процессу электроосаждения меди. Плотность фототока для образца на пористой меди составляет -3.3 mA/cm^2 при -0.6 V относительно хлорсеребряного электрода (Хе-излучение, 90 mWt/cm^2 , электролит $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) что в несколько раз превышает значение для пленки оксида меди (I) на медной пластине -0.5 mA/cm^2 (рисунок 1.33) [158].

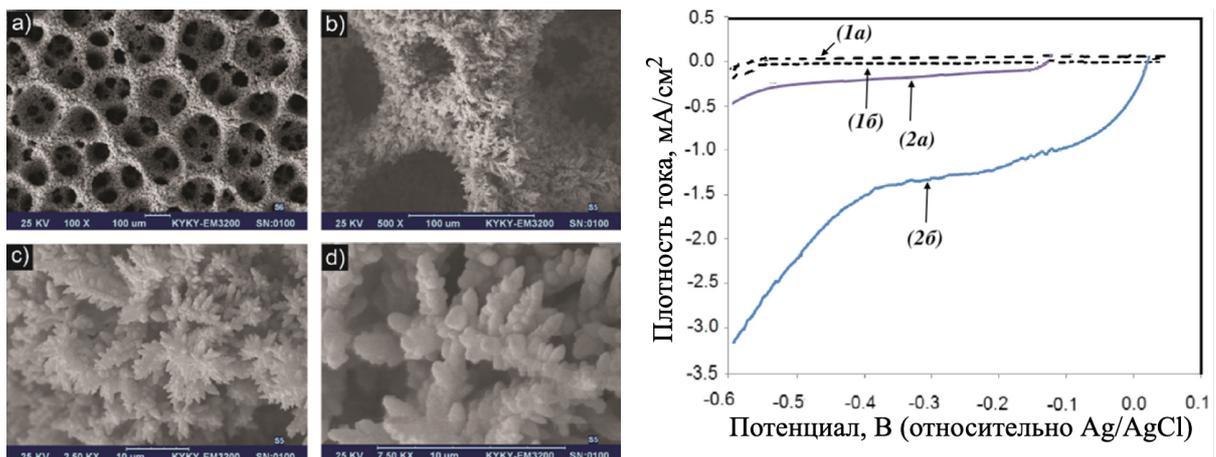


Рисунок 1.33. Микроизображения РЭМ слоя Cu_2O на пористой меди при различном увеличении (слева) и плотность тока в темноте и при свете для слоя Cu_2O на медной пластине (1а и 1б) и на пористой меди (2а и 2б) соответственно (справа) [158].

В работе [159] предложен метод получения фотокатода путем электроосаждения слоя Cu_2O на массив медных микроконусов, выращенных на медной фольге. Использование структурированной подложки позволяет повысить активную поверхность фотокатода и уменьшить его отражающую способность.

Преимуществами использования медных подложек является возможность получать пленки оксида меди (I) непосредственно на поверхности, а также перспектива применения для создания гибких фотокатодов. Однако деформация данного материала может привести к растрескиванию оксидного слоя и других функциональных слоев [4]. Для предотвращения

разрушения фотокатода применяют жесткие подложки, среди которых наиболее распространены прозрачные проводящие подложки FTO, ITO и др. Преимуществами данных подложек является оптическая прозрачность в широком диапазоне, что обеспечивает доступ света к слою оксида меди (I) со всех направлений. Для обеспечения оптимального переноса носителей заряда на границе раздела между полупроводником и подложкой необходимо формирование электронного контакта с низкими потерями (например, омический или туннельный контакты). Нанесение Cu_2O непосредственно на подложки, например FTO, не обеспечивает хороший отвод дырок от светопоглощающего слоя. В обзоре [160] данное явление связывают с тем, что контакт FTO/ Cu_2O не является омическим, однако в книге [9] указано обратное. Для решения данной проблемы на поверхность подложки предварительно наносят тонкий слой металла с большей работой выхода чем у Cu_2O (~4.84 эВ) [76]. В соответствии с рисунком 1.34 Cu_2O теоретически может образовывать омический контакт с бериллием, углеродом, кобальтом, никелем, селеном, родием, теллуром, рением, иридием, платиной и золотом.

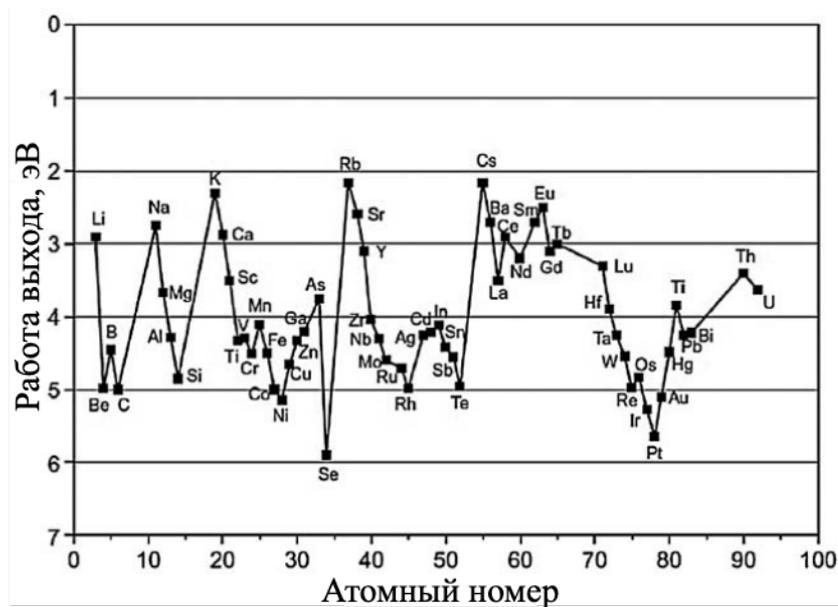


Рисунок 1.34. Работы выхода электрона из различных материалов [76].

В большинстве работ в качестве промежуточного слоя используют золото [161] или двойной слой хрома и золота [73]. Введение тонкого слоя хрома в данную систему повышает адгезию золота к подложке. Согласно работе [76] большинство металлов способствует восстановлению оксида меди (I) на интерфейсе или увеличению плотности поверхностных состояний. Использование золота для создания омического контакта с Cu_2O позволяет избежать химических превращений на интерфейсе.

Несмотря на то, что нанесение золота на подложку обеспечивает хороший электронный контакт со слоем Cu_2O , высокая стоимость и низкая прозрачность данного материала, а также возможность рекомбинации фотогенерированных зарядов снижает эффективность его работы и

ограничивает применение в качестве дырочнопроводящего слоя. Перспективным направлением улучшения фотокаталитических свойств материалов на основе Cu_2O является нанесение p -проводящего полупроводникового слоя вместо или совместно с золотом, например NiO [114], смешанный оксид $\text{NiO}:\text{CuO}$ [115] и CuSCN [116].

Использование NiO в качестве дырочнопроводящего слоя в работе [114] авторы обосновывают высокой подвижностью дырок, стабильностью и высокой величиной работы выхода 5.0 эВ, что способствует созданию омического контакта с Cu_2O . Авторы работы отмечают, что введение оксида никеля в гетероструктуру «FTO/ p - Cu_2O /AZO/ TiO_2 /Pt» повысило значение плотности фототока с -1.84 до -2.74 mA/cm^2 при 0 В RHE (AM1.5, 100 mW/cm^2 , электролит 0.5 М Na_2SO_4), что связано с повышением эффективности экстракции фотогенерированных дырок из светопоглощающего слоя (рисунок 1.35). Следует отметить высокие значения темнового тока для гетероструктуры со слоем NiO , что в исследовании не отмечено. С вычетом темнового тока реальная величина фототока меньше и составляет ~ 2.2 mA/cm^2 .

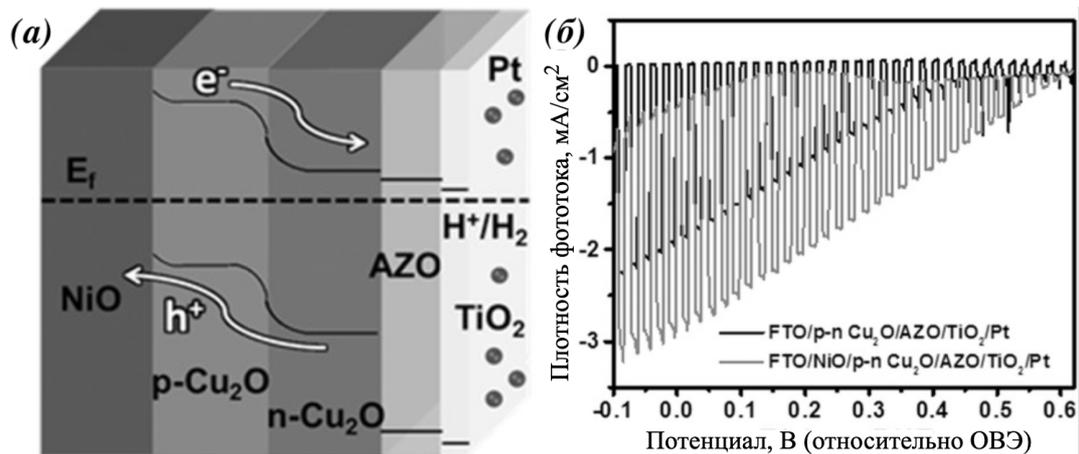


Рисунок 1.35. (а) Зонная структура фотокатода «FTO/ NiO/p - $n\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ », (б) плотность фототока от приложенного напряжения для гетероструктур с нанесенным и без нанесенного слоя NiO [114].

В работе [115] в качестве дырочнопроводящего слоя для фотокатодов на основе Cu_2O предложен смешанный оксид никеля и меди $\text{NiO}:\text{CuO}$. В результате авторам работы удалось достичь плотности фототока -5.2 mA/cm^2 при 0 В RHE (AM1.5, 100 mW/cm^2 , электролит 0.1 М KH_2PO_4 + 0.5 М Na_2SO_4) для фотокатода «FTO/ $\text{CuO}:\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_x$ », что превышает данный показатель для структур с золотом и NiO в качестве дырочнопроводящего слоя (рисунок 1.36).

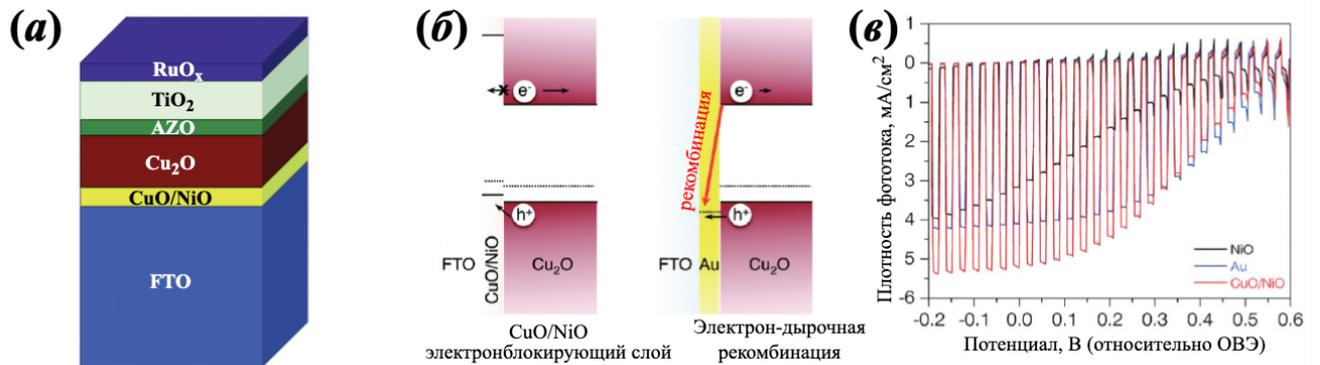


Рисунок 1.36. (а) Схема гетероструктуры на основе Cu₂O, представленная в работе [115]; (б) зонные структуры гетероструктур с нанесенными слоями NiO:CuO и золота в качестве дырочнопроводящих слоев; (в) зависимости плотности фототока от приложенного потенциала для гетероструктур на основе Cu₂O с различными дырочнопроводящими слоями.

Согласно представленным данным, введение в гетероструктуру слоя NiO:CuO повышает эффективность переноса фотогенерированной дырки от пленки оксида меди (I) к подложке. В работе отмечено, что улучшение дырочнопроводящих свойств связано с созданием выпрямляющего контакта на границе с Cu₂O, в результате чего удастся предотвратить процессы рекомбинации зарядов. Кроме того, увеличение фотокаталитической активности связано с меньшим поглощением падающего света при $\lambda > 500$ нм по сравнению с золотым контактом, что повышает количество света, которое достигает слоя Cu₂O.

Использование CuSCN в качестве дырочнопроводящего контакта рассмотрено в работе [116] (рисунок 1.37). Фотокатоды с нанесенным слоем CuSCN и золота демонстрирует близкое значения максимальной плотности фототока -6.4 mA/cm² при 0 В RHE (AM1.5, 100 мВт/см², электролит 0.1 М K₃PO₄ + 0.5 М Na₂SO₄) в два раза превышает данный показатель, по сравнению с гетероструктурой осажденной напрямую на FTO и примерно равен данной величине для образца с нанесенным слоем золота -6.5 mA/cm² (рисунок 1.37 в).

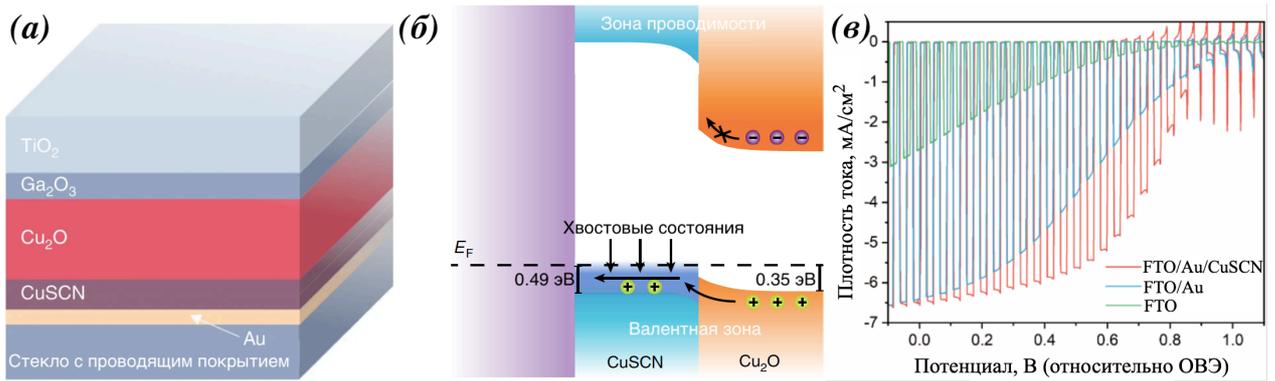


Рисунок 1.37. (а) Схема гетероструктуры на основе Cu_2O , представленная в работе [116]; (б) зонная структура фотокатода с нанесенным дырочнопроводящим слоем CuSCN , демонстрирующая участие хвостовых состояний в переносе заряда; (в) зависимости плотности фототока от приложенного потенциала для гетероструктур на основе Cu_2O с различными дырочнопроводящими слоями и без них.

Важным преимуществом использования CuSCN является более высокий ток при низких значениях приложенного потенциала по сравнению с гетероструктурой без нанесенного слоя, что обуславливает перспективу использования данного материала в составе тандемных ФЭЯ, работающих без приложения внешнего напряжения. В соответствии с зонной диаграммой, представленной на рисунке 1.37 б, край валентной зоны CuSCN находится ниже данного уровня в Cu_2O , что, в теории, должно ограничивать перенос дырок от светопоглощающего на дырочнопроводящий слой. Авторы данного исследования указывают, что механизм переноса заряда связан с образованием хвостовых состояний в запрещенной зоне выше валентной зоны вблизи уровня Ферми. Данные состояния, образованные в результате структурных дефектов, выступают в качестве акцепторов фотогенерированных дырок и способствуют их переносу от слоя Cu_2O к подложке без преодоления энергетического барьера. Кроме того, положения краев зон проводимости CuSCN и Cu_2O создает барьер для переноса электронов что, в результате, приводит к снижению электрон-дырочной рекомбинации.

1.8.2.2. Нанесение электроакцепторного слоя

Во многих работах для повышения фотокаталитической активности и стабильности фотокатодов на основе Cu_2O используется нанесение на поверхность оксида меди (I) широкозонных полупроводников n -типа, таких как TiO_2 [162], ZnO ($\text{Al}:\text{ZnO}$) [73], Ga_2O_3 [37], SnO_2 [163] и т.д. Нанесение электропроводящего слоя с подходящей зонной структурой на пленку Cu_2O способствует переносу фотогенерированного электрона из светопоглощающего

слоя, что уменьшает вероятность электрон-дырочной рекомбинации и снижает скорость фотодеградации оксида меди (I).

Как правило, для получения высокоэффективного фотокатода на основе Cu_2O на поверхность наносят несколько полупроводников *n*-типа. Например, в работе [73] впервые достигнуто значительное увеличение фотокаталитической активности в процессе разложения воды для фотокатодов на основе Cu_2O (рисунок 1.38). Высокое значение плотности фототока - 7.6 mA/cm^2 при 0 В относительно RHE (AM1.5, 100 mW/cm^2 , электролит $0.1 \text{ M K}_3\text{PO}_4 + 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) получено в результате нанесения на оксид меди (I) допированного алюминием оксида цинка (Al:ZnO или AZO) и диоксида титана. Авторами отмечено, что нанесение AZO создает *p-n* переход с Cu_2O и способствует равномерному нанесению пленки TiO_2 методом ALD (atomic layer deposition – послойное атомное нанесение).

Полученные хроноамперометрические кривые (вставки на рисунках 1.38 в, г) демонстрируют снижение скорости фотодеградации оксида меди (I) при нанесении слоев AZO и TiO_2 . Немодифицированный фотокатод теряет свою эффективность через 5 минут, в то время как для модифицированного образца параметр j/j_0 (j – плотность фототока спустя 20 минут, j_0 – плотность фототока в начальный момент времени) равен 14%. Отжиг образцов на воздухе при 200°C в течение 45 минут позволяет существенно повысить стабильность данной гетероструктуры: величина j/j_0 составляет 78%, но при этом уменьшается максимальная плотность фототока до -5.7 mA/cm^2 . Изменение фотокаталитических свойств авторы работы связывают с увеличением сопротивления слоя AZO, что приводит к снижению фототока, удалением остаточной воды и параллельным процессом реструктуризации слоев на границе раздела, что повышает стабильность.

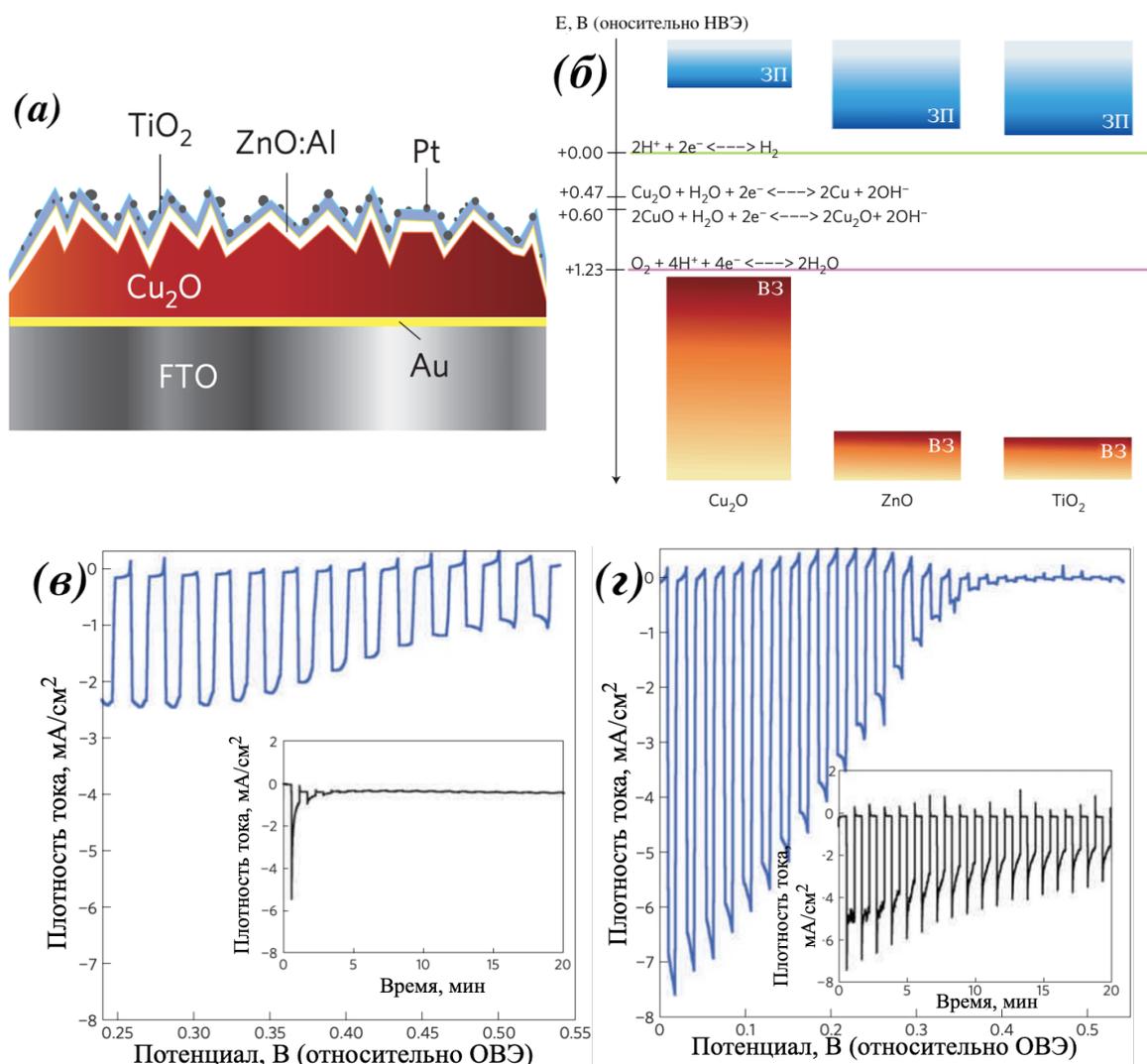


Рисунок 1.38. Результаты, представленные в работе [73]: (а) схематичное изображение полученной гетероструктуры «FTO/Au/Cu₂O/AZO/TiO₂/Pt»; (б) положения энергетических зон полупроводников, входящих в состав полученной гетероструктуры и уровни соответствующих окислительно-восстановительных реакций (ЗП – зона проводимости; ВЗ – валентная зона); (в) и (г) – зависимости плотности фототока от приложенного потенциала и хроноамперометрические кривые при 0 В (относительно ОВЭ) (на вставках) для образцов без и с нанесенным электропроводящим слоем соответственно.

Согласно зонной диаграмме на рисунке 1.38 б, положение зоны проводимости AZO находится существенно ниже соответствующего уровня для Cu₂O. Данное различие приводит к малому расстоянию между квазиуровнями ферми на границе и, соответственно, низкому фотонапряжению [164]. Для повышения величины фотонапряжения в работе [37] вместо буферного слоя AZO наносили Ga₂O₃ (рисунок 1.39).

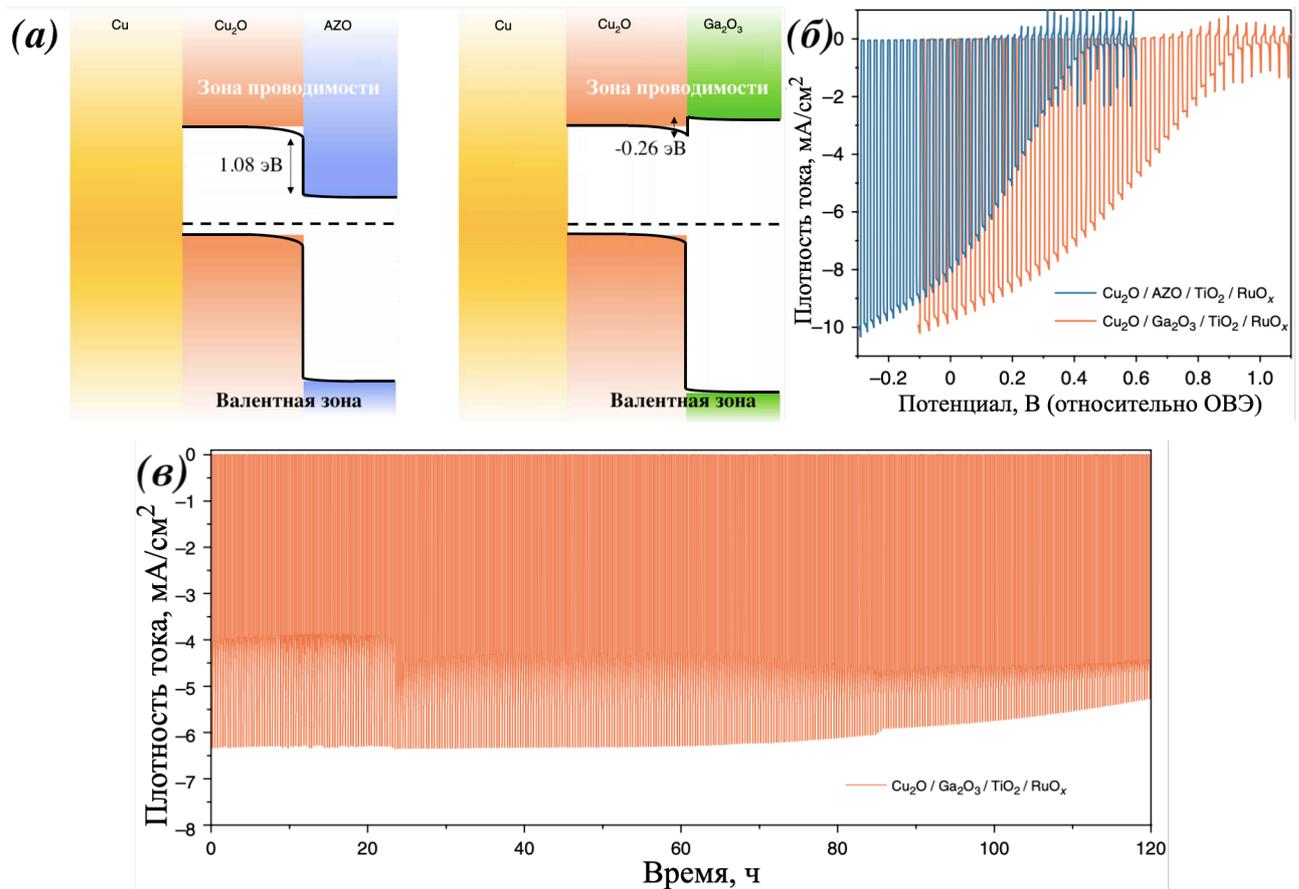


Рисунок 1.39. Результаты, представленные в работе [37]: (а) положения энергетических зон полупроводников, входящих в состав полученной гетероструктуры; (б) – зависимости плотности фототока от приложенного потенциала для образцов нанесенным слоями AZO и Ga₂O₃ соответственно; (в) – хроноамперометрическая кривая при 0.5 В (относительно ОБЭ).

Разница нижних уровней зоны проводимости между слоями Cu₂O и Ga₂O₃ меньше, чем между Cu₂O и AZO, что позволяет увеличить расщепления квазиуровней Ферми при освещении и, следовательно, увеличить фотонапряжение (рисунок 1.39 а). Стоит отметить, что разница нижних уровней проводимости для Cu₂O и Ga₂O₃ создает барьер, затрудняющий перенос электронов и способствующий электрон-дырочной рекомбинации, но, согласно описанным результатам, данный эффект вносит несущественный вклад. Использование оксида галлия вместо оксида цинка позволило повысить: 1) прозрачность электропроводящего слоя; 2) фотонапряжение с 0.5 до 1 вольта; 3) плотность фототока до -10 мА/см² при 0 В относительно RHE (AM1.5, 100 мВт/см², электролит 0.1 М К₃РО₄ + 0.5 М Na₂SO₄) (рисунок 1.39 б). Авторам работы также удалось значительно улучшить стабильность фотокатода: спустя 100 часов работы при 0.5 В RHE j/j_0 составило ~92%, что на данный момент, как отмечено в работе, является рекордной величиной для фотокатодов на основе оксида меди (I) (рисунок 1.39 в).

В качестве альтернативы полупроводникам *n*-типа во многих работах рассматривается нанесение на поверхность оксида меди (I) углеродных материалов для повышения

фотокаталитической активности и снижения скорости деградации светопоглощающего слоя. В представленных исследованиях в качестве таких покрытий используют тонкий слой аморфного углерода [165, 166] и материалы на основе графена (графен и оксид графена) [38, 167 – 169].

Нанесение аморфного слоя углерода является относительно простым методом модификации фотокатодов на основе Cu_2O . Суть нанесения заключается в выдерживании оксида меди (I) в растворе, содержащем органический компонент с последующим отжигом, который приводит к карбонизации органического слоя, сорбированного на поверхности. Например, в работе [165] описана методика нанесения углеродного слоя на поверхность наностержней Cu_2O с помощью раствора глюкозы. Для получения модифицированной гетероструктуры стержни гидроксида меди (II), выращенные на поверхности медной фольги, выдерживали в растворе глюкозы в течение 12 часов. Далее образец отжигали при 550°C в инертной атмосфере, в результате чего протекали параллельные процессы восстановления гидроксида меди (II) до оксида меди (I) (описано в пункте 1.7.1.2) и образование углеродного слоя на поверхности (рисунок 1.40 а, б).

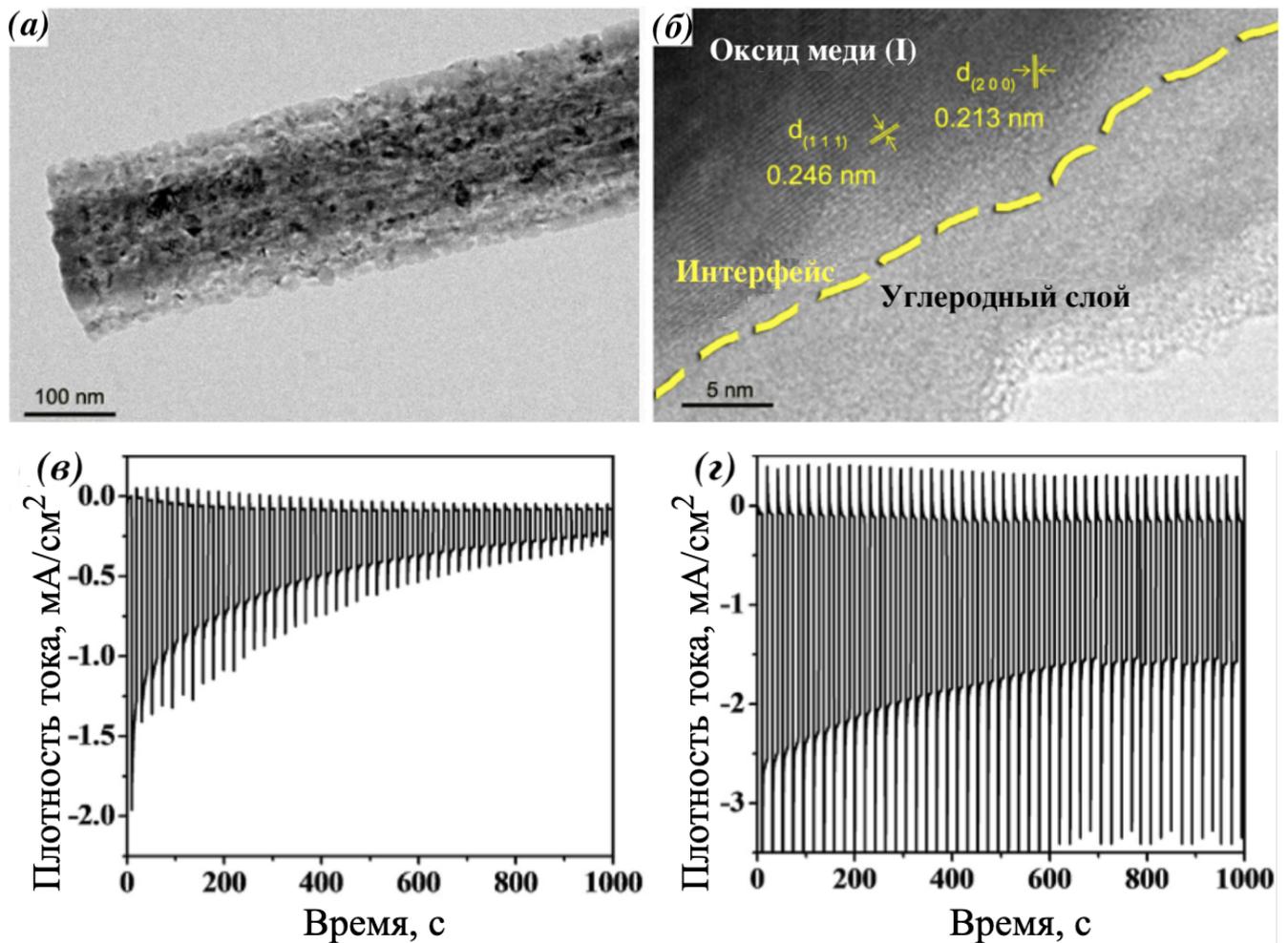


Рисунок 1.40. Микрофотографии ПЭМ стержней Cu_2O с нанесенным слоем аморфного углерода (а, б) и хроноамперометрические кривые, полученные для немодифицированного образца (в) и для образца с нанесенным углеродным слоем (г) [165].

Результаты измерения электропроводящих свойств показывают, что нанесение модифицирующего слоя повышает эффективность переноса электронов от светопоглощающего слоя. Полученные гетероструктуры демонстрируют как увеличение максимальной плотности фототока, так и улучшение стабильности работы фотокатода по сравнению с немодифицированным образцом (рисунок 1.40 в, г). Недостатком данного метода является сложность в контроле равномерности и однородности образующейся пленки и, следовательно, воспроизводимости представленной методики. Данный процесс существенно зависит от адсорбции органического прекурсора на различных кристаллографических гранях кристалла и присутствия дефектов. Кроме того, в процессе отжига может происходить разрыв пленки, что также снижает эффективность работы фотокатода.

Графен и оксид графена рассматриваются во многих работах в качестве эффективного электроноакцепторного слоя [38, 167 – 169]. Многослойный графен (далее в тексте будет использоваться термин «графен») – 2D материал, состоящий из нескольких (2 – 10) слоев, каждый из которых представляет собой сетки из гексагонально связанных атомов углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии [170]. Зона проводимости и валентная зона графена состоят из π^* - и π -состояний соответственно, которые касаются друг друга в точке Дирака (рисунок 1.41).

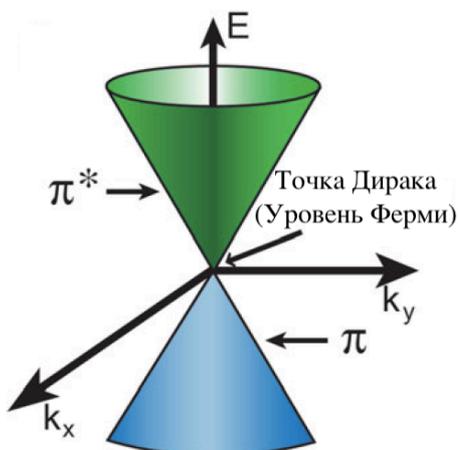


Рисунок 1.41. Схематичное изображение зонной структуры графена [171].

В результате низкоэнергетическое дисперсионное соотношение является линейным, и электроны в графене с очень высокой скоростью ведут себя как дираковские фермионы с нулевой массой. Уникальная зонная структура графена способствует высокой проводимости и подвижности электронов. Кроме того, большая удельная площадь поверхности и прозрачность материала обуславливают перспективность использования графена для повышения эффективности работы фотокатодов на основе Cu_2O [171].

Методика получения гетероструктур на основе Cu_2O с нанесением графена представлена в работе [167]. Вначале графен на медной подложке покрывали слоем полиметилметакрилата

(ПММА), что позволяло заключить графен в полимерную матрицу и предотвратить его сворачивание. Далее медную пластину растворяли в растворе персульфата аммония. Полученный слой промывали водой, переносили на поверхность оксида меди (I) и обрабатывали ацетоном для удаления ПММА. Еще одним методом нанесения графена для модифицирования фотоэлектрода на основе Cu_2O является CVD (chemical vapor deposition – химическое осаждение из газовой фазы) представленный в работе [168].

Согласно результатам [167], максимальная плотность фототока соответствует образцу, с нанесением двух слоев графена (рисунок 1.42 а). Нанесение третьего слоя значительно снижает данный параметр, но стабильность работы в процессе разложения воды выше по сравнению с исходной и гетероструктурами с одним и двумя слоями графена. В работе [168] отмечено снижение максимальной плотности фототока по сравнению с немодифицированным образцом, и увеличение стабильности его работы (рисунок 1.42 в, г). Данное явление авторы работы [168] связывают с тем, что графеновые листы не создают сплошного контакта со слоем Cu_2O . Так как пленка оксида меди (I) состоит из частиц в форме тетраэдров, контакт графена со светопоглощающим слоем происходит через вершины данных кристаллов. В результате чего на интерфейсе возникает высокое сопротивление, что и приводит к снижению фототока. В свою очередь электроноакцепторное действие графена позволяет снизить скорость деградации оксида меди (I).

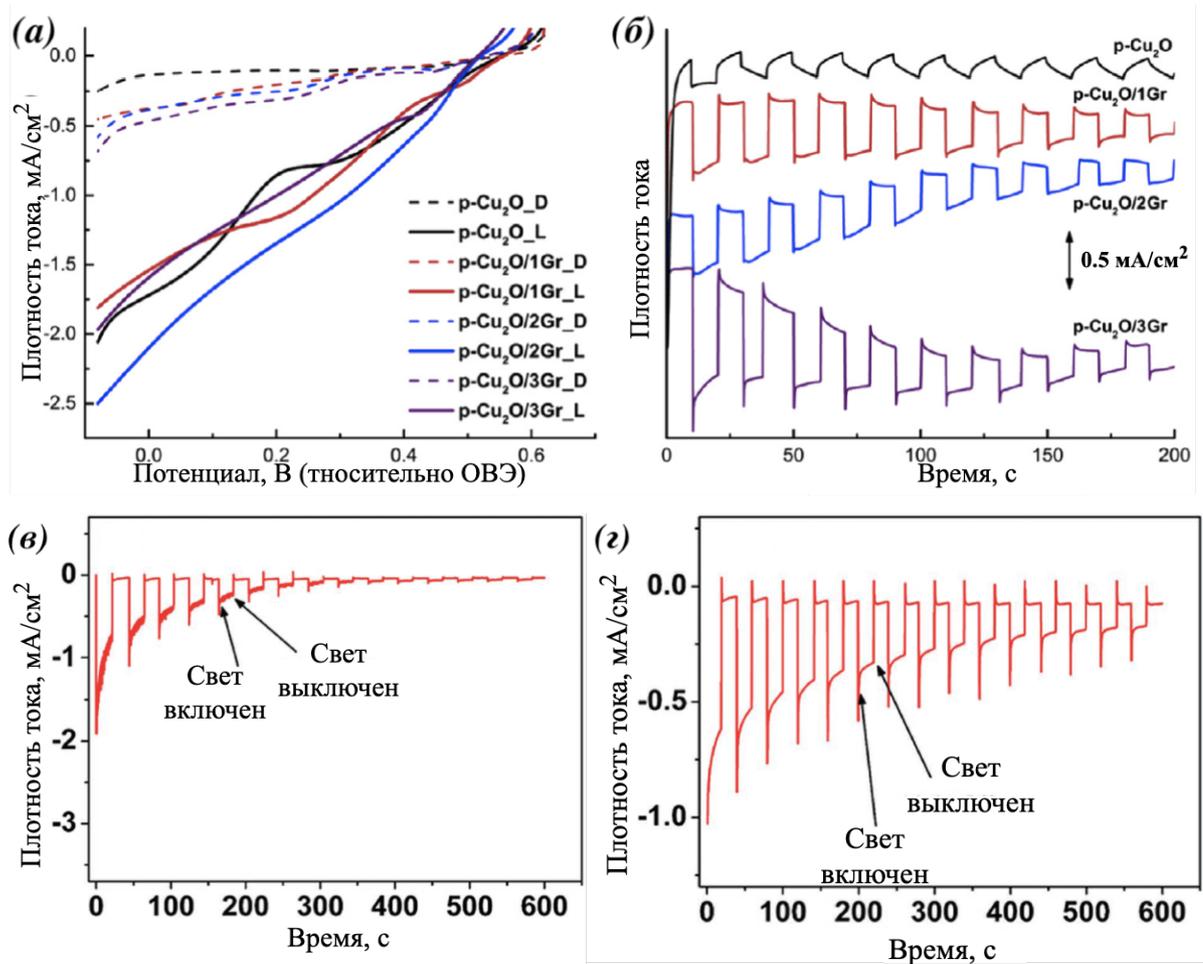


Рисунок 1.42. Данные, представленные в работе [167]: (а) Результаты измерения плотности фототока от приложенного потенциала для образцов «*p*-Cu₂O/*n*Gr», где *n* – число нанесенных слоев графена, L – измерение под светом, D – в темноте; (б) хроноамперометрические кривые образцов с различным числом нанесенных слоев графена. Хроноамперометрические кривые, представленные в [168]: (в) образца без графена; (г) образца с нанесенным слоем графена.

Результаты исследований [167] и [168] согласуются с тем, что графен не образует сплошного покрытия на пленке Cu₂O, в результате чего часть пленки контактирует с электролитом и подвергается фотодеградации. Для решения данной проблемы гетероструктуры «подложка/Cu₂O/графен» покрывали дополнительным слоем MoS_x [167] или TiO₂ с наночастицами Pt в качестве сокатализатора [168] для заполнения разрывов между графеновыми частицами и снижения кинетических затруднений в процессе выделения водорода. Результатом данной модификации стало улучшение фотокаталитической активности и стабильности работы фотокатодов в процессе разложения воды. Основываясь на представленных данных можно предположить, что снижение (или малое увеличение) фотокаталитической активности также может быть связано с гидрофобностью поверхности графена [168], в результате чего значительно

снижается кинетика адсорбции/десорбции реагентов и продуктов фотокаталитического процесса.

Оксид графена (ОГ) – химически модифицированный графен, полученный путем окисления и расслоения графита, сопровождающийся обширной окислительной модификацией графеновой плоскости. ОГ представляет собой материал, состоящий из одного или нескольких слоев, поверхность которого покрыта различными кислородсодержащими функциональными группами (эпоксидными, гидроксидными, карбоксильными и т.д.) [170, 172] и характеризующийся атомным соотношением C/O от 3 до 2. Структурная модель ОГ приведена на рисунке 1.43. В литературе разработаны рекомендации по классификации такого рода слоистых углеродных материалов [170], где считается, что оксид графена и оксид графита (также как графит и графен) являются структурно различными материалами. Оксид графита является **объемным** материалом, в котором углеродные слои связаны водородной связью между интеркалированной водой и кислородными группами базальной плоскости. Оксид графена – это двумерный материал, состоящий из частиц толщиной от 1 до 10 углеродных слоев, покрытых кислородсодержащими функциональными группами [170, 172]. Восстановленный оксид графена (ВОГ) – оксид графена, который был подвергнут восстановительной обработке химическими, термическими, микроволновыми и т.д. методами для снижения содержания кислородных групп [170]. Данное разделение на ОГ и ВОГ условно, т.к. ОГ с соотношением C/O более 3 может быть получен и без дополнительной стадии восстановления (метод описан в экспериментальной части данной работы). Частично восстановленный оксид графена рассматривается как альтернатива графену для использования в качестве электроноакцепторного слоя в составе фотокатодов на основе Cu_2O .

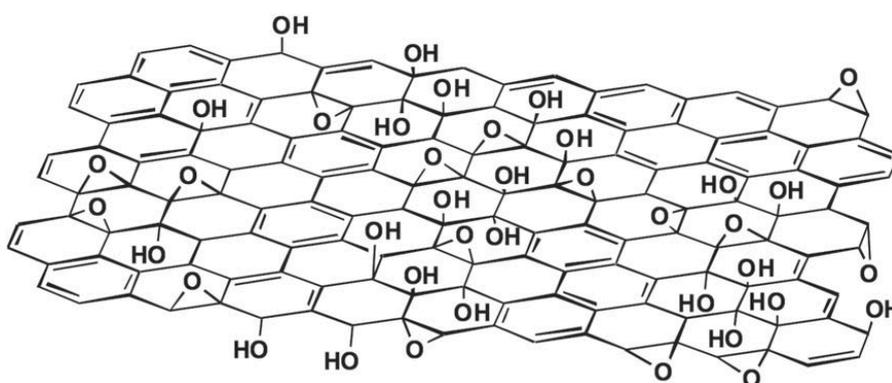


Рисунок 1.43. Структурная модель оксида графена [173].

Появление любых функциональных групп в ОГ нарушает π -сопряженную систему, т.к. атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизованном состоянии, что приводит к уменьшению проводимости материала. Восстановление ОГ приводит к частичному удалению кислородных групп и увеличивает проводимость материала [171]. Кислородсодержащие группы ОГ

обеспечивают гидрофильные свойства, в результате чего данный материал возможно использовать в воде, что упрощает его хранение и использование. Еще одним преимуществом ОГ является относительная простота получения по сравнению с графеном и большое количество методов его синтеза [172]. К недостаткам следует отнести его нестабильность и неопределенность химического состава, что приводит к невоспроизводимости свойств ОГ.

Модифицирование фотокатодов на основе Cu_2O с использованием ВОГ рассматривается в работах [169] и [38]. Суть методик получения гетероструктур «подложка/ Cu_2O /ВОГ» заключается в получении наностержней гидроксида меди (II) окислением медной фольги в щелочном растворе персульфата аммония (п. 1.7.1.2) [169] и анодным окислением медной сетки (п. 1.7.1.3) [38]. Далее проводили нанесение ОГ на окисленную подложку. В работе [169] нанесение модифицирующего слоя осуществляли гидротермальной обработкой подложки в водном растворе ОГ. В статье [38] окисленную подложку выдерживали в водном растворе ОГ. Полученные гетероструктуры «подложка/ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ /ОГ» далее восстанавливали путем отжига в инертной атмосфере с образованием итоговой структуры «подложка/ Cu_2O /ВОГ» (рисунок 1.44).

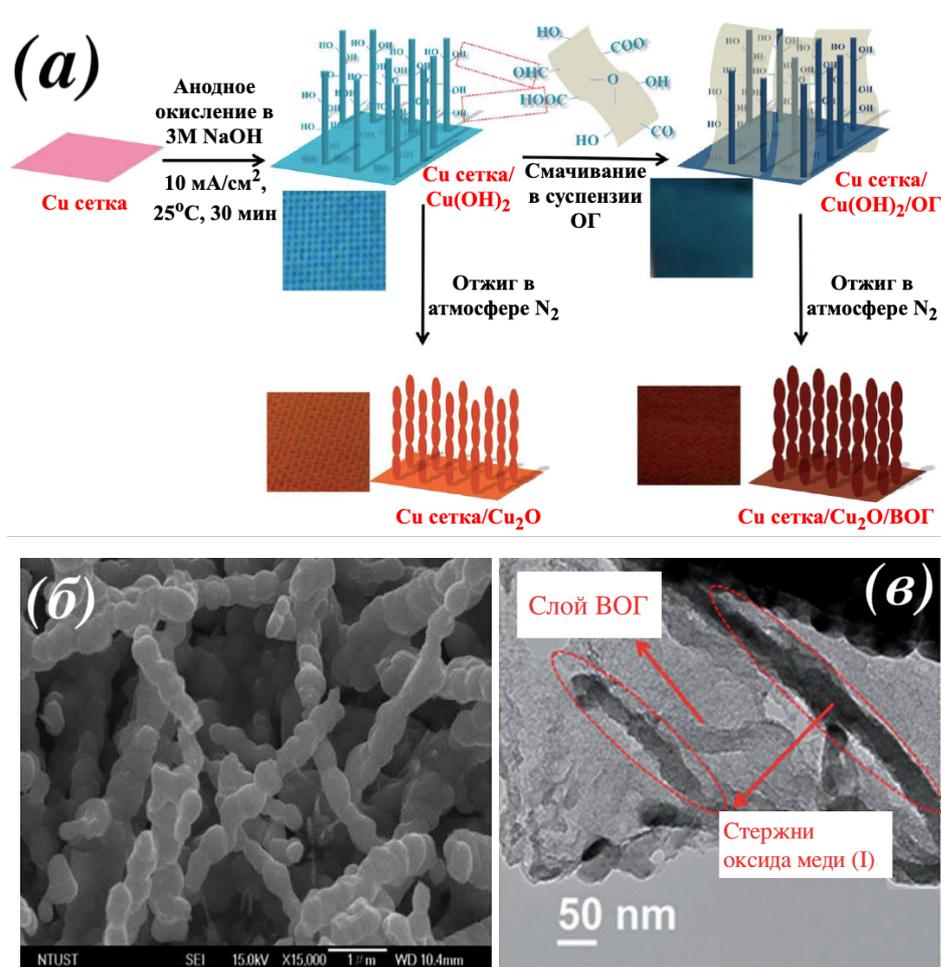


Рисунок 1.44. (а) Схема синтеза гетероструктуры «подложка/ Cu_2O /ВОГ»; микроизображения РЭМ (б) и ПЭМ (в) наностержней Cu_2O с нанесенным слоем ОГ [38].

На основании данных РФЭС и КР-спектроскопии авторы работы [38] предполагают, что в процессе синтеза происходит закрепление частиц ОГ и ВОГ на поверхности оксида меди (I) через образование связей Cu-O-C. Нанесенный ВОГ повышает поглощение фотокатодом падающего света в видимом диапазоне и способствует переносу электронов от светопоглощающего слоя. В результате удастся повысить фотокаталитическую активность фотокатодов более чем в 2 раза и улучшить стабильность работы в процессе разложения воды (рисунок 1.45).

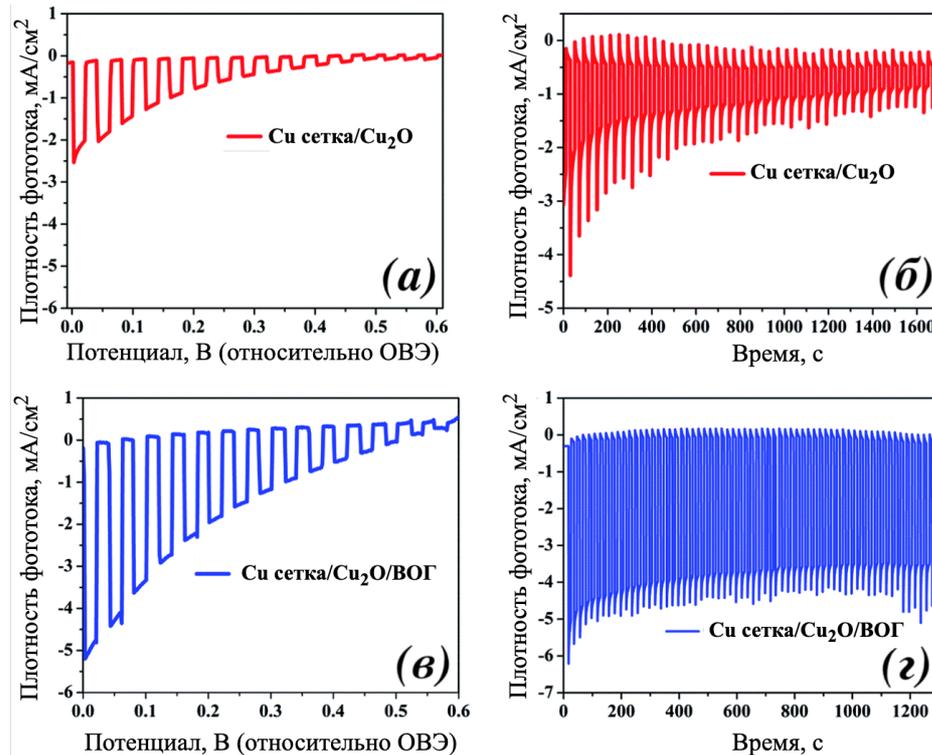


Рисунок 1.45. Зависимость плотности фототока от приложенного потенциала и хроноамперометрическая кривая для исходного «подложка/Cu₂O» (а, б) и модифицированного «подложка/Cu₂O/ВОГ» (в, з) образцов [38].

Таким образом, ОГ и графен представляют собой два пограничных случая. ОГ с высокой степенью окисленности является изолятором и демонстрирует низкий транспорт зарядов. С другой стороны графен, несмотря на высокую электропроводность, гидрофобен, сложен в получении и использовании. Следовательно, поиск материала, обладающий промежуточным значением степени окисленности, и методов его получения является актуальным направлением. Оптимальная величина степени окисленности позволит получить фотокатализатор с высоким значением фотокаталитической активности и устойчивости в процессе получения водорода методом разложения воды.

1.8.2.3. Нанесение сокатализаторов

Сокатализаторы, нанесенные на поверхность фотокатода, выполняют три основные функции в процессе фотокаталитического разложения воды:

- 1) уменьшение энергетического барьера в процессе выделения водорода;
- 2) повышение числа активных центров на поверхности;
- 3) создание выпрямляющего контакта для улучшения разделения фотогенерированных зарядов [174, 175].

Процесс выделения водорода может быть описан диаграммой из трех энергетических состояний, включающей начальное состояние ($H^+ + e^-$), промежуточный адсорбированный H^* и конечный продукт $\frac{1}{2}H_2$ (рисунок 1.46 а). Свободная энергия Гиббса промежуточного состояния $|\Delta G_{H^*}|$ рассматривается как главный дескриптор активности процесса выделения водорода на сокатализаторе. Идеальное значение $|\Delta G_{H^*}|$ равняется нулю. Например, для высокоэффективного платинового сокатализатора это значение близко к нулю и составляет 0.09 эВ [176].

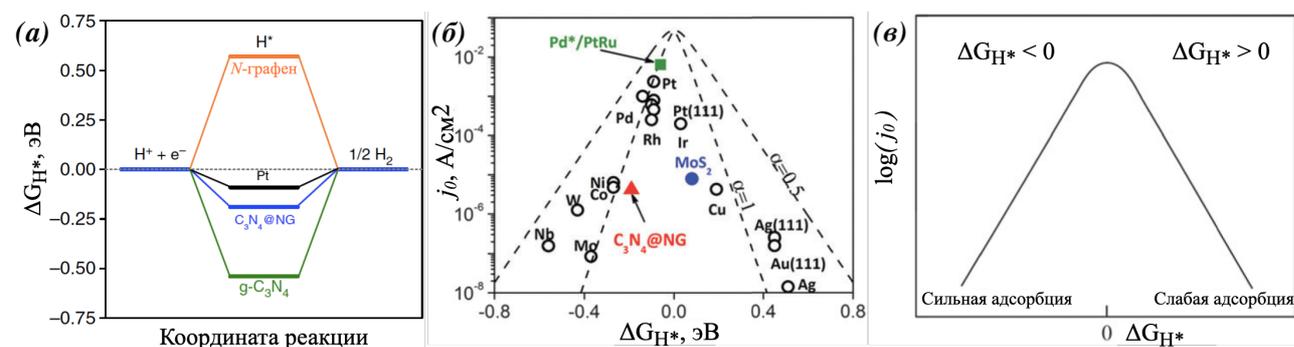


Рисунок 1.46. (а) Расчетная диаграмма свободной энергии Гиббса для процесса образования водорода при равновесном потенциале для трех неметаллических катализаторов и платины [176]; (б) график зависимости j_0 от ΔG_{H^*} для катализаторов выделения водорода; (в) зависимость между j_0 и свободной энергией адсорбции водорода для модели адсорбции Ленгмюра.

Сравнение активности различных катализаторов представлено на графике в координатах $j_0 - \Delta G_{H^*}$ (где j_0 – плотность тока обмена) (рисунок 1.46 б). Оценка свободной энергии Гиббса проводилась в рамках описания процессов адсорбции в модели Ленгмюра. Данный график отражает принцип Сабатье, который гласит, что оптимальная каталитическая активность может быть достигнута для поверхности катализатора с соответствующими энергиями связи для реакционноспособных промежуточных продуктов. В случае, когда промежуточные соединения связываются слишком слабо, их активация на поверхности затруднена; однако, если они связываются слишком сильно, все доступные участки поверхности заняты (эффект отравления): в результате оптимальными являются промежуточные энергии связывания (рисунок 1.46 в) [177].

В большинстве представленных работ в качестве сокатализаторов на поверхность гетероструктур на основе Cu_2O наносили наночастицы платины [73, 114, 178] или слой RuO_x [37, 163, 179]. Использование наночастиц Pt позволяет существенно повысить кинетику образования водорода, и, соответственно, увеличить фотокаталитическую активность материала. Однако недостатком данного сокатализатора является его неустойчивость на поверхности, в результате чего происходит отслоение частиц и снижение стабильности работы фотокатода [73].

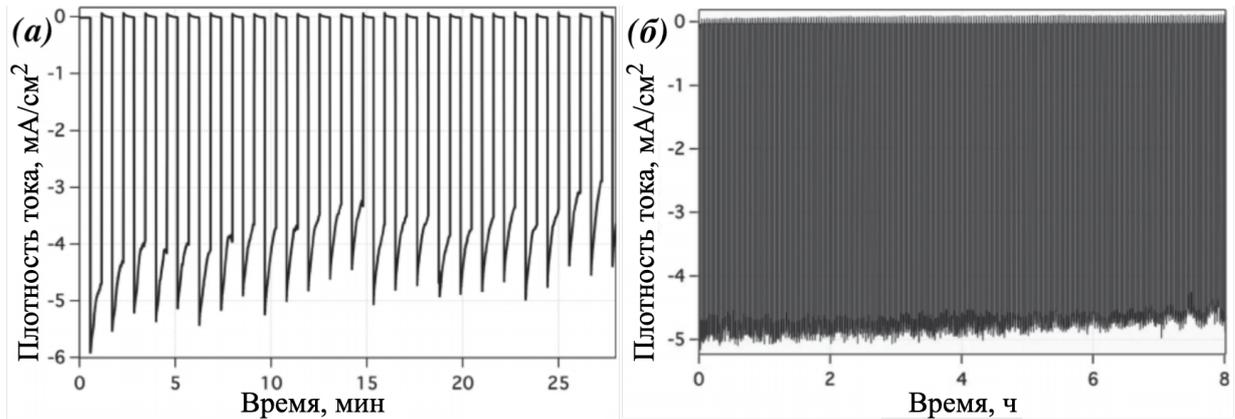


Рисунок 1.47. Хроноамперометрические кривые гетероструктур: (а) «FTO/Au/Cu₂O/AZO/TiO₂/Pt» и (б) «FTO/Au/Cu₂O/AZO/TiO₂/RuO_x» [179].

Для повышения устойчивости слоя сокатализатора в работе [179] на поверхность фотокатализатора наносили слой RuO_x . Образец с нанесенным слоем оксида рутения демонстрирует стабильную работу спустя несколько часов измерений, в то время как образец с наночастицами платины демонстрирует двухкратное уменьшение фототока спустя 25 минут работы при 0 В (RHE) (рисунок 1.47).

1.9 Выводы из обзора литературы

Анализ литературных данных демонстрирует актуальность разработки методов получения и изучения фотокатодов на основе Cu_2O для фотокаталитического разложения воды. Оксид меди (I) соответствует большинству требований, предъявляемых к фотокатализаторам: оптимальная зонная структура, возможность поглощать видимое излучение солнечного света, простота получения. Данный материал демонстрирует высокие теоретические значения плотности фототока (-14.7 mA/cm^2) и квантовой эффективности (18%) в процессе фоторазложения воды. Несмотря на множество методов получения Cu_2O , в большинстве работ не уделено внимание разбору механизма образования оксида и влияние условий синтеза на физико-химические свойства. Актуальной задачей является сравнение образцов, полученных по различным методикам в стандартизированных условиях, т.к. во многих исследованиях условия

измерения фотокаталитической активности различаются. В результате невозможно объективно указать на преимущества синтеза фотокатализатора тем или иным методом и более детально рассмотреть ключевые факторы, влияющие на эффективность работы материала.

Важным направлением получения высокоэффективных фотокатализаторов для разложения воды на основе Cu_2O является их модифицирование с целью повышения эффективности поглощения падающего света, увеличения электропроводности, уменьшения электрон-дырочной рекомбинации, а также снижения скорости фотодеградациии слоя оксида меди (I). Среди описанных в литературе методов защиты материала и повышения фотокаталитической активности наиболее эффективным является метод нанесения дополнительных электроакцепторных слоев на поверхность светопоглощающего слоя, среди которых можно выделить полупроводники *n*-типа (например оксид цинка) и углеродные материалы (оксид графена).

В соответствии с обзором литературы, определены основные направления настоящей работы: 1) разработка и оптимизация методов получения оксида меди (I) *p*-типа проводимости на проводящих подложках; 2) описание механизмов получения слоев Cu_2O ; 3) синтез и исследование гетероструктур на основе оксида меди (I) с *n*-проводящими покрытиями и слоями углеродных материалов для повышения фотокаталитической активности и стабильности работы фотокатодов в процессе разложения воды.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и материалы

При приготовлении рабочих растворов для синтеза и анализа образцов использовали следующие реактивы: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ч.д.а.), NaOH (ч.д.а.), HCl (конц., х.ч.), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.999%), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), Zn (пыль, 99.995%), молочная кислота (80%, х.ч.), метиловый спирт (абсолютный, о.с.ч.), этиловый спирт (99.6%), о-фенилендиамин (о.с.ч.). Водные растворы готовили с использованием дистиллированной воды. В работе использовали три препарата оксида графена: оксид графена полученный модифицированным методом Хаммерса, микро- и нанодифракции оксида графена (ОГ), полученные электрохимическим расслоением графита в органическом растворителе.

В качестве подложек для синтеза пленок использовали следующие материалы: медная фольга (99.99%, толщина 0.5 мм); стекло, покрытое слоем допированного фтором оксида олова (FTO) (~13 Ом/кв); стекло, покрытое слоем оксида индия-олова (ITO) (8-12 Ом/кв). Все подложки перед использованием предварительно очищали.

Для чистки подложек использовали: H_2SO_4 (конц., х.ч.), H_2O_2 (35%, х.ч.), HCl (конц., х.ч.), NaHCO_3 (ч.д.а.) изопропиловый спирт (х.ч.), ацетон (х.ч.), 2% раствор ПАВ (Hellmanex-III).

Чистку медных подложек проводили с использованием УЗ-ванны последовательно в следующих растворах:

- 1) смесь ацетона и изопропилового спирта 1:1 (10 минут);
- 2) дистиллированная вода (10 минут);
- 3) 10% водный раствор HCl (10 минут);
- 4) дистиллированная вода (5 минут).

Далее подложки вынимали из воды и высушивали в потоке инертного газа (аргон, 99.999%).

Чистку стеклянных подложек FTO и ITO проводили в четыре этапа:

- 1) механическая очистка с использованием раствора ПАВ и соды;
- 2) очищенные подложки переносили в изопропиловый спирт и обрабатывали с использованием УЗ-ванны в течение 10 минут. Далее подложки помещали в дистиллированную воду и очищали с использованием УЗ-ванны 10 минут. Затем подложки вынимали из воды и просушивали в токе воздуха;

3) подложки переносили в раствор «пиранья» (1 объемная часть H_2O_2 и 3 объемные части конц. H_2SO_4) на 10 минут, затем вынимали, промывали водой и высушивали в потоке воздуха;

- 4) обработка подложки под УФ-лампой (25 Вт) в течение 10 минут.

2.2. Синтез Cu_2O на проводящих подложках

Синтез фотокатализаторов проводили методами «мягкой химии»:

- 1) гидротермальная обработка меди в растворе NaOH;
- 2) электроосаждение из медно-лактатного раствора на прозрачные проводящие подложки;
- 3) химическое окисление медной фольги в щелочном растворе персульфата аммония с последующим термическим восстановлением;
- 4) анодное окисление медной фольги в растворе NaOH с последующим термическим восстановлением.

2.2.1. Синтез Cu_2O на медных пластинах гидротермальным методом

Схема гидротермального синтеза Cu_2O на поверхности меди представлена на рисунке 2.1.

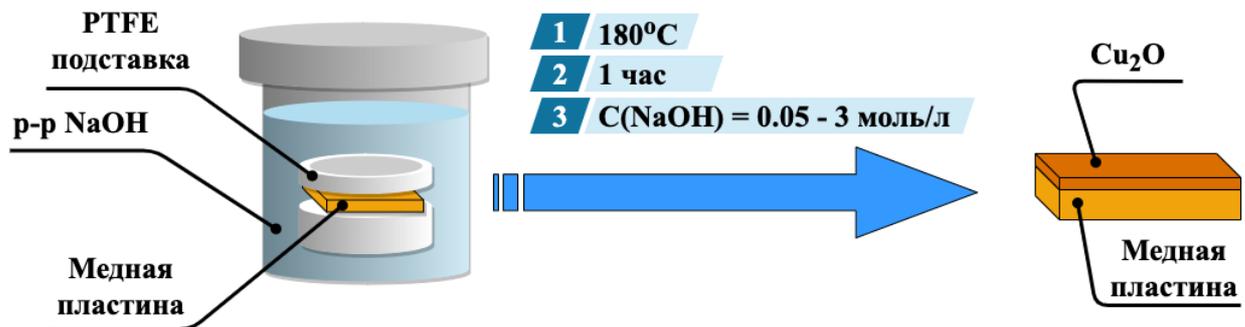


Рисунок 2.1. Схема синтеза оксида меди (I) на медной пластине гидротермальным методом.

Синтез проводили с использованием стального автоклава, внутри которого расположена фторопластовая ячейка. В ячейку помещали медную пластину, закрепленную на фторопластовой подставке, и добавляли 35 мл раствора NaOH. Степень заполнения ячейки составляла 70%. Концентрацию щелочи варьировали от 0 (дистиллированная вода) до 2 моль/л. Для оценки влияния кислорода в системе были проведены два опыта: первый раствор предварительно продували током кислорода, второй – аргоном в течение 15 минут. Заполненный автоклав переносили в сушильный шкаф (Binder ED115) и нагревали до 180°C . Синтез проводили в течение 1 часа. Затем автоклав охлаждался в сушильном шкафу до комнатной температуры, после чего образец извлекали, промывали дистиллированной водой и сушили в токе инертного газа (аргон) [180].

2.2.2. Синтез Cu_2O на прозрачных проводящих подложках методом электроосаждения

В отличие от предыдущих методов, электроосаждение позволяет получить слои Cu_2O на поверхности прозрачных проводящих подложек: FTO, ITO. Схема синтеза представлена на рисунке 2.2.

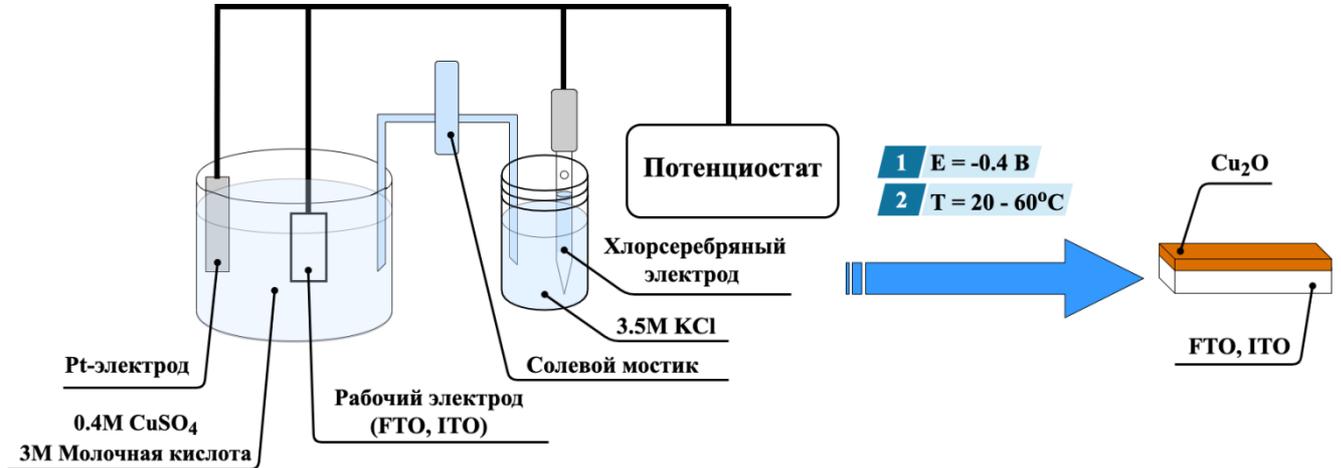


Рисунок 2.2. Схема синтеза оксида меди (I) на прозрачных проводящих подложках методом электроосаждения.

Электроосаждение Cu_2O проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электролита использовали раствор 0.4М CuSO_4 и 3М молочной кислоты, при $\text{pH} = 11$ (pH контролировали добавлением 3М NaOH). Рабочим электродом выступали прозрачные подложки, хлорсеребряный электрод (3.5М KCl) – электрод сравнения. В качестве противоэлектрода использовали титановую пластину, покрытую слоем платины. Электроды погружали в электролит, нагревали ячейку до рабочей температуры и термостатировали в течение 10 минут. Синтез проводили в изотермических условиях при температурах 20 (комнатная температура), 30, 45 и 60°C. Электроосаждение вели в потенциостатическом режиме $E = -0.4\text{В}$. Постоянный потенциал поддерживали с помощью потенциостата-гальваностата (Elins P30I). Продолжительность процесса контролировали по величине плотности заряда, прошедшего через систему (1 Кл/см^2). По окончании синтеза образец извлекали из ячейки, промывали в дистиллированной воде и высушивали в потоке инертного газа (аргон) [131, 134, 181].

2.2.3. Синтез стержней Cu_2O методом химического окисления

Общая схема синтеза представлена на рисунке 2.3.

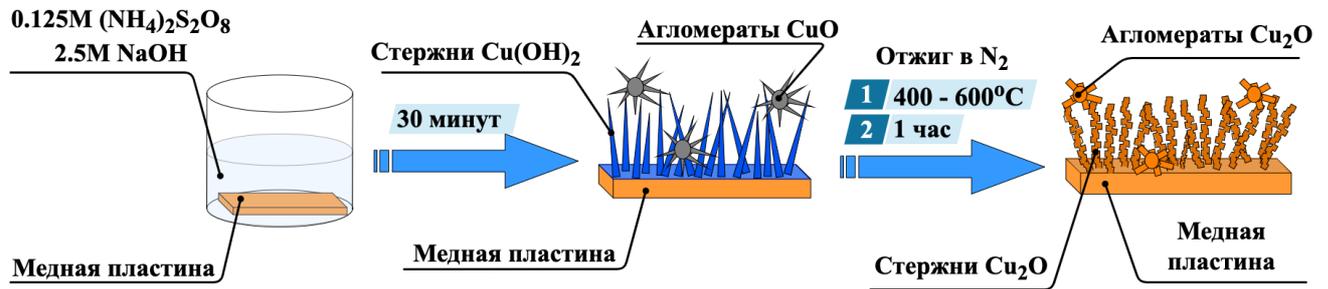


Рисунок 2.3. Схема синтеза стержней Cu_2O на медной пластине методом химического окисления с термическим восстановлением.

Медную пластину помещали в раствор $0.125\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 2.5M NaOH на 30 минут при комнатной температуре. Затем образец извлекали из раствора, промывали в дистиллированной воде и высушивали в токе воздуха. Высушенный образец помещали в алундовый тигель, переносили в трубчатую печь с кварцевой трубкой (NaberthemR 50/250/12) и отжигали в инертной атмосфере (N_2) при постоянной температуре ($400 - 600^\circ\text{C}$) в течение 1 часа. После отжига образец охлаждали до температуры ниже 100°C и извлекали из печи [122, 182].

2.2.4. Синтез стержней Cu_2O методом анодного окисления

Общая схема синтеза представлена на рисунке 2.4.

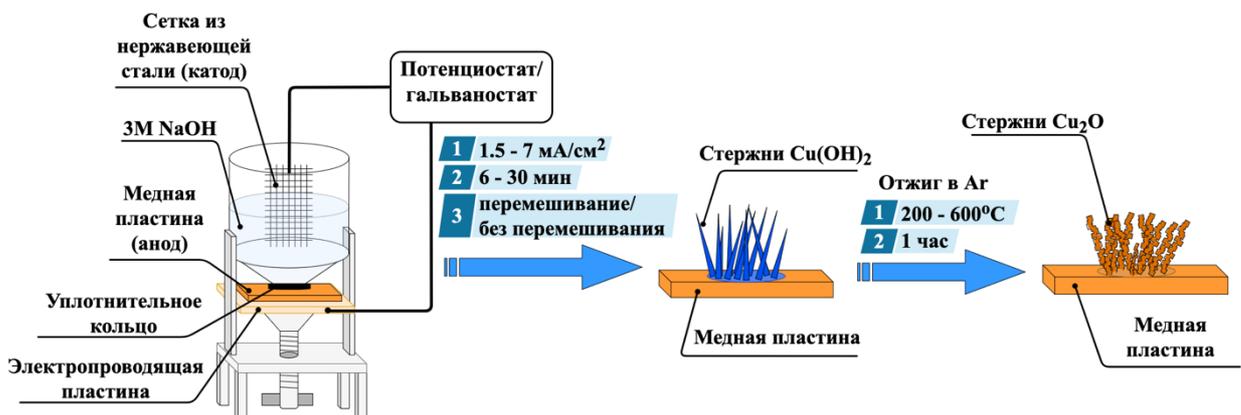


Рисунок 2.4. Схема синтеза стержней Cu_2O на медной пластине методом анодного окисления с термическим восстановлением.

Синтез стержней Cu_2O проводили методом анодного окисления медной пластины с последующим термическим восстановлением в инертной атмосфере (Ar). Синтез вели с использованием двухэлектродной электрохимической ячейки в 3M растворе NaOH . В качестве

катода выступала сетка из нержавеющей стали, анод – медная пластина. Конструкция электрохимической ячейки позволяла получать пленки с площадью поверхности 1 см^2 . Окисление проводили в гальваностатическом режиме при плотностях тока (j_a) 1.5, 3, 5 и 7 мА/см^2 с использованием потенциостата-гальваностата (Elins P-30I). Для оценки влияния перемешивания электролита в процессе синтеза анодное окисление проводили без перемешивания и с перемешиванием раствора. Время синтеза варьировали от 6 до 30 минут. Далее образец восстанавливали путем отжига в инертной атмосфере (Ar) при постоянной температуре ($200 - 600 \text{ °C}$) в течение 1 часа. После отжига образец охлаждали до температуры ниже 100 °C и извлекали из печи [130, 182, 183].

2.3. Синтез «модифицирующих» материалов

Для увеличения эффективности работы фотокатодов на основе оксида меди (I) и снижения скорости деградации на поверхность наносили «модифицирующие» материалы: оксид цинка, углеродные наночастицы оксид графена.

2.3.1. Синтез наночастиц ZnO

Схема синтеза наночастиц ZnO представлена на рисунке 2.5.

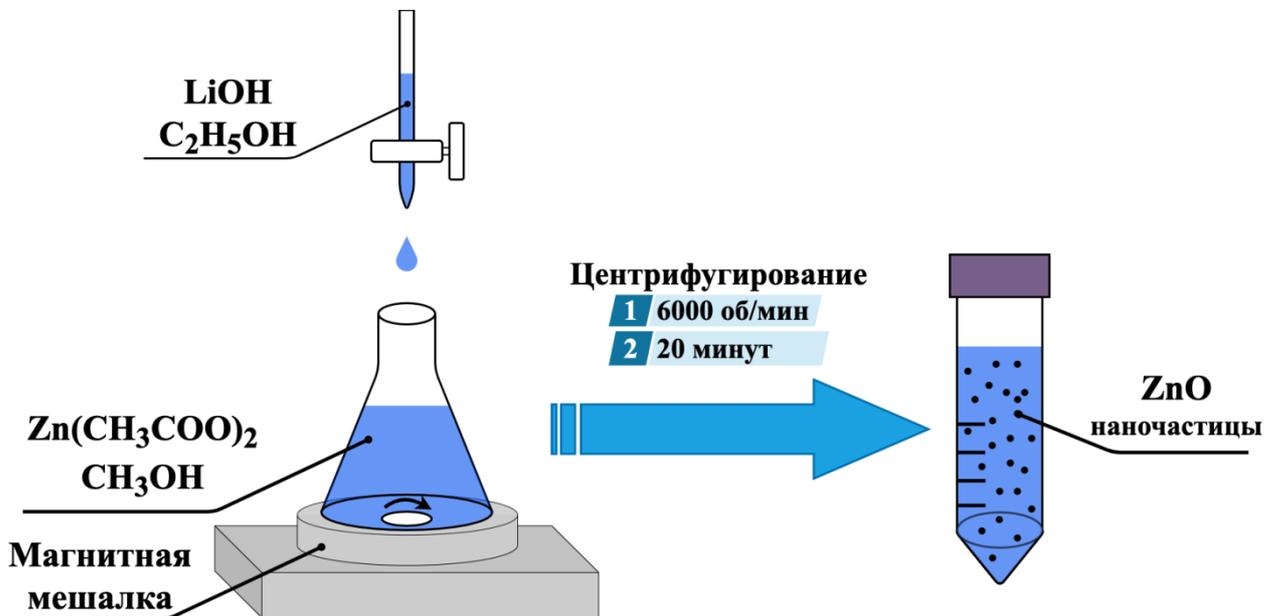


Рисунок 2.5. Синтез наночастиц ZnO.

К 0.1 M раствору соли $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в абсолютном метиловом спирте при перемешивании по каплям добавляли 0.2 M раствор LiOH в этиловом спирте до $\text{pH} = 8$. Коллоидный раствор

центрифугировали при 6000 об/мин в течение 20 минут. Полученный раствор декантировали и использовали в дальнейшей работе [184].

2.3.2. Синтез углеродных наночастиц

Углеродные наночастицы (УНЧ) – частицы, полученные карбонизацией органических молекул, квазисферической формы с диаметром менее 10 нм, состоящие из углеродного каркаса (аморфного или кристаллического), покрытого гидроксильными, карбоксильными, амино- и т.п. функциональными группами [185].

Углеродные наночастицы получали методом сольвотермальной обработки о-фенилендиамина в этиловом спирте в соответствии с методикой, представленной в работе [186] (рисунок 2.6).

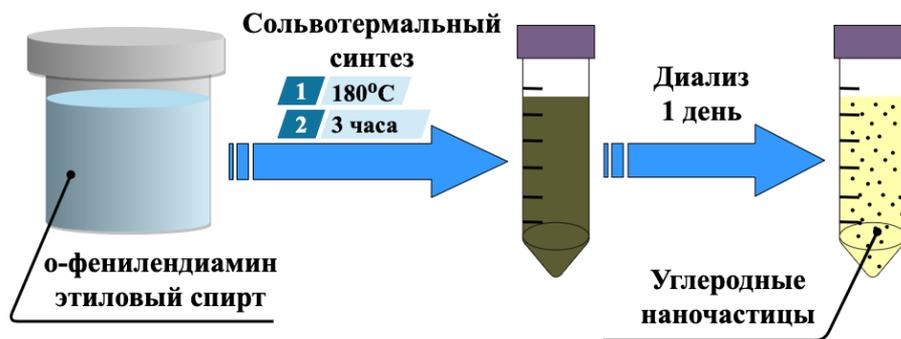


Рисунок 2.6. Сольвотермальный синтез УНЧ.

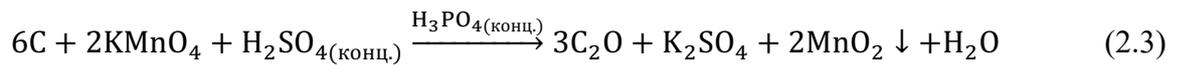
Сольвотермальный синтез проводили в стальном автоклаве (Berghof br-25/40) с фторопластовой ячейкой. Для приготовления исходного раствора 350 мг о-фенилендиамина малыми порциями растворяли в 35 мл этилового спирта. Полученный раствор переносили в автоклав и нагревали при 180°C в течение 3 часов. Далее автоклав охлаждали до комнатной температуры и извлекали раствор. Полученный раствор переносили в диализные мешки и очищали в воде в течение суток, после чего очищенный коллоидный раствор УНЧ использовали для дальнейшей работы.

2.3.3. Синтез образцов оксида графена¹

2.3.3.1. Модифицированный метод Хаммерса

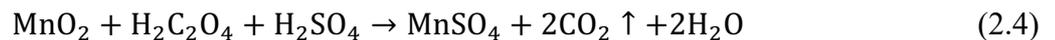
Синтез ОГ модифицированным методом Хаммерса проводили в несколько стадий [187]. Навеску 0.5 г графита смешивали с 270 мл концентрированной серной и 30 мл концентрированной ортофосфорной кислот и непрерывно перемешивали полученную смесь в течение 30 минут. Затем небольшими порциями вносили 0.5 г перманганата калия при постоянном перемешивании, после чего реакционную смесь оставляли перемешиваться в течение 40 часов при 50°C.

В процессе синтеза ОГ протекает несколько реакций:



где C_2O – условная формула оксида графена.

Далее небольшими порциями при перемешивании в полученную смесь добавляли 5 г щавелевой кислоты и перемешивали еще в течение 2 часов. Внесение щавелевой кислоты в систему необходимо для растворения образующегося оксида марганца.



После этого, смесь разбавляли в 2 раза по объему льдом для уменьшения вязкости. Полученную смесь многократно центрифугировали при 7000 об/мин в течение 7 мин (центрифуга Eppendorf 5804r) и промывали дистиллированной водой до pH = 3 – 4. Полученную смесь очищали методом диализа с использованием диализных мешков (14 кДа) в дистиллированной воде при перемешивании в течение недели. Согласно работам [188 – 190] данная методика синтеза позволяет получать однослойные частицы ОГ с широким распределением латерального размера (100 – 5000 нм).

¹ Синтез и анализ образцов ОГ осуществлялись аспирантом ФНМ МГУ Сюй С. под руководством м.н.с., к.х.н. Капитановой О.О. Методика получения ОГ электрохимическим методом разработана к.х.н. Капитановой О.О. и на данный момент еще не опубликована.

2.3.3.2. Электрохимический синтез оксида графена

Синтез ОГ электрохимическим методом проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электролита использовали раствор 0.04М триптофана и 0.28М КОН. В качестве анода применяли графитовую пластину, катод – платиновая проволока. Синтез проводили при постоянном напряжении 6.6В, при комнатной температуре. В результате синтеза получена суспензия, состоящая из нано- и микрофракций ОГ.

Разделение тонкослойных частиц ОГ от крупных частиц графита проводили с помощью обработки смеси в течение 10 минут с использованием УЗ-ванны и дальнейшим центрифугированием при 3000 об/мин в течение 10 минут. Разделение микрофракции ОГ от нанодракции – центрифугированием при 9000 об/мин в течение 30 минут. Для очистки тонкослойных частиц ОГ от электролита использовали диализ (диаметр пор в мембране составлял 14 кДа) в воде при перемешивании в течение недели.

2.4. Нанесение «модифицирующих» материалов

2.4.1. Нанесение наночастиц ZnO

Схема нанесения наночастиц ZnO на поверхность оксида меди представлена на рисунке 2.7.

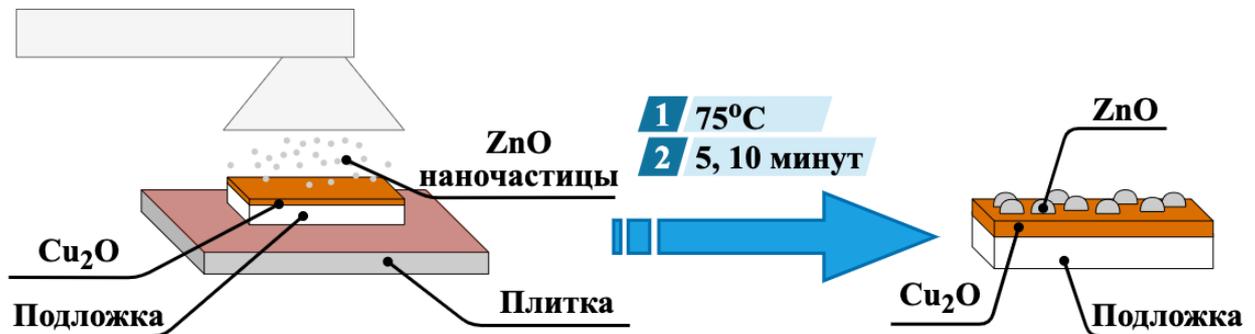


Рисунок 2.7. Схема нанесения наночастиц ZnO.

Для нанесения наночастиц ZnO использовали спиртовую суспензию оксида цинка, методика получения которого представлена в п. 2.3.1. Подготовленные образцы «подложка/Cu₂O» предварительно размещали на плитке и нагревали до 75°C. Подложки термостатировали в течение 5 минут и вели диспергирование спиртового раствора наночастиц с помощью компрессорного небулайзера. Для определения оптимального времени нанесения слоя ZnO процесс вели в течение 5 и 10 минут.

2.4.2. Нанесение оксида графена и углеродных наночастиц

Нанесение слоя ОГ проводили двумя методами:

- 1) накапывание суспензии ОГ с дальнейшим высыханием при комнатной температуре;
- 2) намораживание суспензии ОГ с дальнейшей сублимационной сушкой.

Для нанесения ОГ использовали водные суспензии с концентрацией 0.1 мг/мл. В первом случае, на поверхность слоя Cu_2O площадью 1 cm^2 с помощью механического дозатора (Erpendorf 20–200 мкл) наносили 100 мкл суспензии ОГ и оставляли высыхать без доступа света в течение суток. Намораживание суспензии проводили на образец «подложка/ Cu_2O », охлаждаемый с помощью металлического радиатора в жидком азоте. Нанесение ОГ вели с использованием компрессорного небулайзера в течение 10 минут. Далее образцы переносили в камеру сублиматора (Labconco FreeZone Stoppering Freeze dryer 7948030) и высушивали в течение суток. Также методом намораживания на поверхность Cu_2O наносили УНЧ.

2.5. Методы исследования полученных материалов

2.5.1. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Изучение микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе высокого разрешения Supra 50 VP LEO с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford. В процессе анализа образцов ускоряющее напряжение составляло 5 – 20 кВ, увеличение от $\times 1000$ до $\times 30000$. Для формирования изображения использовали детектор вторичных электронов, в том числе в условиях низкого вакуума.

2.5.2. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Анализ микроструктуры образцов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO 912AB OMEGA. образцы переносили на медные сетки, покрытые тонкой полимерной пленкой-подложкой. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 120 кВ, увеличение до $\times 500000$.

2.5.3. Оптическая микроскопия

Исследование поверхности образцов проводили на металлографическом микроскопе Eclipse 600pol с термостатируемым держателем. Увеличение в процессе съемки составляло от $\times 5$ до $\times 100$. Съемку проводили в режиме светлого поля.

2.5.4. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 на $\text{CuK}\alpha$ излучении ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$) в диапазоне углов $2\Theta = 10 - 80^\circ$ с шагом 0.02° . Скорость съемки $5^\circ/\text{мин}$. Идентификацию полученных данных проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2.

2.5.5. УФ-видимая спектроскопия поглощения

Спектры поглощения суспензий получали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 35 в интервале длин волн от 200 до 800 нм с шагом 1 нм. Скорость съемки 2 нм/сек.

2.5.6. УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения в УФ и видимой областях получены на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 в интервале длин волн от 350 до 800 нм с шагом 1 нм. В качестве стандарта использовали образец BaSO_4 Labsphere WS-1-SL.

Из результатов спектроскопии диффузного отражения рассчитывали ширину запрещенной зоны образца (E_g). Для определения E_g полученные данные перестраивали в координатах $(\alpha h\nu)^n$ от $h\nu$, где $h\nu$ – энергия кванта света, n – коэффициент, определяемый зонной структурой полупроводника ($n = 2$ для Cu_2O), α – коэффициент оптического поглощения, рассчитывали согласно формуле Кубелки-Мунка (уравнение 2.5) [5]

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.5)$$

где $R = 10^{-A}$ – коэффициент отражения бесконечно толстого слоя, A – оптическое поглощение образца.

Наклонные участки графика аппроксимировали прямой, до пересечения с осью абсцисс ($h\nu$). Точка пересечения с осью $h\nu$ численно соответствует E_g полупроводника.

2.5.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия)

Спектроскопию комбинационного рассеяния проводили на Рамановском спектрометре/микроскопе Renishaw InVia. Источник возбуждающего излучения – аргоновый лазер 514 нм (20 мВт). Мощность лазера варьировали в диапазоне от 50 до 100%. В качестве стандарта для калибровки использовали образец монокристаллического кремния (520 см^{-1}).

2.5.7. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ)

Измерение ВАХ образцов проводили с помощью потенциостата-гальваностата (Elins P30I) в режиме развертки потенциала от 1.5 до -1.5 В в прямом и обратном направлении со скоростью 100 мВ/с. Съемку проводили в темноте и под светом. Схема подготовки образцов представлена на рисунке 2.8.

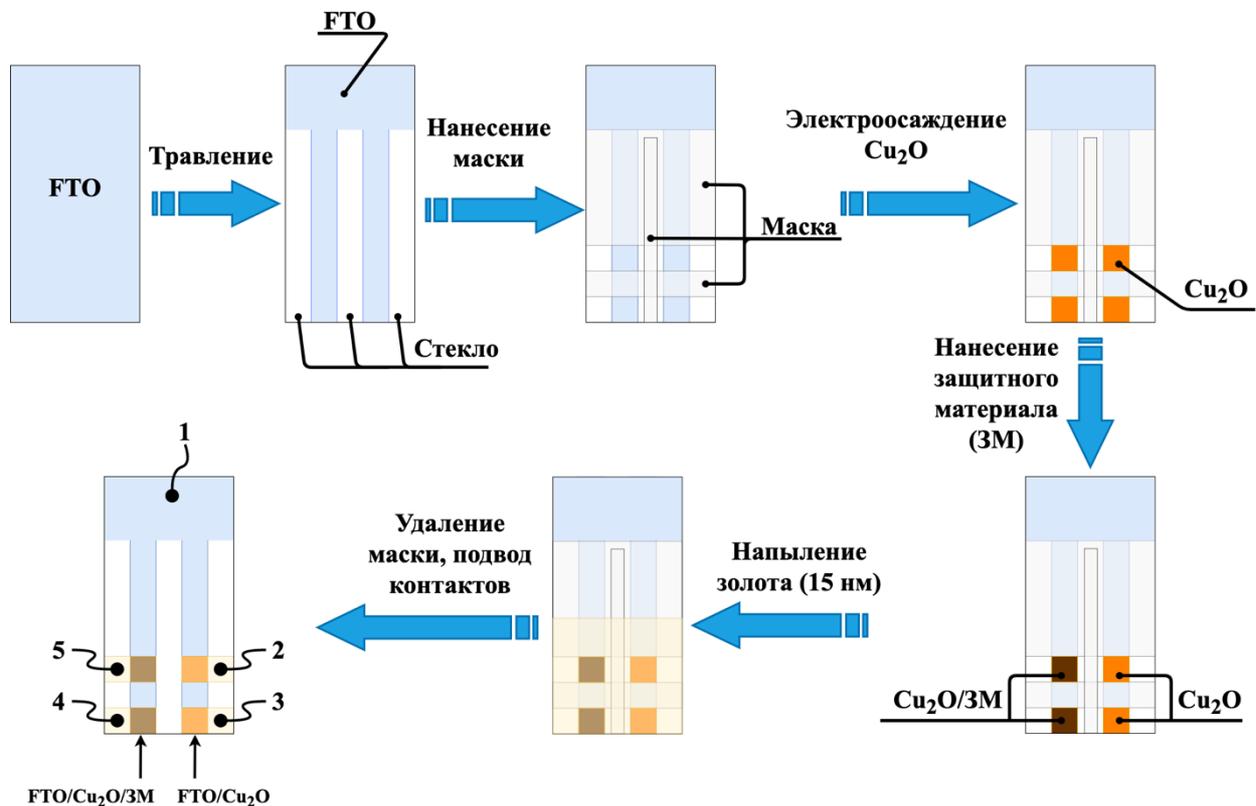


Рисунок 2.8. Схема синтеза образцов для измерения ВАХ.

Подготовку образцов для измерения ВАХ проводили в несколько этапов:

- 1) травление подложки FTO с использованием цинковой пыли и 4М соляной кислоты. В результате на поверхности подложки остаются две проводящие дорожки, замкнутые на верхней части;
- 2) нанесение маски на подготовленные подложки для осаждения слоев Cu_2O необходимой площади и нанесения четырех верхних дорожек;
- 3) осаждение Cu_2O согласно методике, описанной в п. 2.2.2;
- 4) нанесение модифицирующего материала на одну часть образца;
- 5) напыление на поверхность образца 15 нм золота для создания верхних дорожек;
- 6) удаление маски с образца и подвод (к FTO и золотым дорожкам) контактов с помощью серебряной пасты.

2.5.8. Измерение фотокаталитической активности образцов и скорости фотодеградации

Схема установки для исследования фотокаталитической активности образцов представлена на рисунке 2.9.

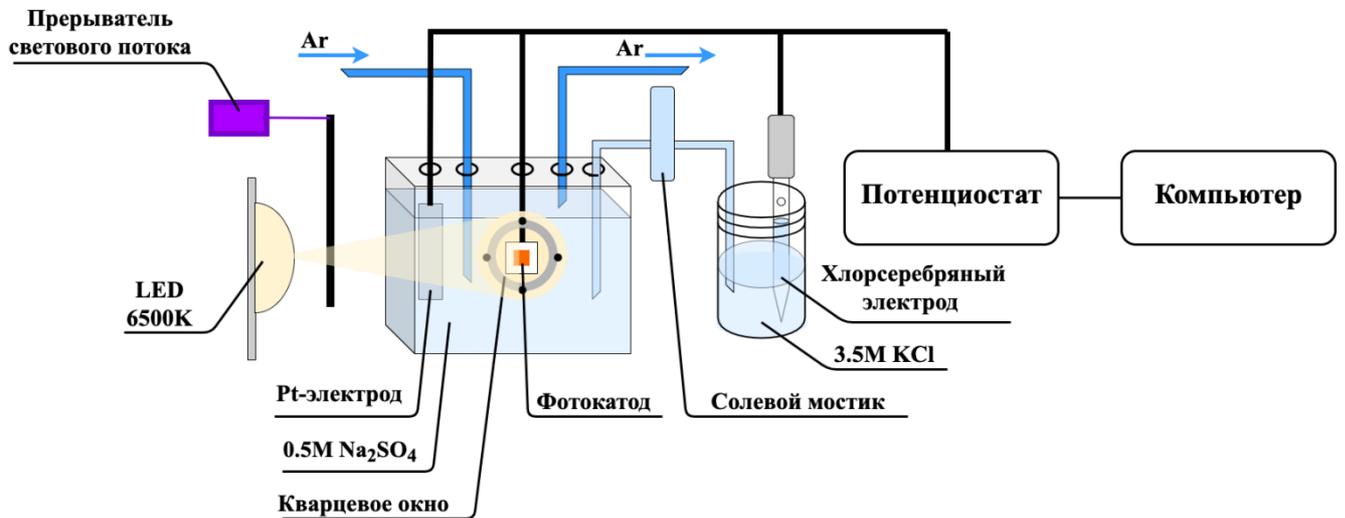


Рисунок 2.9. Схема установки для измерения фотокаталитической активности.

Фотокаталитическую активность полученных материалов определяли с использованием трехэлектродной ячейки. В качестве рабочего электрода использовали синтезированные образцы, противоэлектрод – титановая пластина, покрытая слоем платины, электрод сравнения – хлорсеребряный электрод (3.5M KCl). В качестве источника излучения выступал белый светодиод 6300K мощностью 20 Вт с коллиматорной линзой. Спектр излучения светодиода представлен на рисунке 2.10.

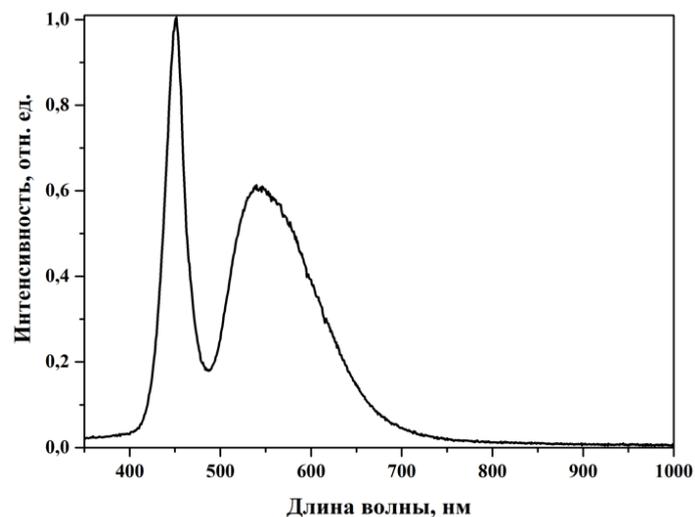


Рисунок 2.10. Спектр излучения светодиода.

Мощность падающего на ячейку света составляла 100 мВт/см^2 . Калибровку светового потока проводили с использованием стандартного кремниевого элемента (Oriel PV Reference Cell System model 91150V). Перед проведением измерений электролит (0.5M раствор Na_2SO_4) продували током аргона в течение 30 минут для удаления растворенного кислорода. Далее раствор переносили в ячейку, погружали электроды, герметизировали ячейку и продували еще в течение 10 минут. Постоянный ток аргона через ячейку сохраняли в процессе съемки образцов. Измерение проводили в режиме развертки потенциала от 0 до -0.6 В со скоростью 10 мВ/с с прерыванием светового потока (chopped light). Потенциал задавали с помощью потенциостата-гальваностата (Elins P30I). Свет прерывали путем автоматического перекрывания кварцевого окна ячейки непрозрачной шторкой. Частота модуляции света составляла 0.5 Гц . Общий вид вольт-амперной характеристики представлен на рисунке 2.11.

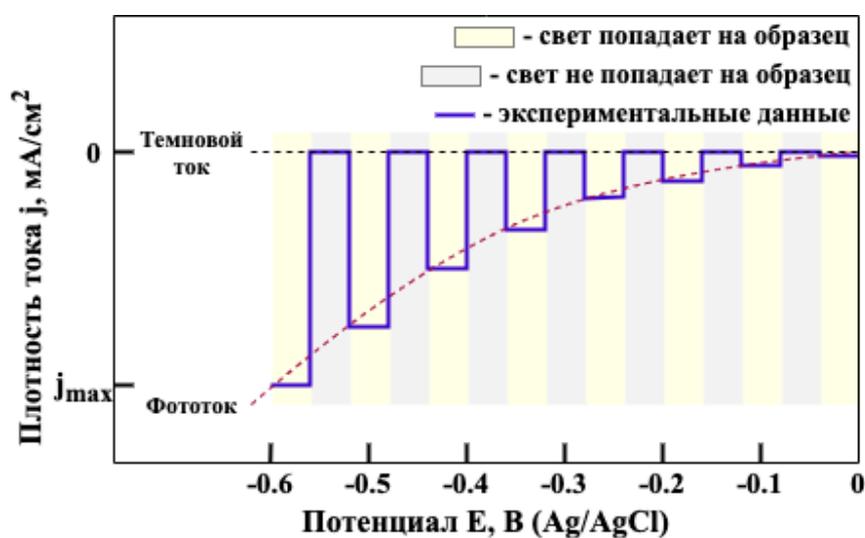


Рисунок 2.11. Общий вид вольт-амперограммы, полученной при измерении фотокаталитической активности.

Измерение в режиме прерывания света позволяет на одном графике сравнивать вклады темновой и световой составляющей тока, протекающего в цепи. В качестве критерия оценки фотокаталитической активности полученных образцов выступает плотность фототока j [мА/см^2] (рисунок 2.11). Выбор данного параметра для количественной характеристики фотоактивности связан с прямой зависимостью плотности фототока и скорости выделения водорода (п. 1.4.2). Объективно сравнивать фотокаталитическую активность через плотность фототока следует при равенстве работ выхода и, соответственно, величин изгиба зон фотокатализаторов. Из анализа литературных данных [191 – 193], а также на основании близких значений потенциалов появления фототока, полученных в данной работе, установлено, что для оксида меди (I) работа выхода изменяется незначительно в зависимости от условий получения. Таким образом, сравнение плотности фототока возможно проводить при одном и том же значении потенциала. В

работе в качестве данного потенциала было выбрано -0.6 В относительно 3.5M Ag/AgCl , что соответствует ~ 0 В относительно RHE (RHE или reversible hydrogen electrode – обратимый водородный электрод), т.е. потенциалу выделения водорода. Величина погрешности измерения фототока, полученная из анализа транзиентов фототока, составляет 3-5%.

Также в работе рассмотрен параметр эффективности конверсии световой энергии η_{light} [%] в качестве критерия преобразования энергии солнечного света в электричество.

$$\eta_{\text{light}} = \frac{|E_{(\text{vs RHE})} \cdot j_{\text{ph}}|}{P} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

где $E_{(\text{vs RHE})} = E_{(\text{vs } 3.5\text{M Ag/AgCl})} + E_{(3.5\text{M Ag/AgCl vs NHE})}^0 + 0.059 \cdot \text{pH}$; $E_{(\text{vs } 3.5\text{M Ag/AgCl})}$ – приложенный потенциал относительно 3.5M хлорсеребряного электрода, В; $E_{(3.5\text{M Ag/AgCl vs NHE})}^0 = 0.208$ – потенциал 3.5M хлорсеребряного электрода относительно нормального водородного электрода, В [194].

Полученные значения η_{light} могут быть полезны для дальнейших исследований, связанных с фотовольтаическим использованием полученных в данной работе материалов.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Синтез и физико-химические свойства оксида меди (I) на проводящих подложках

Методы синтеза образцов оксида меди (I) на проводящих подложках, способных выступать в качестве фотокатодов в составе ФЭЯ для разложения воды включают в себя два основных подхода: контролируемое окисление меди и электроосаждение из растворов Cu^{2+} . В данной работе была выбрана схема синтеза слоев оксида меди (I), представленная на рисунке 3.1. Среди методов синтеза, относящихся к первой группе, в работе выбраны гидротермальный синтез как одностадийный процесс, а также химическое и анодное окисление с термическим восстановлением как двухстадийный процесс окисления-восстановления. Ко второй группе методов относится электроосаждение пленок Cu_2O из медно-лактатного раствора на прозрачные проводящие подложки FTO. Выбор данных методик обусловлен тем, что они являются распространенными для получения функциональных материалов, относительно просты и легко масштабируются.

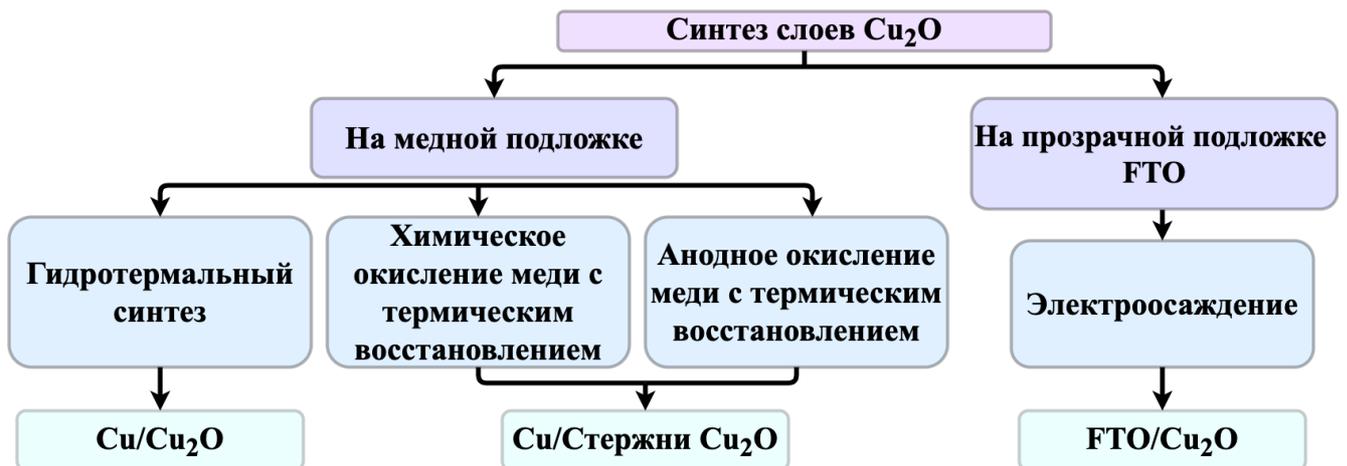


Рисунок 3.1. Блок-схема синтеза оксида меди (I) на проводящих подложках.

Гидротермальная обработка медной фольги в растворе NaOH является относительно простым методом синтеза Cu_2O и не требует введения окислительных агентов. Концентрация щелочи в системе, а также количество кислорода позволяет изменять сплошность слоя и морфологию формирующихся частиц оксида меди (I) на поверхности медной подложки.

Химическое окисление медной пластины в щелочном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и NaOH с термическим восстановлением позволяет получать массив деформированных стержней Cu_2O на поверхности медной подложки, которые обладают повышенной фотокаталитической активностью в сравнении с планарными слоями. Варьированием температуры отжига контролируется состав образующихся стержней, а также их размеры.

При анодном окислении медной пластины в растворе NaOH с термическим восстановлением в инертной атмосфере на поверхности подложки, также как в методе химического окисления, образуются стержни Cu_2O . Отличием данного метода является синтез промежуточного продукта (стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$) с использованием электрохимической ячейки. Изменение величины плотности тока, перемешивание электролита в процессе анодирования меди позволяет контролировать состав, морфологию образующегося слоя, а также размеры образующихся стержней.

Электроосаждение пленок Cu_2O из медно-лактатного раствора позволяет получать образцы на прозрачных проводящих подложках FTO. Использование FTO повышает эффективность поглощения света и увеличивает фотокаталитическую активность фотокатализаторов на основе Cu_2O . Температурный режим синтеза существенно влияет на структуру оксидного слоя и фотокаталитическую активность фотокатода «FTO/ Cu_2O ».

3.1.1. Гидротермальный синтез оксида меди (I) на медной пластине

3.1.1.1. Гидротермальная обработка меди

Процесс окисления медной пластины в растворах гидроксида натрия при нормальных условиях описан в работе [195]. В результате обработки меди в щелочных растворах наблюдается потемнение металла с образованием на поверхности оксидного слоя, состоящего из смеси Cu_2O и CuO . Кроме смешанного состава наблюдается неравномерный рост слоя, состав и морфология которого зависит от концентрации щелочного раствора и времени обработки пластины. Варьирование таких параметров как давление, температура, продолжительность процесса и pH раствора позволяют получать хорошо закристаллизованный оксид меди (I) с требуемой морфологией. Гидротермальный синтез пленок Cu_2O на медной подложке основан на процессах окисления медной фольги или на протекании реакций сопропорционирования в условиях повышенной температуры и давления (см. п. 1.7.1.1). В данном разделе работы представлен методика синтеза Cu_2O гидротермальной обработкой медной фольги в водном растворе щелочи без внесения дополнительных окисляющих агентов, что было в дальнейшем обосновано отдельными экспериментами. Рост слоя оксида меди (I) на поверхности меди протекает в результате окислительно-восстановительных процессов с участием гидроксид-анионов и растворенного в системе кислорода.

На рисунке 3.2 представлены РЭМ микроизображения образцов, полученных гидротермальной обработкой меди в воде (а, б) и водных растворах NaOH с концентрацией от 0.05 до 2 моль/л (в-з).

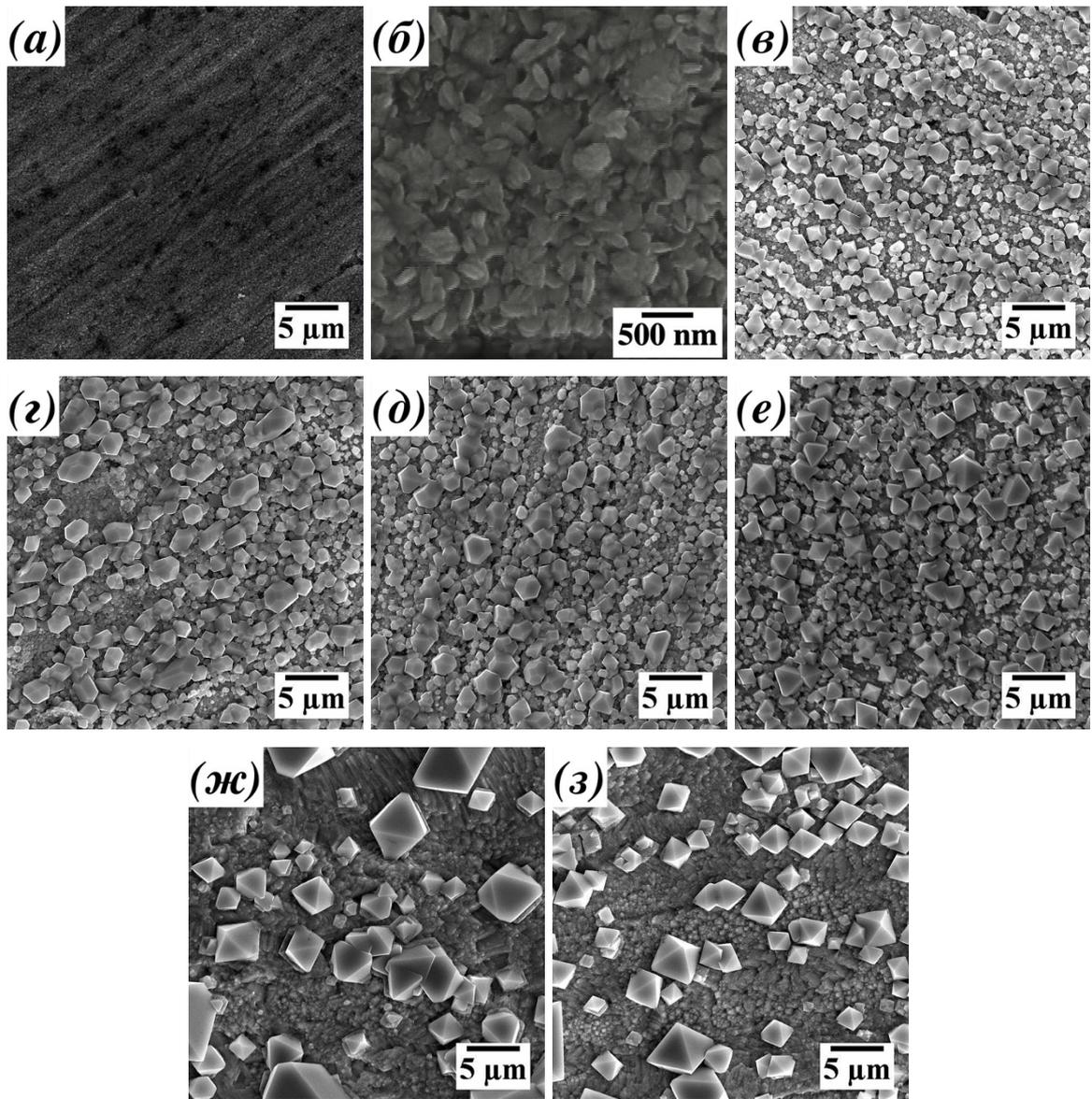


Рисунок 3.2. РЭМ-изображения поверхности образцов, полученных гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 часа в воде (а, б) и щелочи с концентрацией: (в) 0.05, (г) 0.1, (д) 0.3, (е) 0.5, (ж) 1, (з) 2 моль/л.

В результате гидротермальной обработки медной пластины поверхность подложки покрывает слой, состоящий из частиц, размер и форма которых изменяется с повышением концентрации щелочи (таблица 3.1). Гидротермальный синтез в воде приводит к росту частиц в форме пластин со средним размером ~ 300 нм. В результате гидротермальной обработки в водных растворах щелочи на подложке образуются более крупные частицы в форме полиэдров (при концентрациях до 0.5 моль/л) и в форме октаэдров (при концентрациях от 0.5 моль/л). С изменением концентрации также наблюдается изменение сплошности пленки: наиболее равномерное покрытие наблюдается при концентрации 0.3 моль/л. Средний размер частиц увеличивается с ростом концентрации щелочи от 1.6 (0.05 моль/л) до 5.5 мкм (2 моль/л) в

результате более интенсивного процесса рекристаллизации: растворение мелких зерен в жидкой фазе и дальнейший массоперенос растворенной части вещества в зону роста кристалла [196].

Таблица 3.1

Зависимость формы и размеров формирующихся частиц от концентрации щелочи при гидротермальной обработке меди

Концентрация щелочи, моль/л	Форма частиц	Размер частиц, мкм
0	пластины	0.30 ± 0.06
0.05	полиэдры	1.6 ± 0.3
0.1	полиэдры	2.0 ± 0.6
0.3	полиэдры	2.0 ± 0.4
0.5	октаэдры	2.1 ± 0.4
1	октаэдры	3.3 ± 1.7
2	октаэдры	5.5 ± 1.4

Дифрактограммы полученных образцов (рисунок 3.3) содержат рефлексы при $2\Theta = 29.5^\circ$, 36.4° , 42.3° , 61.4° , относящиеся к Cu_2O (ICDD №78-2076) и $2\Theta = 43.3^\circ$, 50.4° , 74.1° , относящиеся к меди (ICDD №89-2838). Параметр ячейки для Cu_2O мало зависит от условий синтеза и находится в диапазоне $4.264 - 4.270 \text{ \AA}$, что близко к литературному значению 4.270 \AA (п. 1.6.1).

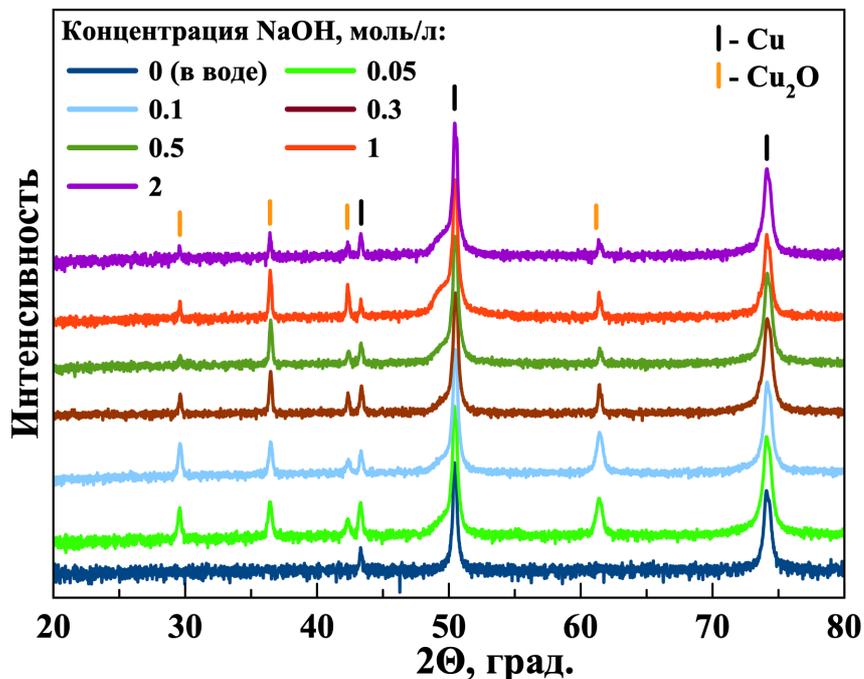


Рисунок 3.3. Рентгенограммы образцов, полученных гидротермальной обработкой меди в воде и водных растворах NaOH с различной концентрацией.

Спектр КР образца, полученного гидротермальной обработкой в воде (рисунок 3.4), содержит максимумы при 150, 218, 413 и 630 см^{-1} , относящиеся к фоновым модам Cu_2O (см. п. 1.6.3), а также низкоинтенсивный пик при 300 см^{-1} , отвечающий колебательной моде CuO [197]. Гидротермальный синтез в растворах щелочи, согласно данным КР, приводит к образованию пленки Cu_2O на поверхности, без примесного компонента CuO .

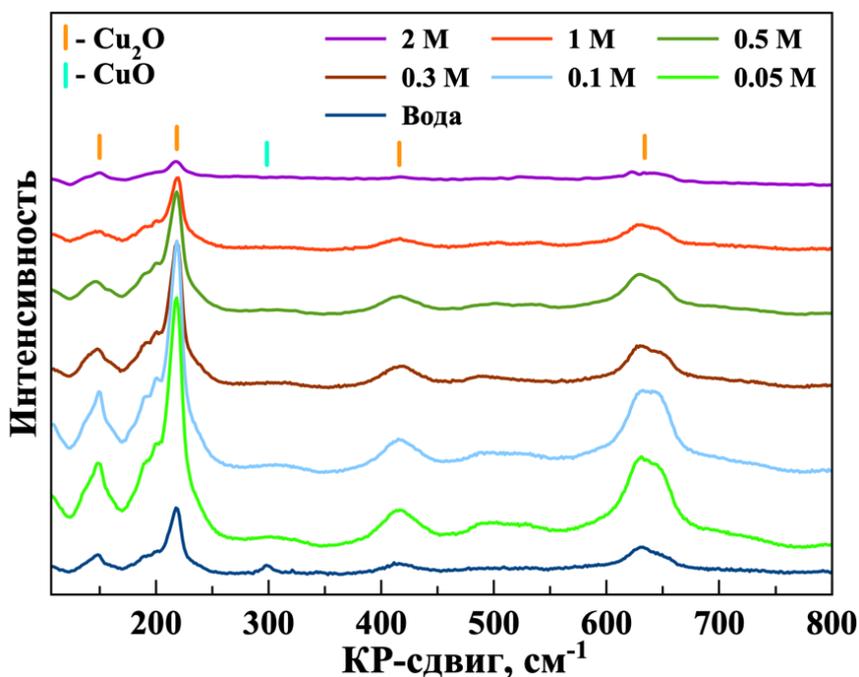


Рисунок 3.4. Спектры КР образцов, полученных гидротермальной обработкой меди в воде и водных растворах NaOH с различной концентрацией.

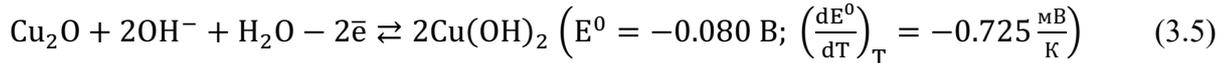
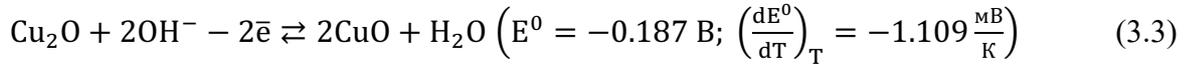
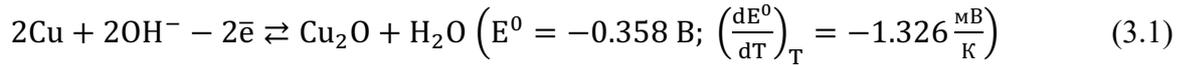
На основании данных РЭМ, РФА и КР-спектроскопии установлено, что оптимальная концентрация NaOH для гидротермального роста слоя Cu_2O составляет 0.3 моль/л. При данном содержании щелочи удается получить сплошной слой оксида меди (I) на поверхности медной пластины без примеси сторонних компонентов.

В процессе гидротермального синтеза оксида меди (I) на медной пластине можно выделить две основные стадии:

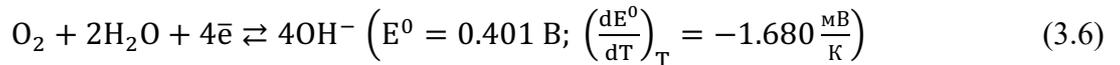
- 1) взаимодействие растворенного кислорода с медной пластиной и образование оксидного слоя на поверхности, толщина которого зависит от концентрации кислорода над слоем раствора;
- 2) растворение-осаждение оксида меди через образование в щелочной среде растворимых комплексов состава $\text{Cu}(\text{OH})_n^m$, как промежуточных соединений рекристаллизации оксидного слоя, и постепенное изменение его морфологии.

В процессе гидротермальной обработки медной пластины возможно протекание следующих окислительно-восстановительных реакций с образованием кристаллического продукта на поверхности металлической меди [198, 199].

Окисление:



Восстановление:



Возможность и степень самопроизвольного протекания каждого окислительно-восстановительного процесса при гидротермальном синтезе определяется соответствующими величинами энергии Гиббса ΔG :

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad (3.7)$$

где $\Delta E = E_{3.6} + E_{3.x} - \text{ЭДС}$ окислительно-восстановительного процесса, В; $E_{3.6}$ – потенциал полуреакции 3.6, $E_{3.x}$ – потенциал соответствующей полуреакции уравнений 3.1 – 3.5; n – количество электронов; F – постоянная Фарадея (96485 Дж/моль).

Так как в левой части уравнений 3.1 – 3.5 участвует одинаковое количество электронов и гидроксид ионов, уравнение Нернста для данных окислительно-восстановительных реакций будет иметь вид:

$$E_{3.x} = -E_{3.x}^0 - (T - 298) \cdot \left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^{3.x} + \frac{RT}{2F} \ln(\gamma_{\pm} \cdot [\text{OH}^-])^2 \quad (3.8)$$

где $E_{3.x}^0$ – стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, В; $\left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^{3.x}$ – изотермический температурный коэффициент, В/К; $\gamma_{\pm} = 0.605$ – коэффициент активности NaOH при 453 К и концентрации 0.3 моль/л [200]; $[\text{OH}^-] = 0.3$ моль/л – концентрация NaOH; R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль·К)); T – температура синтеза (453 К).

Уравнение Нернста для полуреакции 3.6:

$$E_{3.6} = E_{3.6}^0 + (T - 298) \cdot \left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^{3.6} - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{(\gamma_{\pm} \cdot [\text{OH}^-])^4}{[\text{O}_2]} \right) \quad (3.9)$$

где $[\text{O}_2]$ – концентрация растворенного кислорода в системе, моль/л.

Концентрация растворенного кислорода в щелочи зависит от парциального давления кислорода в ячейке, температуры, концентрации электролита и рассчитывается согласно уравнению [201, 202]:

$$[\text{O}_2] = P_{\text{O}_2} \cdot (1 + 0.102 \cdot [\text{OH}^-]^{4.309})^{-0.3} \cdot K \quad (3.10)$$

где $K = \exp \left\{ \frac{0.046 \cdot T^2 + 203.35 \cdot T \cdot \ln \left(\frac{T}{298} \right) - (299.378 \cdot 0.092 \cdot T) \cdot (T - 298) - 20591}{8.3144 \cdot T} \right\}$; $P_{\text{O}_2} = 0.322$ атм – парциальное давление кислорода при 453°K [201].

В соответствии с уравнениями 3.8 и 3.9 ЭДС (ΔE) соответствующих окислительно-восстановительных реакций определяется уравнением:

$$\Delta E = E_{\text{восст}} + E_{\text{ок}} = E_{\text{восст}}^0 - E_{\text{ок}}^0 + (T - 298) \cdot \left(\left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^{\text{восст}} - \left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^{\text{ок}} \right) + \frac{RT}{4F} \ln([\text{O}_2]) \quad (3.11)$$

где $E_{\text{восст}}$ и $E_{\text{ок}}$ – соответствующие потенциалы полуреакций восстановления и окисления.

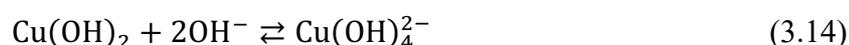
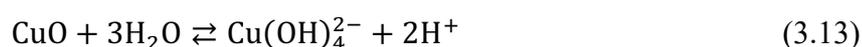
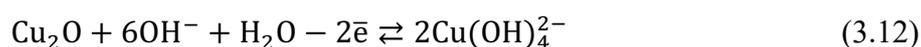
Значения доверительных интервалов для ЭДС и энергии Гиббса соответствующих реакций были определены путем регрессионного анализа линейной зависимости ЭДС от температуры [203, 204] и на основании уравнения 3.7:

Рассчитанные значения параметров ΔE и ΔG согласно уравнениям 3.11 и 3.7 для протекающих в системе реакций представлены в таблице 3.2.

Значения ΔE и ΔG реакций, протекающих в процессе гидротермальной обработки медной пластины при 453°K в 0.3 М NaOH.

Уравнение реакции	ΔE , В	ΔG , кДж/моль
$4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}$	0.527±0.008	-101±2
$2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CuO}$	0.420±0.008	-81±2
$2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{CuO}$	0.322±0.008	-62±2
$2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	0.356±0.008	-68±2
$4\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Cu}(\text{OH})_2$	0.156±0.008	-30±2
$\text{Cu} + \text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$	0.205±0.005	-39±1
$\text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0.371±0.005	-72±1

Согласно данным, представленным в таблице 3.2, протекание реакций с образованием Cu_2O , CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на поверхности меди является термодинамически выгодным. В соответствии со значениями энергии Гиббса, в качестве преимущественного продукта в данной системе образуется Cu_2O , что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 3.3) и спектроскопии КР (рисунок 3.4). В то же время отсутствие оксида и гидроксида меди (II), на поверхности Cu_2O в соответствии с уравнениями 3.3 и 3.5, можно объяснить их растворением с образованием тетрагидроксокупрат-комплексов (уравнения 3.13 и 3.14) и, затем, рекристаллизации в соответствии с уравнением обратным 3.12 [205 – 207]:



Отсутствие побочных продуктов CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образование которых протекает в соответствии с реакциями 3.2 и 3.4 на медной подложке, связано с процессами сопропорционирования, в результате которых итоговым продуктом является Cu_2O . Такой подход позволяет термодинамически обосновать образование целевой фазы закиси меди, а также объяснить роль концентрации щелочи и растворенного кислорода в ходе гидротермальной обработки пластины меди.

В то же время, кинетические (диффузионные) процессы роста пленки оксида меди (I) могут быть объяснены в рамках механизма Кабрера-Мотта поскольку процесс протекает при относительно низкой температуре синтеза [208]. Основой данного механизма является процесс независимого переноса заряженных частиц в первичной оксидной пленке, образовавшейся в

результате хемосорбции кислорода. Согласно данному механизму на первой стадии происходит сорбция кислорода на медной подложке в результате чего протекает окислительно-восстановительная реакция с образованием тонкого слоя оксида меди (I). Дальнейший процесс роста пленки связан с переносом электрона от металла через слой оксида к сорбированным молекулам кислорода и их восстановлением. Перенос электрона происходит вследствие термоионной эмиссии или туннельного эффекта (более вероятно). В результате на интерфейсе Cu/Cu₂O образуются катионы Cu⁺, а на поверхности анионы O²⁻, что создает сильное электрическое поле внутри оксида и способствует миграции ионов через пленку. В случае Cu₂O пленка обогащена катионными вакансиями, что приводит к преимущественной диффузии меди через слой оксида к его поверхности [209].

Данный механизм кинетически описывает рост тонкой шероховатой пленки Cu₂O, через которую возможно туннелирование электронов. Данный слой наблюдается на всех микроизображениях РЭМ (рисунок 3.2) в промежутках между крупными частицами. Параллельно с образованием оксидной фазы протекает процесс ее растворения на границе с электролитом и последующей рекристаллизацией. Процесс рекристаллизации приводит к росту на поверхности подложки крупных частиц. В результате между процессами роста исходной пленки и рекристаллизации устанавливается равновесие, которое приводит к образованию двухслойной однофазной пленки Cu₂O на поверхности меди (рисунок 3.5).

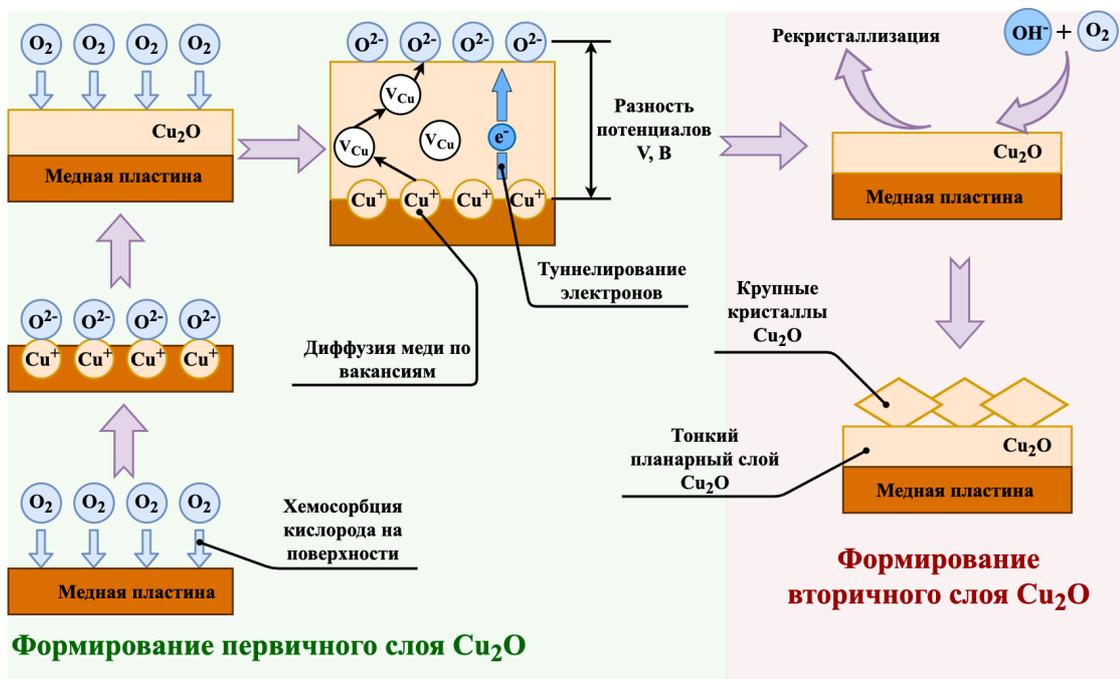


Рисунок 3.5. Схема роста слоя Cu₂O при гидротермальной обработке медной пластины в растворе NaOH.

Сплошность образующегося слоя Cu_2O нелинейно зависит от содержания щелочи в системе, увеличиваясь с ростом концентрации NaOH до 0.3 моль/л (рисунок 3.2 д). Дальнейшее повышение концентрации щелочи приводит к смещению равновесия реакции 3.14 в сторону растворимого комплекса $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ и рекристаллизации с образованием крупных, отдельно лежащих кристаллов (рисунок 3.2 ж, з).

Для подтверждения того, что кислород в системе выступает в качестве окисляющего агента проведены два параллельных синтеза в 0.3 М NaOH : первый раствор предварительно продували азотом, второй – кислородом в течение 15 минут. На рисунке 3.6 представлены изображения поверхностей образцов, полученных в обедненном и обогащенном кислородом растворах.

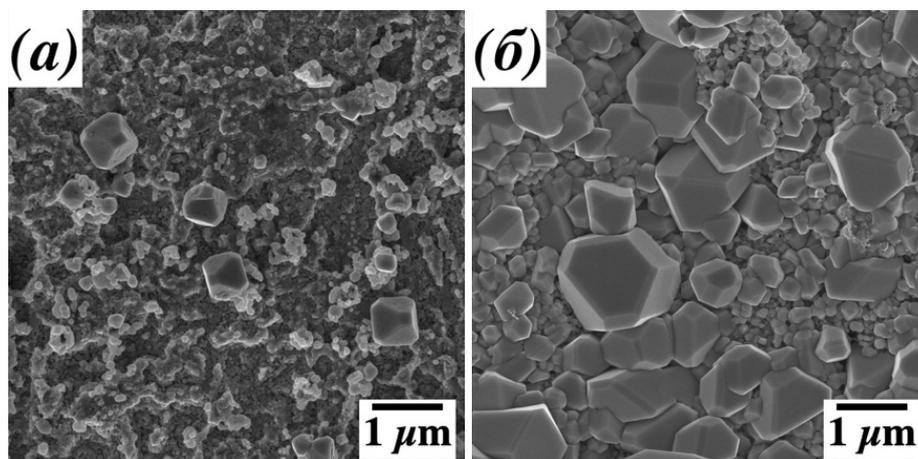


Рисунок 3.6. РЭМ-изображения образцов, полученных гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 часа в 0.3 М растворах NaOH : (а) продутый током азота, (б) продутый током кислорода.

При минимальном содержании кислорода в системе (рисунок 3.6 а) на поверхности подложки образуется слой, содержащий небольшое количество частиц Cu_2O . В случае образца, полученного в обогащенных кислородом условиях, подложка покрыта сплошным слоем, состоящим из крупных кристаллов.

Данные РФА образцов, полученных при различном содержании кислорода в системе (рисунок 3.7), согласуются с микроизображениями РЭМ. Рентгенограмма образца, полученного в растворе, продутом азотом, содержит максимумы, относящиеся к меди и низкоинтенсивный рефлекс при $2\Theta = 36.4^\circ$ фазы Cu_2O . Рентгенограмма второго образца содержит четыре интенсивных максимума, относящиеся к Cu_2O .

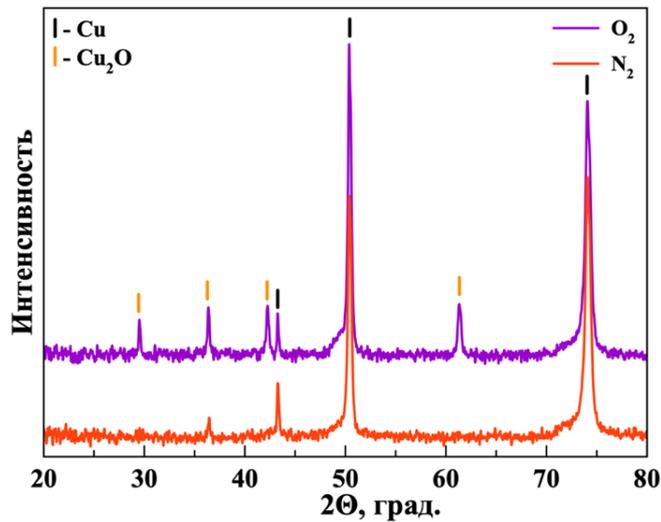


Рисунок 3.7. Данные РФА образцов, полученных гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 часа в 0.3 М растворах NaOH: продутый ток азота, продутый ток кислорода.

Из проведенных исследований следует, что лучшим выбором для исследования оптических свойств и измерения фотокаталитической активности будет образец, полученный гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 часа в 0.3 М растворе NaOH. При данных условиях синтеза удалось получить однофазный сплошной слой Cu₂O на поверхности медной подложки.

3.1.1.2. Оптические и фотокаталитические свойства оксида меди (I) на медной пластине, полученного гидротермальным методом.

Согласно спектру отражения образца, полученного гидротермальным методом (рисунок 3.8 а), резкое увеличение поглощения падающего света начинается при $\lambda < 640$ нм и достигает максимального значения при 500 нм. Согласно графику зависимости функции Кубелки-Мунка от энергии фотонов, ШЗЗ образца равна 2.0 эВ, что соответствует длине волны 620 нм (рисунок 3.8 б).

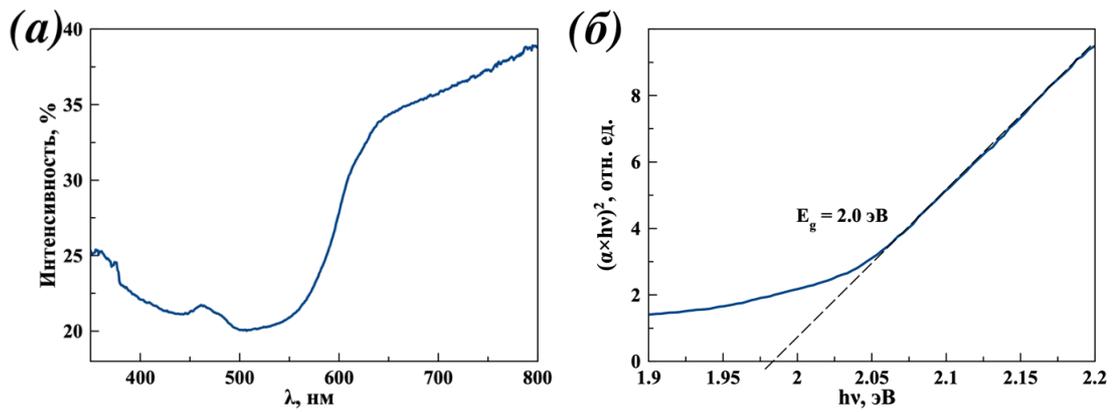


Рисунок 3.8. Спектр диффузного отражения (а) и график зависимости функции Кубелки-Мунка от энергии фотона (б) образца, полученного гидротермальным методом.

Результаты измерения зависимости j и η_{light} от потенциала для образца, полученного гидротермальным методом, представлены на рисунке 3.9.

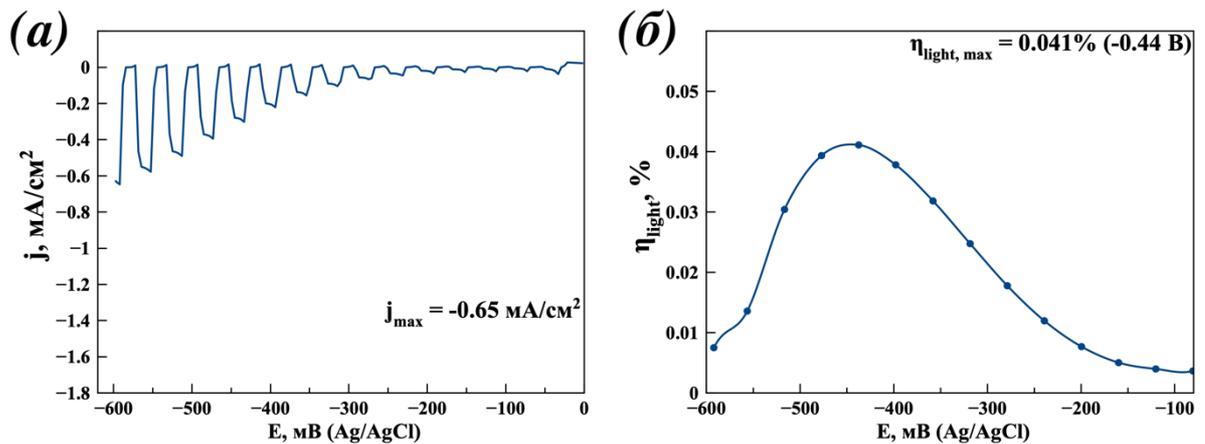


Рисунок 3.9. Зависимости плотности фототока (а) и эффективности конверсии световой энергии (б) от приложенного потенциала для образца, полученного гидротермальным методом.

Согласно полученным данным (рисунок 3.9), образец, полученный методом гидротермальной обработки медной фольги, демонстрирует фотокаталитическую активность в процессе разложения воды на всем диапазоне приложенного потенциала. Плотность фототока образца при потенциале -0.6 В (Ag/AgCl) достигает $-0.65 \pm \text{ мА/см}^2$ (рисунок 3.9 а). Максимальная эффективность конверсии световой энергии (рисунок 3.9 б) полученного образца составляет 0.041% при потенциале -0.44 В .

3.1.2. Стержни Cu_2O на медной пластине, полученные химическим окислением меди с термическим восстановлением

Получение материалов в форме 1D-структур (нанотрубки, наностержни, нановолокна и т.д.) является распространенным методом повышения эффективности работы фотокатализаторов в процессе разложения воды. Улучшение характеристик материалов с развитой поверхностью по сравнению с планарными слоями связано, в первую очередь, с увеличением соотношения площади поверхности к его объему и обуславливает:

- 1) увеличение числа активных центров, на которых протекают окислительно-восстановительные процессы;
- 2) повышение эффективности поглощения падающего излучения;
- 3) релаксация напряжений на боковых стенках и рост высококристаллических структур, что обеспечивает эффективный транспорт зарядов в полупроводнике [210].

Синтез наностержней Cu_2O , в большинстве работ, проводят путем роста наностержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на поверхности медной подложки и дальнейшим термическим восстановлением (отжигом) в инертной атмосфере или вакууме. Разница между представленными методами заключается в подходе к синтезу стержней гидроксида меди (II) [122, 124, 127]. В данном разделе работы представлен метод синтеза деформированных (коралловидных) наностержней оксида меди (I) на поверхности медной фольги путем роста наностержней гидроксида меди (II) в щелочном растворе персульфата аммония и последующим отжигом в атмосфере азота при различной температуре. Описаны механизм роста стержней и их переход $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ в процессе отжига, исследованы оптические и фотокаталитические свойства полученных образцов «Cu/наностержни- Cu_2O ».

3.1.2.1. Химическое окисление меди

Согласно данным РЭМ, в результате окисления меди в щелочном растворе персульфата аммония происходит образование стержневидных структур на поверхности подложки (рисунок 3.10 а).

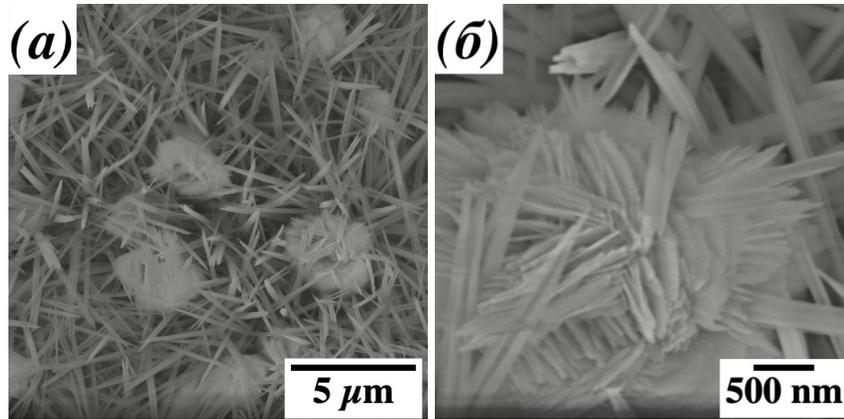


Рисунок 3.10. РЭМ-изображение образца, полученного окислением меди в щелочном растворе персульфата аммония в течение 30 минут: (а) общий вид, (б) образующиеся агломераты.

Образующиеся стержни достигают средней длины 9.1 ± 0.9 мкм, с диаметром 0.3 ± 0.1 мкм. В процессе химического окисления кроме роста стержней также отмечено образование агломератов (рисунок 3.10 б). Размер данных агломератов составляет 2.6 ± 0.7 мкм. Синтез наностержней гидроксида меди (II), согласно данной методике, описан в работах [122 – 125]. Образование агломератов различия в длине и диаметре стержней связано с отличными от используемых в данных работах условиями синтеза (состав раствора, температура и время обработки).

На рисунке 3.11 представлены данные РФА и КР-спектроскопии образца, полученного химическим окислением меди:

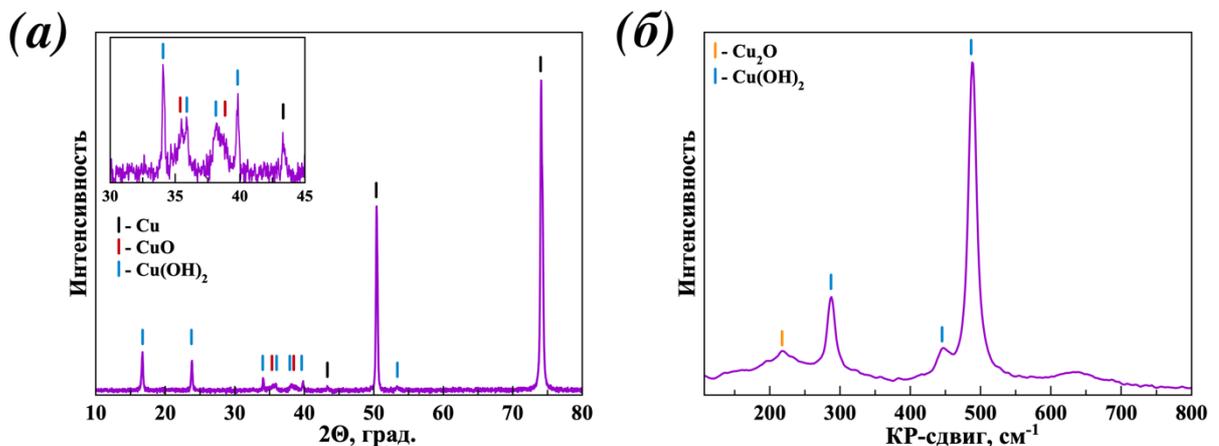
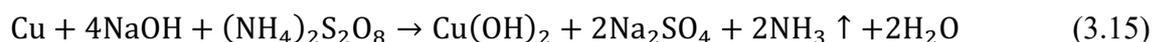


Рисунок 3.11. Рентгенограмма (а) и спектр КР (б) образца, полученного окислением меди в щелочном растворе персульфата аммония в течение 30 минут.

Рентгенограмма полученного образца (рисунок 3.11 а) содержит максимумы, соответствующие $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (ICDD №72-140), относящиеся к образующимся стержням и рефлексы, соответствующие меди, относящиеся к материалу подложки. Уширение рефлексов при $2\theta \approx 35.6^\circ$ и 38.5° связано с наложением линий, относящихся к $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (стержни) и CuO (агломераты) (ICDD №89-5895) [123, 124]. Появление агломератов параллельно с ростом стержней отмечено в работах [123] и [124]. Образование агломератов связано прекращением роста стержней, в результате разрыва межплоскостных водородных связей в процессе окисления, и последующей дегидратацией гидроксида меди (II) [124]. КР-спектр образца (рисунок 3.11 б) содержит максимумы отвечающие колебательным модам $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при 286, 448, 487 cm^{-1} [197, 211], а также максимум при 218 cm^{-1} с низкой интенсивностью, отвечающий колебательной моде примесной фазы Cu_2O .

Образование фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$, согласно работам [122, 212], происходит в результате окисления медной пластины персульфатом аммония в щелочной среде согласно уравнению:



Механизм роста стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ протекает в несколько стадий и представлен на рисунке 3.12 [213, 214].

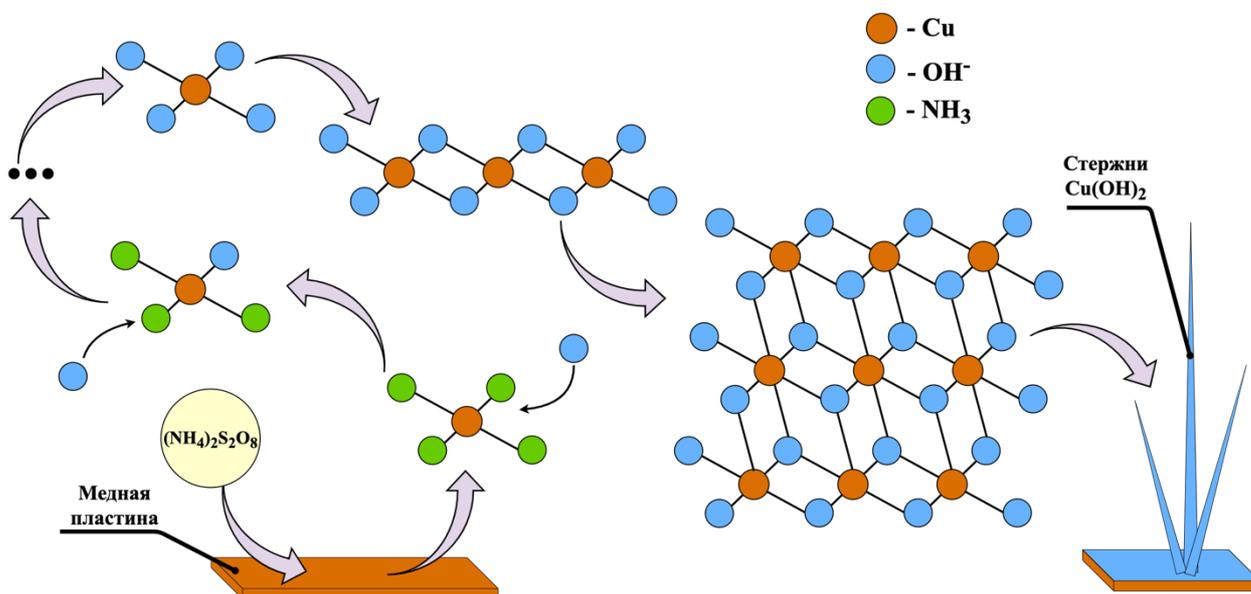
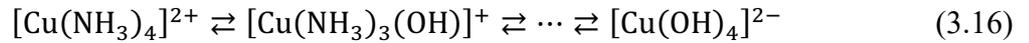


Рисунок 3.12. Механизм роста стержней в результате окисления меди в щелочном растворе персульфата аммония.

В соответствии с литературными данными [213, 215, 216] рост стержней начинается с окисления медной подложки персульфатом аммония и образования катионного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Возникновение зародышей происходит в областях с высокой концентрацией

аминокомплексов и протекает через замену лигандов NH_3 на OH^- с образованием плоско-квадратных тетрагидроксокупрат анионов:



Далее, согласно работе [215], рост стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ происходит в результате объединения $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ионов через координацию анионов OH^- с d_{z^2} орбиталями Cu^{2+} , образуя двумерную структуру. Затем 2D-слои объединяются с помощью водородных связей с образованием монокристаллического стержня $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ выполняют транспортную функцию, доставляя катионы Cu^{2+} к граням роста стержня $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Образующиеся в процессе синтеза молекулы NH_3 могут сорбироваться на боковых поверхностях, снижая скорость роста в других направлениях.

3.1.2.2. Термическое восстановление образцов, полученных химическим окислением меди

Отжиг образцов, полученных химическим окислением приводит к изменению морфологии и размеров исходных стержней (рисунок 3.13)

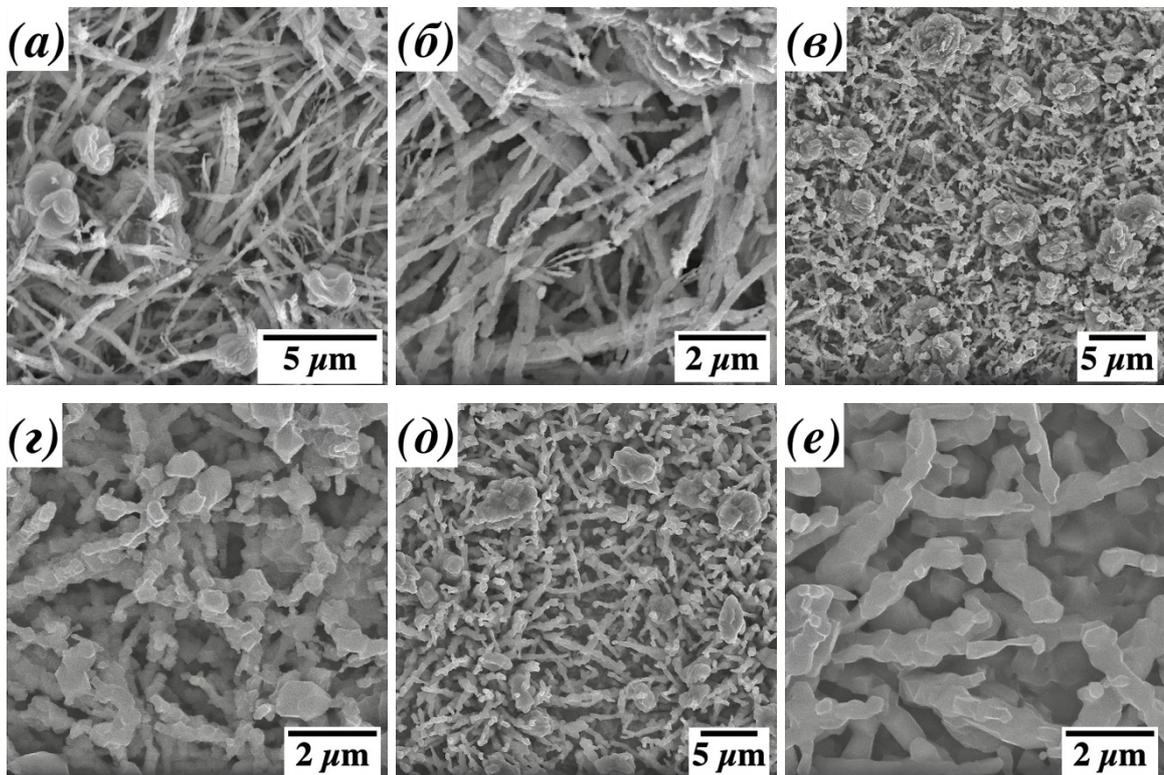


Рисунок 3.13. РЭМ-изображения образцов, полученных химическим окислением меди с отжигом в инертной атмосфере при температурах: 400 (а, б), 500 (в, г), 600°C (д, е).

В результате термического восстановления исходных стержней при температуре 400°C (рисунок 3.13 *а, б*) наблюдается их искривление и сегментирование с сохранением длины и небольшим увеличением диаметра (таблица 3.3). Отжиг при 500 и 600 °С приводит к деформации стержней с образованием «коралловидных» поликристаллических структур (рисунок 3.13 *в-е*). С ростом температуры отжига наблюдается уменьшение средней длины стержней и увеличение их диаметра. В результате термического восстановления образцов также отмечено увеличение размеров агрегатов с 2.6 до 3.6 – 3.8 мкм.

Таблица 3.3.

Размеры и состав структур, полученных химическим окислением медной фольги с отжигом в инертной атмосфере

Температура отжига, °С	Средняя длина стержней, мкм	Средний диаметр стержней, мкм	Средний размер агрегатов, мкм	Состав
400	9.0±1.6	0.4±0.1	3.8±1.5	Cu ₂ O – основной компонент CuO – примесный компонент
500	6.3±1.4	0.5±0.1	3.6±0.9	Cu ₂ O
600	6.2±1.4	0.6±0.1	3.6±1.0	Cu ₂ O

Согласно данным РФА, отжиг в инертной атмосфере образца, полученного химическим окислением, при 400°C приводит к исчезновению на рентгенограмме максимумов, соответствующих Cu(OH)₂. Рентгенограмма образца содержит рефлексы, относящиеся к Cu₂O и рефлексы с малой интенсивностью, относящиеся к примесной фазе CuO (рисунок 3.14 *а*).

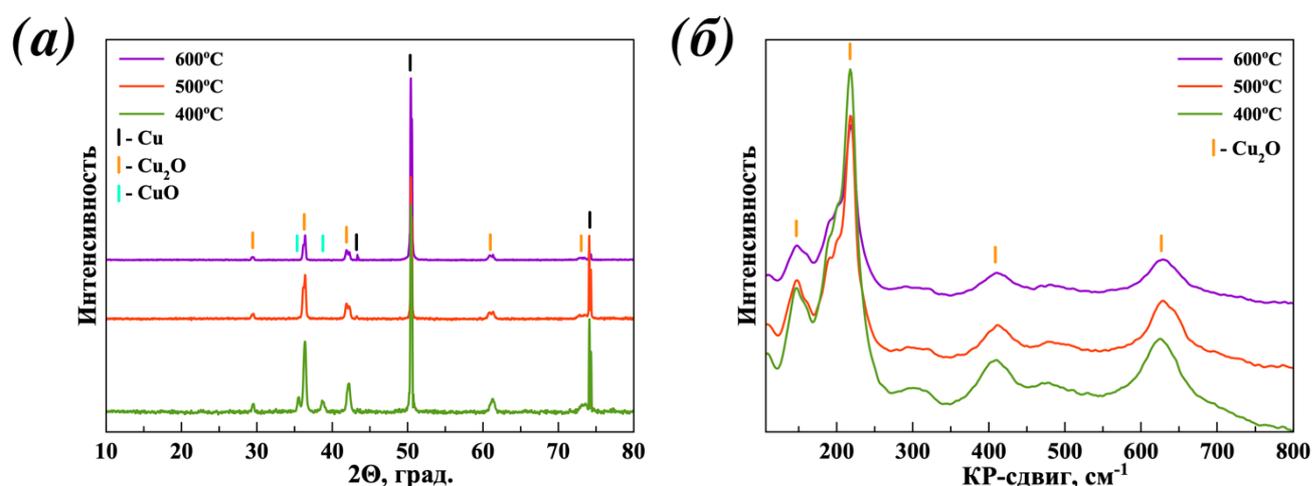


Рисунок 3.14. Рентгенограммы (*а*) и спектры КР (*б*) образцов, полученных окислением меди в щелочном растворе персульфата аммония с последующим термическим восстановлением при различных температурах.

При термическом восстановлении выше 500°C рентгенограммы образцов содержат рефлексы, относящиеся к Cu_2O , интенсивность которых уменьшается с ростом температуры в результате процесса деоксидирования при отжиге в атмосфере азота [122]. Раздвоение максимумов, относящихся к Cu_2O связано с присутствием двух фаз оксида меди, различающиеся постоянной решеткой. Для полученных образцов величины параметров ячейки практически не меняется в зависимости от температуры отжига и разброс параметров составляет 4.298 – 4.301 и 4.271 – 4.273 Å. Авторы работы [123] предполагают, что возникновение двухфазной системы связано с процессами диффузии катионов меди из подложки в оксидный слой при отжиге образцов и обусловлено градиентом концентрации вакансий меди между интерфейсом $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (низкая концентрация) и поверхностью стержней (высокая концентрация). В результате заполнения катионами меди части вакансий, в структуре стержня Cu_2O образуются области с низким и высоким содержанием вакансий меди, что, в итоге, наблюдается на полученных рентгенограммах. Другой причиной раздвоения максимумов может быть связано с двумя типами морфологий Cu_2O (стержни и агломераты), различающихся постоянной решетки. Данное предположение подтверждается отсутствием явного раздвоения рефлексов у образцов без агломератов, полученных анодным окислением (следующий раздел). Спектры КР восстановленных образцов, полученных при температуре 400 – 600°C, содержат пики 150, 218, 409 и 627 cm^{-1} , соответствующие колебательным модам Cu_2O без примеси CuO (рисунок 3.14 б).

При термическом восстановлении образцов, полученных химическим окислением меди, согласно работам [122, 123], протекают процессы дегидратации (уравнение 3.17) и деоксидирования (уравнение 3.18) исходных монокристаллических стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием поликристаллических деформированных стержней Cu_2O .



Согласно полученным данным, химическое окисление медной пластины с последующим отжигом в инертной атмосфере (N_2) при 500°C позволяет получить массив «коралловидных» стержней Cu_2O без примесей сторонних компонентов. Образцы, полученные при данных условиях, использовали для исследования оптических свойств и фотокаталитической активности в процессе разложения воды.

3.1.2.3. Оптические и фотокаталитические свойства стержней Cu_2O на медной пластине, полученных химическим окислением меди с термическим восстановлением

Спектр диффузного отражения образца, полученного химическим окислением с термическим восстановлением при 500°C , представлен на рисунке 3.15 а.

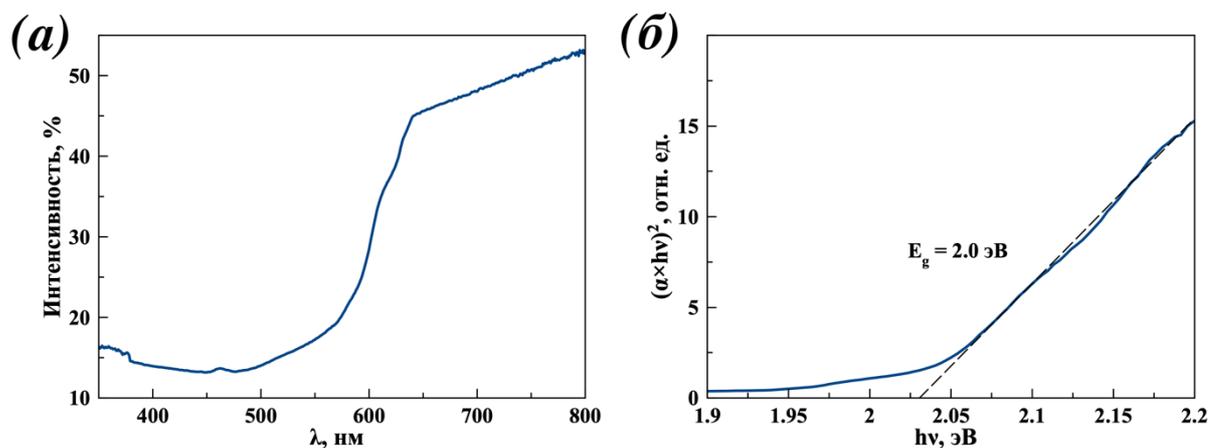


Рисунок 3.15. Спектр диффузного отражения (а) и график зависимости функции Кубелки-Мунка от энергии фотона (б) образцов, полученного химическим окислением меди с термическим восстановлением.

На спектре диффузного отражения полученного образца резкое увеличение поглощения света начинается при $\lambda < 640$ нм. Менее 570 нм изменение поглощения становится более пологим. Ниже 480 нм оптическое поглощение образца максимально и практически не меняется с уменьшением длины волны падающего света. ШЗЗ стержней Cu_2O , рассчитанная путем аппроксимации прямолинейного участка функции Кубелки-Мунка от энергии, равна 2.0 эВ, что соответствует длине волны 620 нм (рисунок 3.15 б).

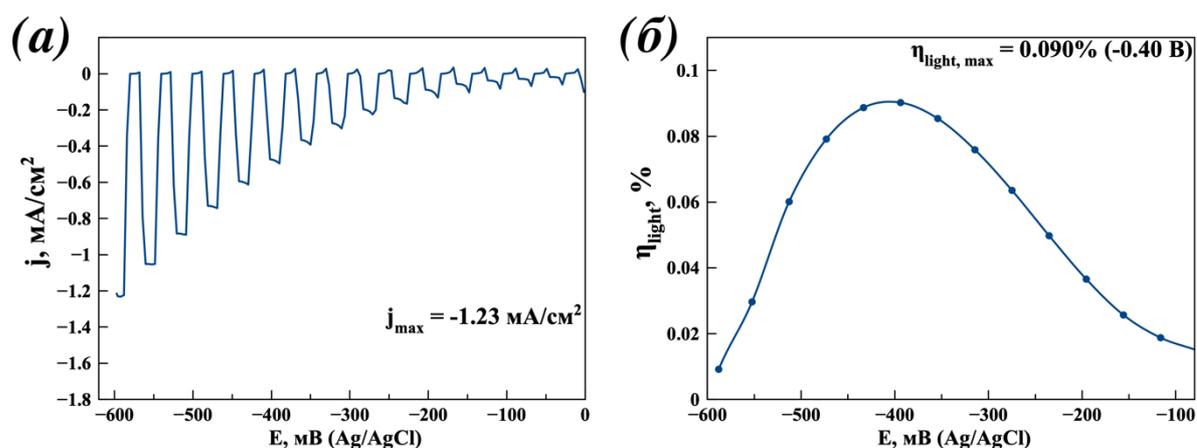


Рисунок 3.16. Зависимости плотности фототока (а) и эффективности конверсии световой энергии (б) от приложенного потенциала для образца, полученного химическим окислением с термическим восстановлением.

Результаты измерения фотокаталитической активности полученного образца представлены на рисунке 3.16. Максимальная плотность фототока образца достигает -1.23 mA/cm^2 при потенциале -0.6 V (Ag/AgCl) . Эффективность конверсии световой энергии (рисунок 3.16 б) полученного образца достигает величины 0.090% при потенциале -0.4 V .

3.1.3. Стержни Cu_2O на медной пластине, полученные анодным окислением меди с термическим восстановлением

Альтернативным методом получения стержней Cu_2O является анодное окисление медной фольги с последующим термическим восстановлением в инертной атмосфере. Данный метод, аналогично химическому окислению, проводят в две стадии:

- 1) рост стержней Cu(OH)_2 на поверхности медной подложки;
- 2) отжиг стержней Cu(OH)_2 в инертной атмосфере с образованием массива деформированных (коралловидных) стержней Cu_2O на поверхности меди.

Отличие данного подхода от рассмотренного в п. 3.1.2 заключается в синтезе стержней гидроксида меди (II) путем анодного окисления медной пластины в гальваностатическом режиме в щелочном растворе. Контролирование в процессе синтеза величины тока, времени обработки и перемешивания в системе позволяет варьировать состав и структуру гидроксидного слоя на поверхности медной фольги. Важным преимуществом анодного окисления по сравнению с химическим окислением медной пластины является формирование массива стержней Cu(OH)_2 на поверхности меди без образования агломератов.

3.1.3.1. Анодное окисление меди

Согласно данным растровой электронной микроскопии при анодном окислении меди на поверхности подложки формируется слой продукта, морфология которого зависит от плотности тока (j_a) и перемешивания электролита (рисунок 3.17).

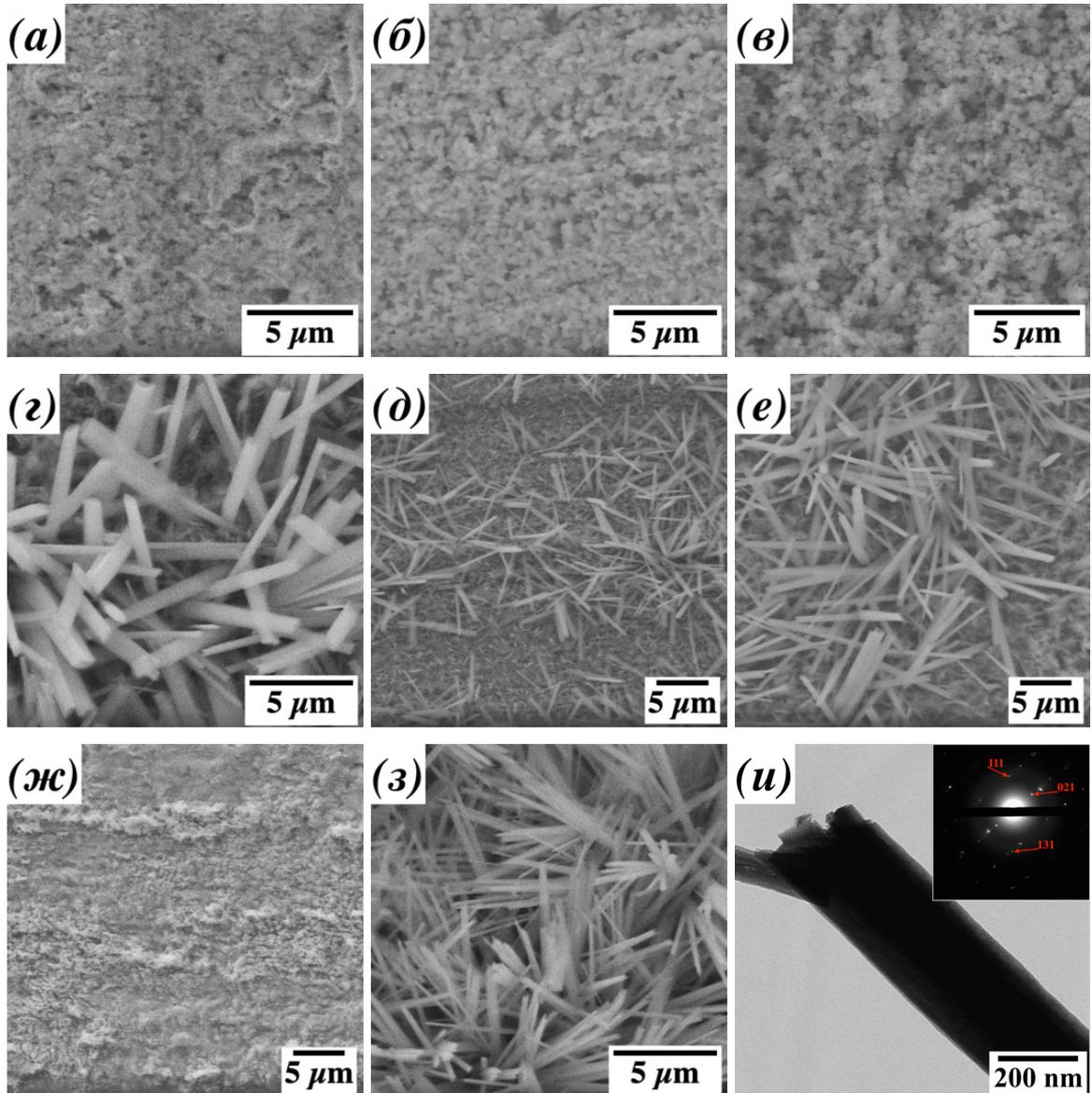


Рисунок 3.17. РЭМ-изображения образцов, полученных анодным окислением меди при перемешивании в течение 30 минут при j_a : (а) 1.5 мА/см², (б) 3 мА/см², (в) 5 мА/см², (з) 7 мА/см² и без перемешивания при j_a : (д) 1.5 мА/см² (30 мин), (е) 3 мА/см² (30 мин), (ж) 5 мА/см² (30 мин), (з) 5 мА/см² (6 мин); (и) ПЭМ-изображение и изображение электронной дифракции выбранной области (вставка) стержня.

В процессе синтеза с перемешиванием электролита при $j_a = 1.5$ мА/см² в течение 30 минут поверхность меди покрывает сплошная пленка (рисунок 3.17 а). С увеличением j_a образующаяся пленка становится более шероховатой (3 – 5 мА/см²) (рисунок 3.17 б-в) и при 7 мА/см²

образуются структуры в виде стержней длиной 6.4 ± 1.4 мкм и диаметром 0.8 ± 0.3 мкм (рисунок 3.17 з).

Без перемешивания электролита рост стержней на поверхности меди происходит при $j_a \geq 1.5$ мА/см² (30 мин) (рисунок 3.17 д). Таким образом, перемешивание электролита в процессе анодного окисления меди препятствует образованию гидроксидного слоя, так как не достигается необходимое пересыщение раствора катионами меди вблизи поверхности электрода [217]. В результате перемешивания электролита на поверхности подложки протекает образование сплошной шероховатой пленки. С ростом величины j_a количество стержней на единицу поверхности подложки возрастает (рисунок 3.17 е) и при достижении $j_a = 5$ мА/см² (30 мин) происходит отрыв слоя стержней с поверхности меди (рисунок 3.17 ж). Уменьшение времени синтеза до 6 минут ($j_a = 5$ мА/см²) препятствует отрыву стержней (рисунок 3.17 з). Согласно данным РЭМ, ПЭМ и дифракции электронов (рисунок 3.17 и), в результате анодного окисления при $j_a = 5$ мА/см² в течение 6 минут на поверхности меди образуются монокристаллические стержни длиной 9.3 ± 1.4 мкм и диаметром 0.5 ± 0.1 мкм.

Данные РФА образцов, полученных анодным окислением меди, представлены на рисунке 3.18.

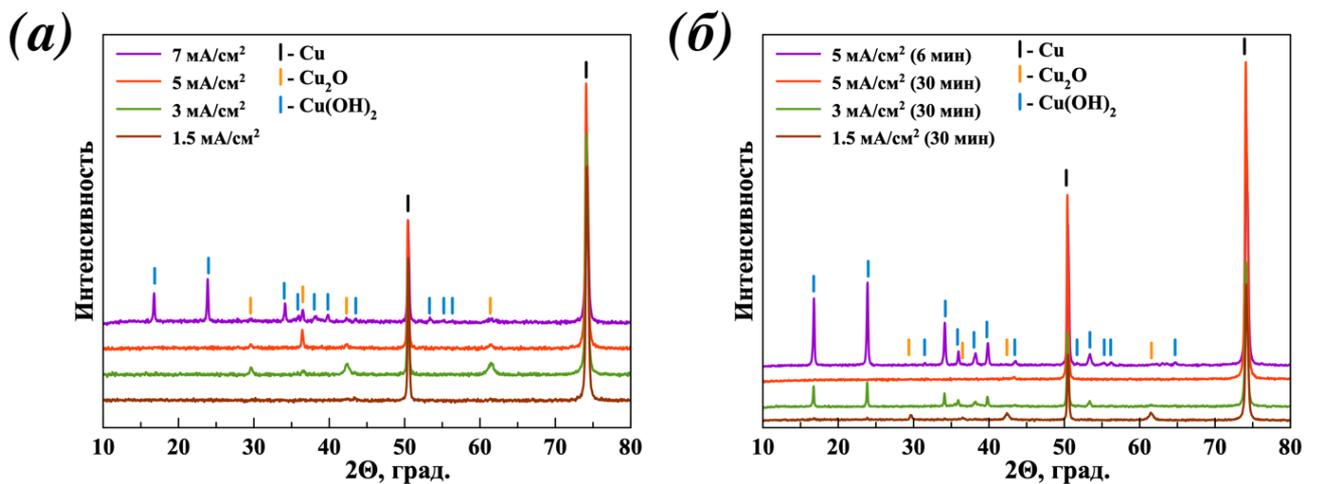


Рисунок 3.18. Рентгенограммы образцов, полученных анодным окислением меди при различных плотностях тока при перемешивании (а) и без перемешивания электролита (б).

На рентгенограммах образцов, полученных анодным окислением меди при $j_a = 1.5 - 5$ мА/см² при перемешивании электролита (рисунок 3.18 а) содержатся максимумы, соответствующие кубической фазе Cu_2O относящиеся к пленке, и максимумы, соответствующие меди. При увеличении j_a до 7 мА/см² на рентгенограмме образца происходит увеличение интенсивности рефлексов Cu_2O , а также появляются максимумы, соответствующие орторомбической фазе $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образующихся стержней (рисунок 3.17 з).

Рентгенограмма образца, полученного анодным окислением при $j_a = 1.5 \text{ mA/cm}^2$ без перемешивания электролита в течение 30 минут (рисунок 3.18 б), содержит рефлексы Cu_2O и максимумы с низкой интенсивностью, относящиеся к $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Низкая интенсивность рефлексов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в составе образца коррелирует с микроизображениями РЭМ (рисунок 3.17 д), на которых можно отметить малое количество образовавшихся стержневидных структур. Повышение j_a до 3 mA/cm^2 приводит к исчезновению максимумов на рентгенограмме относящихся к Cu_2O и увеличению интенсивности рефлексов $\text{Cu}(\text{OH})_2$, что также коррелирует с данными РЭМ (рисунок 3.17 е). Синтез при $j_a = 5 \text{ mA/cm}^2$ в течение 30 минут приводит к отрыву слоя $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с подложки, и поверхность покрывает рентгеноаморфный слой (рисунки 3.17 ж и 3.18 б). Уменьшение времени синтеза до 6 минут при $j_a = 5 \text{ mA/cm}^2$ позволяет сохранить гидроксидный слой на поверхности меди.

Для подтверждения данных рентгенофазового анализа и контроля неопределяемых с помощью РФА примесей использовали метод КР-спектроскопии (рисунок 3.19).

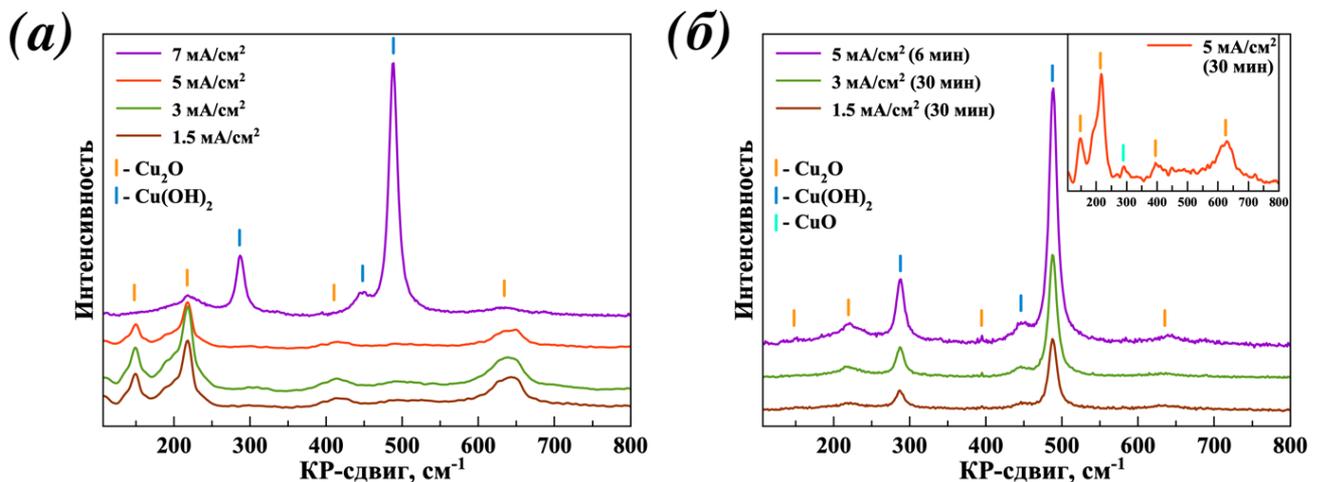


Рисунок 3.19. Спектры КР образцов, полученных анодным окислением меди при различных плотностях тока: (а) при перемешивании, (б) без перемешивания электролита (вставка – КР-спектр образца после отрыва пленки).

КР-спектры образцов, полученные анодным окислением меди при перемешивании электролита при $j_a = 1.5 - 5 \text{ mA/cm}^2$ содержат пики, соответствующие колебательным модам Cu_2O (рисунок 3.19 а). При увеличении j_a до 7 mA/cm^2 на спектре появляются максимумы при $286, 445$ и 488 cm^{-1} , соответствующие $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

КР-спектры образцов, полученных анодным окислением без перемешивания при $j_a = 1.5 - 3 \text{ mA/cm}^2$ (30 мин) и $j_a = 5 \text{ mA/cm}^2$ (6 мин) содержат максимумы $286, 445$ и 488 cm^{-1} , соответствующие $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и пики $150, 218, 400$ и 630 cm^{-1} относящийся к Cu_2O (рисунок 3.19 б). При отрыве гидроксидной пленки с поверхности меди, согласно данным КР-спектроскопии, образующийся рентгеноаморфный слой состоит из смеси фаз CuO (пик при 292 cm^{-1}) и Cu_2O с

большим содержанием второго компонента (вставка рисунок 3.19 б). Результаты синтеза и исследования образцов, полученных анодным окислением представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Условия синтеза и физико-химические свойства образцов, полученных анодным окислением меди в 3М NaOH

Условия синтеза			Морфология, средний размер частиц, мкм	Фазовый состав
Плотность тока, mA/cm^2	Время синтеза, мин	Перемешивание		
1.5	30	С перемешиванием	пленка	Cu_2O
3	30		пленка	Cu_2O
5	30		пленка	Cu_2O
7	30		стержни длина 6.4 ± 1.4 диаметр 0.8 ± 0.3	Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$
1.5	30	Без перемешивания	стержни длина 4.3 ± 0.9 диаметр 0.5 ± 0.1	Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$
3	30		стержни длина 9.2 ± 1.6 диаметр 0.6 ± 0.2	Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$
5	30		пленка	Cu_2O – основной компонент CuO – примесный компонент
5	6		стержни длина 9.3 ± 1.4 диаметр 0.5 ± 0.1	Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Полученная зависимость морфологии образующегося слоя $\text{Cu}(\text{OH})_2$ от плотности тока в отсутствие перемешивания согласуется с данными, представленными в работах [129] и [130]. При увеличении j_a возрастает число образующихся стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на единицу поверхности подложки в результате повышения скорости зародышеобразования фазы гидроксида меди (II) [129]. В представленных работах также отмечено, что при $j_a < 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ образование стержней гидроксида меди (II) не происходит. В данных условиях поверхность меди покрывает пористая

пленка, состоящая из смеси оксидов, схожая полученной в текущей работе при $j_a = 1.5; 3; 5$ mA/cm^2 при перемешивании электролита (рисунок 3.17 а-в).

Согласно литературным данным [130, 183, 217], в процессе анодного окисления меди на первом этапе образуется слой Cu_2O через стадию распада неустойчивого гидроксида меди (I):



или путем окислительно-восстановительного взаимодействия с образованием Cu_2O :



Дальнейший процесс протекает через стадии растворения Cu_2O и меди с последующим образованием тетрагидроксокупрат анионов:

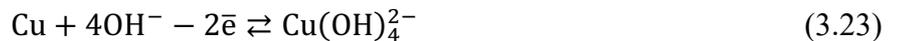


Схема роста стержней гидроксида меди (II) представлена на рисунке 3.20.

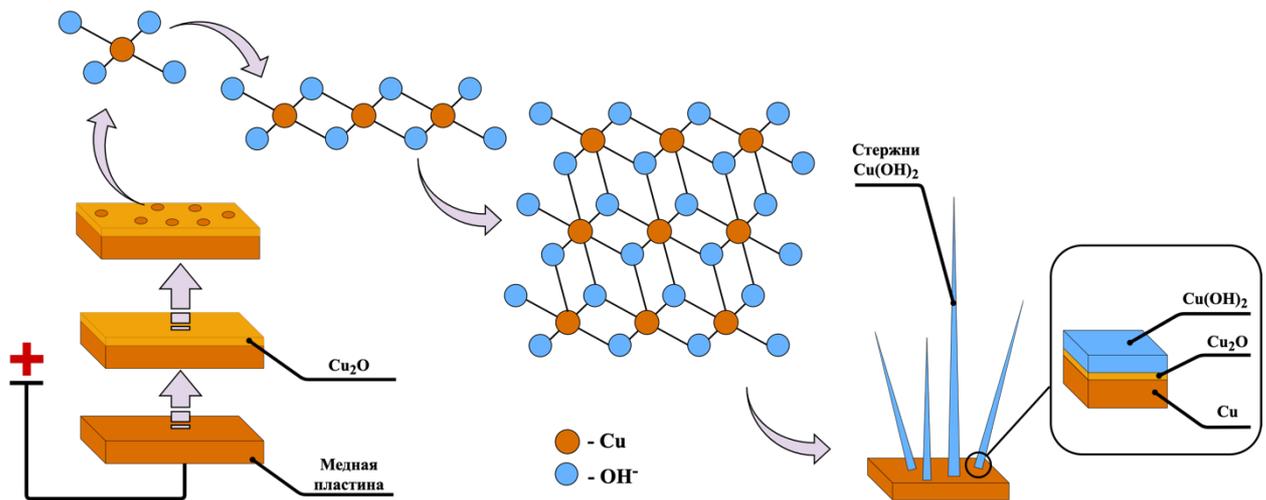


Рисунок 3.20. Схема роста стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ методом анодного окисления в гальваностатическом режиме.

Механизм роста стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ аналогичен описанному в п. 3.1.2.1 и протекает в результате объединения тетрагидроксокупрат анионов через координацию гидроксидных групп

с *d* орбиталями меди, образуя плоскую структуру. Объединение 2D-слоев с помощью водородных связей обуславливает образование стержней гидроксида меди (II).

Образование примесной фазы CuO протекает согласно уравнению 3.24:



В соответствии с полученными данными РЭМ, РФА и КР-спектроскопии оптимальными условиями для формирования слоя с наибольшим количеством стержней Cu(OH)₂ на единицу поверхности является синтез при $j_a = 5 \text{ mA/cm}^2$ в течение 6 минут. Для дальнейшего процессов термического восстановления использовали образцы, полученные при данных условиях.

3.1.3.2. Термическое восстановление образцов, полученных анодным окислением меди

По данным РЭМ и ПЭМ (рисунок 3.21) отжиг образцов, полученных анодным окислением меди, приводит к изменению морфологии исходных стержней.

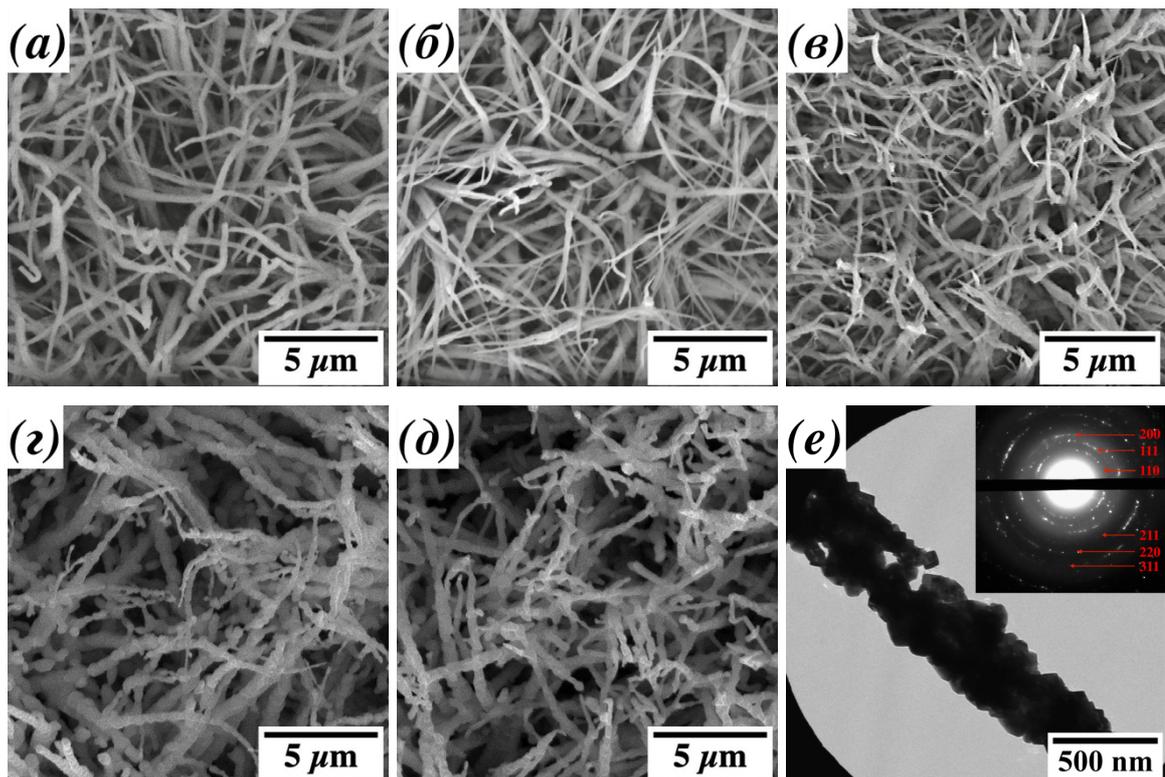


Рисунок 3.21. РЭМ-изображения образцов, полученных анодным окислением меди с последующим отжигом в инертной атмосфере при температуре: (а) 200, (б) 300, (в) 400, (г) 500, (д) 600°C; (е) ПЭМ-изображение и изображение электронной дифракции выбранной области (вставка) стержня.

Обработка исходных структур при температурах 200 и 300°C приводит к незначительному уменьшению длины стержней по сравнению с исходными с сохранением исходного диаметра. В результате термической обработки от 400°C происходит уменьшение длины структур до 6.7 ± 1.9 мкм и увеличение их диаметра до 0.7 ± 0.2 мкм (таблица 3.5). Отжиг при 500 и 600 °C приводит к существенной деформации стержней, с образованием «коралловидных» поликристаллических стержней (рисунок 3.21 *г-е*).

Рентгенограммы образцов после термического восстановления в инертной атмосфере представлены на рисунке 3.22 *а*.

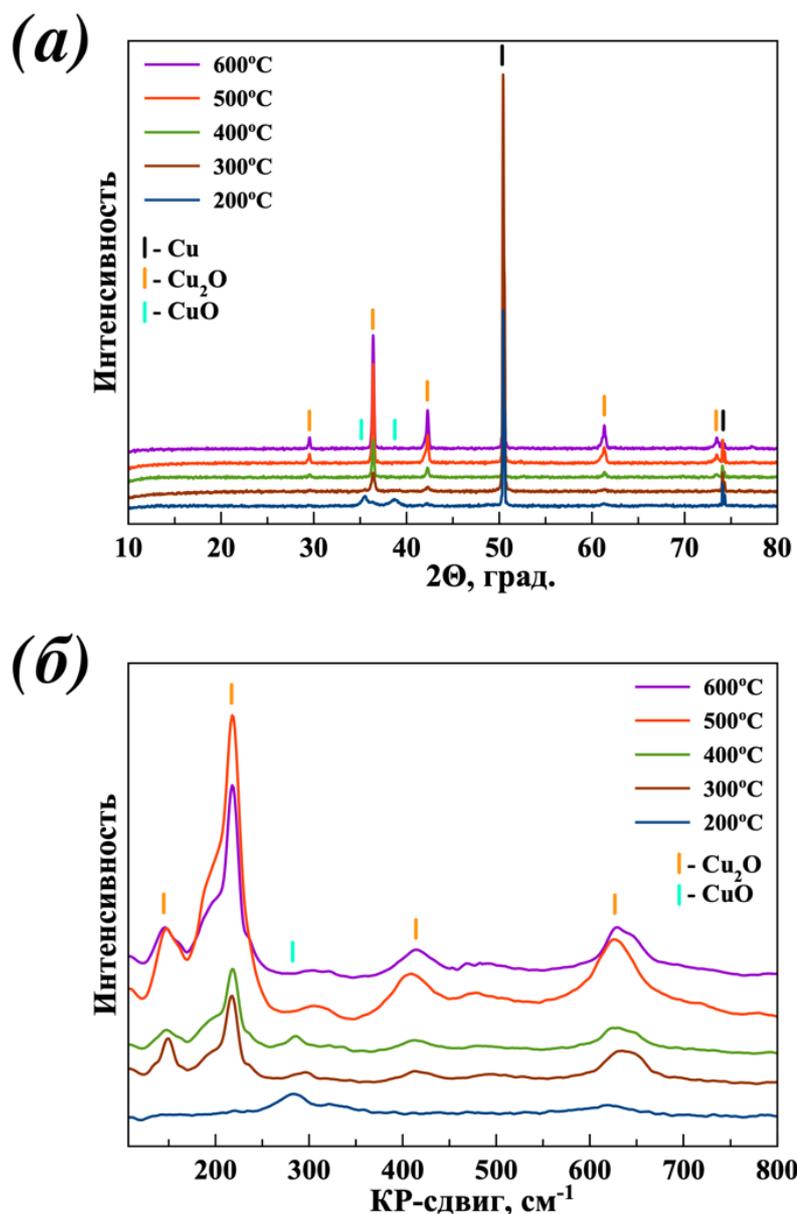


Рисунок 3.22. Рентгенограммы (а) и спектры КР (б) образцов, полученных анодным окислением меди с последующим термическим восстановлением при различных температурах.

Согласно данным РФА, при отжиге выше 200°C отмечено исчезновение всех максимумов, соответствующих $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В результате термической обработки при 200°C на рентгенограмме возникают рефлексы при $2\Theta = 35.56$ и 38.72° , относящиеся к CuO и низкоинтенсивный максимум при 36.42° , относящийся к Cu_2O . Дальнейшее увеличение температуры приводит к исчезновению рефлексов CuO . При температурах от 300 до 600°C на рентгенограмме присутствуют максимумы относящиеся к Cu_2O , интенсивность которых увеличивается с ростом температуры, и максимумы, относящиеся к меди. Разброс параметра ячейки Cu_2O в случае образцов, полученных при различных температурах отжига, составляет $4.267 - 4.275 \text{ \AA}$, что согласуется с литературными данными (п. 1.6.1)

Спектры КР (рисунок 3.22 б) также подтверждают восстановление с дегидратацией исходных стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в процессе отжига. Спектр образца, полученного отжигом при 200°C, содержит пик 292 см^{-1} , соответствующий колебательному фону CuO , что согласуется с данными РФА. При температурах выше 200°C на спектрах кроме пика при 292 см^{-1} , относящийся к CuO , появляются пики, соответствующие Cu_2O , интенсивность которых увеличивается с ростом температуры. Спектры КР образцов, полученных отжигом от 500°C, содержат максимумы, относящиеся только к Cu_2O без примеси CuO . Характеристика образцов, полученных термическим восстановлением представлена в таблице 3.5.

Таблица 3.5.

Температура отжига и физико-химические свойства образцов, полученных термическим восстановлением в инертной атмосфере образцов после анодного окисления

Температура отжига, °C	Средняя длина стержней, мкм	Средний диаметр стержней, мкм	Состав
200	9.4 ± 1.9	0.5 ± 0.1	CuO – основной компонент Cu_2O – примесный компонент
300	9.0 ± 1.5	0.5 ± 0.1	Cu_2O – основной компонент CuO – примесный компонент
400	8.2 ± 1.1	0.6 ± 0.1	Cu_2O – основной компонент CuO – примесный компонент
500	6.9 ± 1.6	0.7 ± 0.1	Cu_2O
600	6.7 ± 1.9	0.7 ± 0.2	Cu_2O

Аналогичная зависимость состава и морфологии образующихся стержней при данных температурах отжига получена и описана в работе [122]. Реакции, соответствующие отжигу в инертной атмосфере, представлены в п. 3.1.2.2 и протекают через стадии дегидратации и деоксидирования гидроксида меди (II).

На основании полученных данных РЭМ, РФА и КР-спектроскопии установлено, что стержни Cu_2O без примеси сторонних компонентов (CuO) образуются при температуре от 500°C . Образец, полученный анодным окислением меди при 5 mA/cm^2 в течение 6 минут без перемешивания и далее термически восстановленный в инертной атмосфере (Ar) при 500°C использовали для исследования оптических свойств и фотокаталитической активности в процессе разложения воды.

3.1.3.3. Оптические и фотокаталитические свойства образцов, полученных анодным окислением с термическим восстановлением

Спектр диффузного отражения образца, полученного анодным окислением с термическим восстановлением, представлен на рисунке 3.23 *а*.

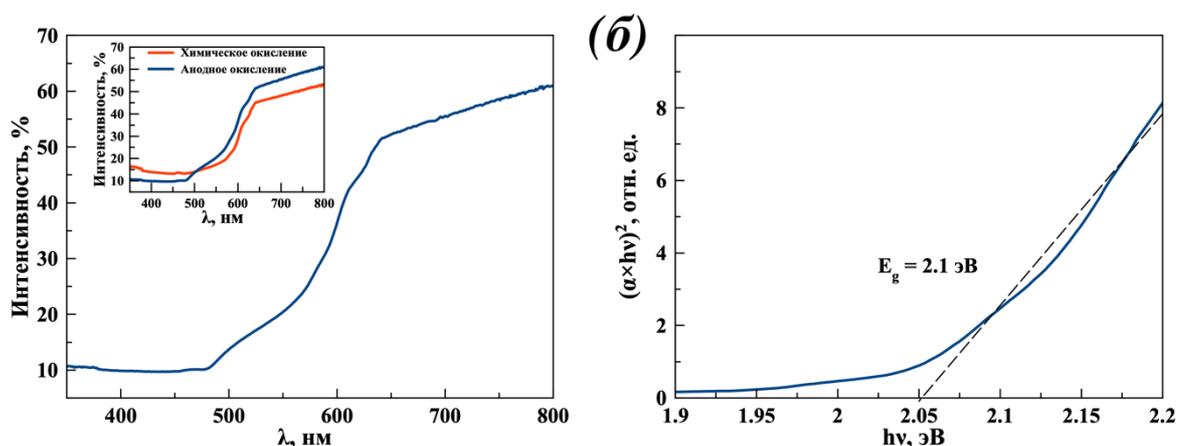


Рисунок 3.23. Спектр диффузного отражения (*а*) и график зависимости функции Кубелки-Мунка от энергии фотона (*б*) образцов, полученного анодным окислением с термическим восстановлением; вставка – спектры отражения для образцов, полученных анодным и химическим окислением с термическим восстановлением.

Согласно спектру диффузного отражения полученного образца, резкое увеличение поглощения света начинается при $\lambda < 640 \text{ нм}$, аналогично образцу, полученному химическим окислением меди с термическим восстановлением, ниже 480 нм наблюдается выход графика на плато (рисунок 3.23 *а*). Образец, полученный химическим окислением с термическим восстановлением, интенсивнее поглощает свет в диапазоне длин волн до 500 нм по сравнению с образцом, полученным анодным окислением с термическим восстановлением. В более коротковолновой области поглощение выше для стержней Cu_2O , полученных анодным окислением (вставка рисунок 3.23 *а*). Согласно зависимости функции Кубелки-Мунка от энергии фотонов, ШЗЗ стержней Cu_2O равна 2.1 эВ , что соответствует длине волны 590 нм (рисунок 3.23 *б*).

Измерение вольт-амперных характеристик полученного образца «Cu/стержни-Cu₂O» под действием света демонстрирует фотокаталитическую активность материала на всем диапазоне приложенного потенциала (рисунок 3.24 а). Максимальная плотность фототока достигает -1.47 мА/см² при потенциале -0.6 В (Ag/AgCl).

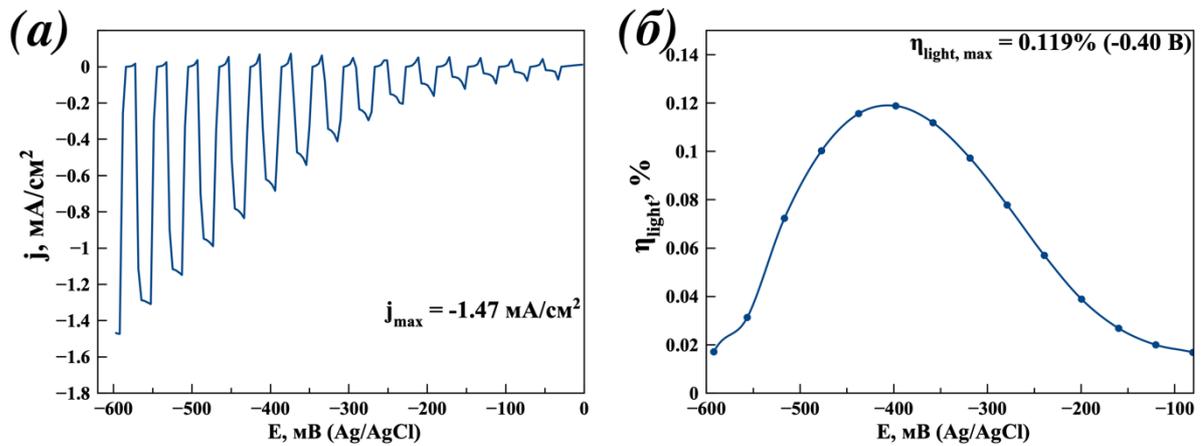


Рисунок 3.24. Зависимости плотности фототока (а) и эффективности конверсии световой энергии (б) от приложенного потенциала для образца, полученного анодным окислением с термическим восстановлением.

Для образца, полученного анодным окислением меди с термическим восстановлением, эффективность конверсии световой энергии (рисунок 3.24 б) достигает величины 0.119% при потенциале -0.40 В.

3.1.4. Синтез пленок Cu₂O на прозрачных проводящих подложках FTO методом электроосаждения

Электроосаждение (электрокристаллизация) – метод осаждения твердой фазы на поверхности электрода под действием электрического тока в результате протекания электрохимического процесса. Данный метод широко распространен для получения оксидов металлов на поверхности подложек в виде массива частиц, наностержней и т.д. Варьирование состава, температуры, потенциала и рН электролита позволяет менять состав, морфологию пленки и получать продукт с заданными физико-химическими свойствами [218, 219] (см. раздел 1.7.2.1 литературного обзора). Как правило, электроосаждение Cu₂O проводят из растворов сульфата меди с молочной кислотой или ацетата меди. Осаждение из ацетата меди проводят при низких значениях рН, в результате чего образуется фаза оксида меди (I) с *n*-типом проводимости. В большинстве работ электроосаждение осуществляют из лактатного раствора сульфата меди в щелочной среде с образованием Cu₂O *p*-типа проводимости. Введение в систему лактат-анионов необходимо для повышения устойчивости ионов меди в щелочном растворе и препятствует их

выпадению в форме $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В данном разделе работы представлен синтез пленок $p\text{-Cu}_2\text{O}$ на прозрачных проводящих подложках осаждением из медно-лактатного раствора. Приведен механизм зародышеобразования и роста оксидной пленки, а также рассмотрено влияние температуры синтеза на рост пленки и фотокаталитическую активность полученных образцов.

3.1.4.1. Электроосаждение пленок Cu_2O

Согласно данным РЭМ, с повышением температуры электролита наблюдается изменение морфологии и размеров образующихся частиц (рисунок 3.25). При комнатной температуре (20°C) и 30°C поверхность подложки покрывает сплошной слой, состоящий из частиц, не имеющих четкой огранки (рисунок 3.25 *a, б*). Увеличение температуры до 45 и 60°C приводит к образованию на поверхности частиц в форме тетраэдров (рисунок 3.25 *в, г*).

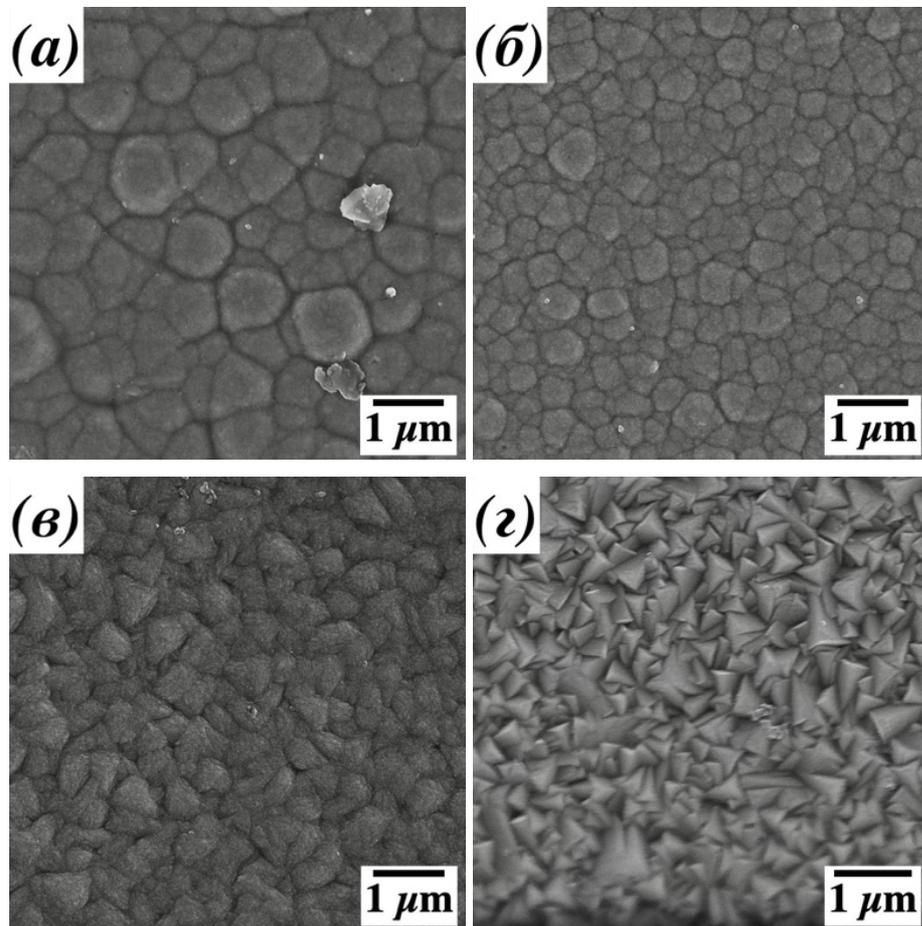


Рисунок 3.25. РЭМ-изображения образцов, полученных электроосаждением в потенциостатическом режиме $E = -0.4 \text{ В (Ag/AgCl)}$ до величины плотности прошедшего заряда 1 Кл/см^2 при температурах: (а) 20 , (б) 30 , (в) 45 , (г) 60°C .

Средний размер частиц изменяется при повышении температуры от 20 до 30°C и практически не меняется при более высоких температурах. Увеличение температуры приводит к формированию частиц с более однородным распределением по размеру (рисунок 3.26).

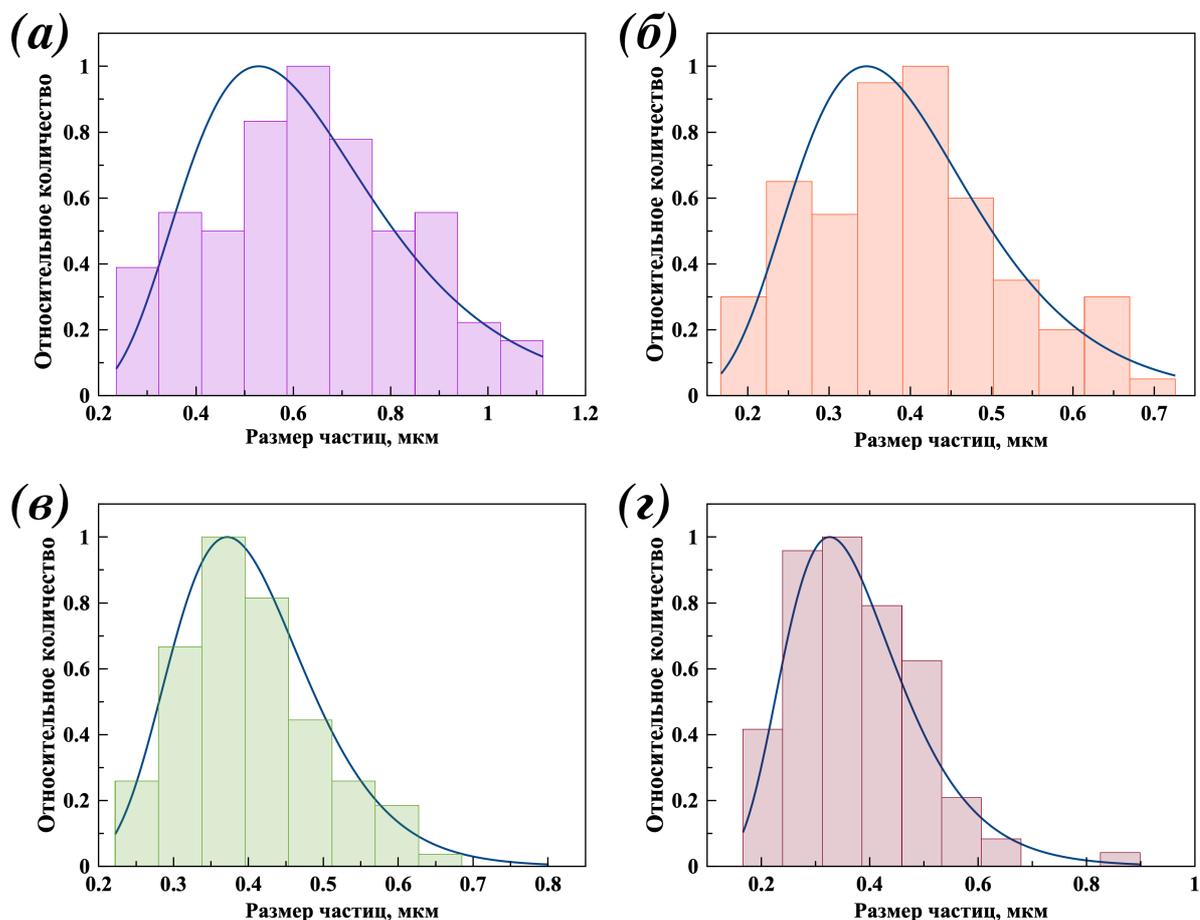


Рисунок 3.26. Гистограммы распределения частиц по размерам, полученных электроосаждением в потенциостатическом режиме $E = -0.4$ В (Ag/AgCl) до величины плотности прошедшего заряда 1 Кл/см² при температурах: (а) 20, (б) 30, (в) 45, (г) 60°C.

Подобная зависимость морфологии частиц от температуры наблюдается в работах [132] и [220]: при низких температурах (до 30°C) отмечено образование слоя, состоящего из частиц без четкой формы и появление огранки при более высоких температурах. Несущественные отличия в форме кристаллов связаны с вариациями потенциала осаждения и pH используемого электролита.

На рентгенограммах образцов (рисунок 3.27 а), присутствуют максимумы относящиеся к Cu_2O и материалу подложки FTO (ICDD №78-1063). Согласно данным РФА, с повышением температуры синтеза наблюдается увеличение относительной интенсивности максимума (111) – преимущественного направления роста частиц (рисунок 3.27 б), что согласуется с работой [220]. Значения параметра решетки Cu_2O для полученных образцов находится в диапазоне 4.234 – 4.246 Å. Уменьшение данного параметра по сравнению с предыдущими методами, вероятно, связано с

большим количеством вакансий меди в структуре [123]. Увеличение параметра решетки для оксида меди (I), полученного на медной фольге, вероятно, связано с диффузией меди из подложки в слой оксида.

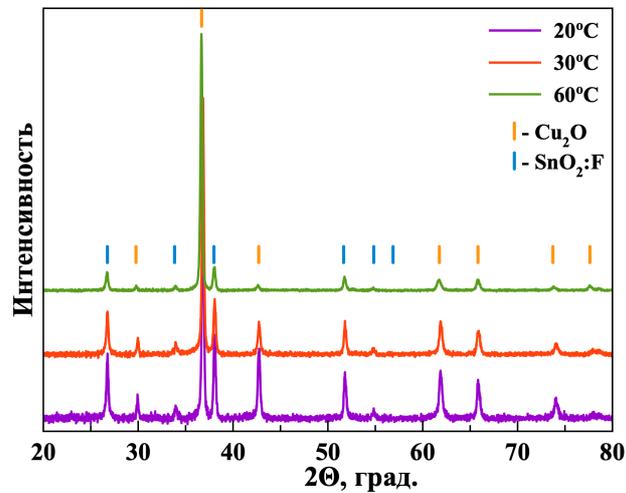


Рисунок 3.27. Рентгенограммы образцов «FTO/Cu₂O», полученных электроосаждением в потенциостатическом режиме $E = -0.4$ В (Ag/AgCl) при величине плотности прошедшего заряда 1 Кл/см² при различных температурах.

Процесс электроосаждения пленок Cu₂O протекает в несколько стадий. Добавление молочной кислоты в систему предотвращает выпадение гидроксида меди (II) в процессе синтеза за счет образования комплекса с лактат-анионом (Lac⁻) [133, 134, 221, 222]:



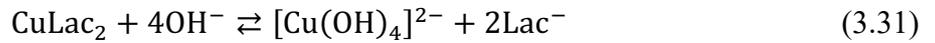
В процессе электроосаждения происходит адсорбция комплекса CuLac₂ на электроде и его восстановление с образованием CuLac:



Образующийся комплекс CuLac распадается с образованием Cu₂O через промежуточное соединения CuOH [134, 221]:



Согласно данным, представленным в работе [133], процесс осаждения в щелочных средах может протекать с участием как CuLac_2 , так и комплексов $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$:



Увеличение температуры раствора приводит к уменьшению константы устойчивости комплекса CuLac_2 [222] и способствует росту кристаллов с гранями (111), что подтверждается данными РФА (рисунок 3.27). Анализ хроноамперометрических кривых (транзиентов тока), полученных в ходе электроосаждения, позволяет определить механизм зародышеобразования и роста слоя полупроводника. Образование новой фазы может происходить через мгновенное или прогрессирующее образование 2D- или 3D-зародышей. 2D-зародыши имеют размер вдоль нормали к поверхности не превышающий постоянной решетки данной фазы (Cu_2O). Мгновенное и прогрессирующее зародышеобразование отличаются скоростью заполнения активных центров на поверхности электрода (N) зародышами новой фазы. Для мгновенного зародышеобразования все активные центры заполняются в первый момент синтеза с дальнейшим их ростом. В случае прогрессирующего зародышеобразования количество зародышей (N_t) в момент времени t определяется уравнением [223]:

$$N_t = N \cdot (1 - e^{-A \cdot t}) \quad (3.32)$$

где A – константа скорости зародышеобразования (вероятность образования зародыша).

На рисунке 3.28 представлены транзиенты тока, полученные в процессе электроосаждения Cu_2O при различной температуре синтеза.

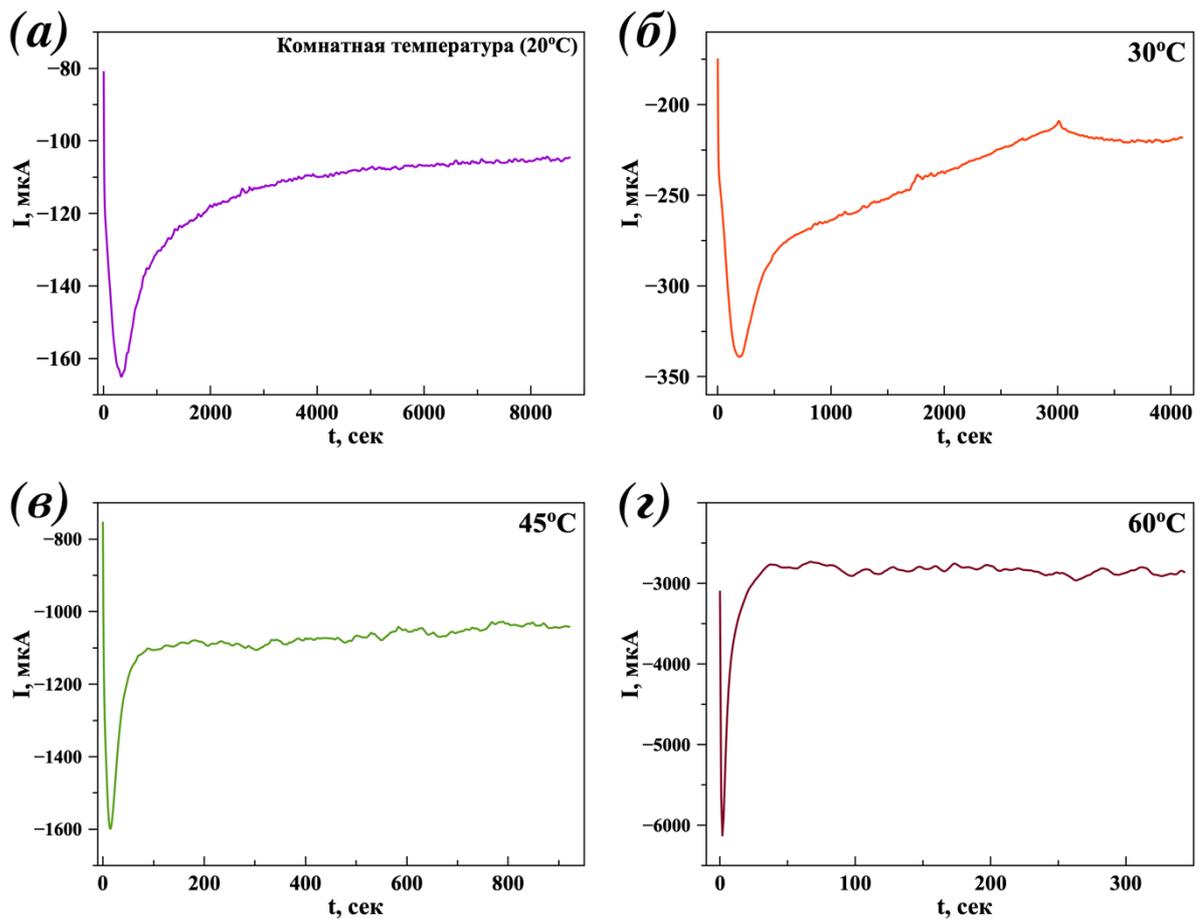


Рисунок 3.28. Транзиенты тока, полученные в процессе электроосаждения Cu_2O в потенциостатическом режиме $E = -0.4$ В (Ag/AgCl) при температурах: (а) 20, (б) 30, (в) 45, (г) 60°C.

Резкое увеличение тока в начальный момент времени до достижения максимальной величины I_{max} при t_{max} связано с процессами образования и роста зародышей. Дальнейшее срастание и перекрывание растущих зародышей уменьшает рабочую поверхность, что приводит к уменьшению тока в процессе синтеза [223, 224]. С ростом температуры электролита наблюдается увеличение максимального тока и смещение пика в сторону меньшего времени, что говорит об ускорении кинетики роста новой фазы.

Согласно литературным данным [225] электроосаждение на подложку FTO протекает через образование 3D-зародышей, что связано с присутствием центров зародышеобразования, в качестве которых выступают частицы SnO_2 . Для определения характера зародышеобразования в процессе осаждения (мгновенное или прогрессирующее) полученные транзиенты проанализированы в приведенных координатах $(I/I_{\text{max}})^2 - t/t_{\text{max}}$ (рисунок 3.29) в соответствии с моделью, предложенной в работе [226] (таблица 3.6).

Основные уравнения, используемые в модели [226] для анализа транзиентов тока в случае 3D-зародышеобразования с диффузионным контролем

Мгновенное зародышеобразование	Прогрессирующее зародышеобразование
$D = \frac{I_{\max}^2 \cdot t_{\max}}{0.1629 \cdot (z \cdot F \cdot C)^2} \quad (3.33)$	$D = \frac{I_{\max}^2 \cdot t_{\max}}{0.2598 \cdot (z \cdot F \cdot C)^2} \quad (3.38)$
$k = \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot C \cdot M}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.34)$	$k' = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot C \cdot M}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.39)$
$N = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{I_{\max}}{0.6382 \cdot z \cdot F \cdot C \cdot D} \right)^2 \quad (3.35)$	$A \cdot N' = \frac{1}{k' \cdot D^3} \cdot \left(\frac{I_{\max}}{0.4615 \cdot z \cdot F \cdot C} \right)^4 \quad (3.40)$
$t_{\max} = \frac{1.2564}{N \cdot \pi \cdot k \cdot D} \quad (3.36)$	$t_{\max} = \left(\frac{4.6733}{A \cdot N' \cdot \pi \cdot k' \cdot D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.41)$
$\left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^2 = 1.9542 \cdot \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^{-1} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \cdot \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (3.37)$	$\left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^2 = 1.2254 \cdot \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^{-1} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \cdot \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (3.42)$
<p>D – коэффициент диффузии, м²/с; I_{\max} – плотность тока в максимуме транзиента, А/м²; t_{\max} – время достижения максимума транзиента тока, с; z – число переносимых электронов ($z = 1$); F – число Фарадея (96485 Кл/моль); C – концентрация разряжающихся частиц ($C(\text{Cu}^{2+}) = 400$ моль/м³); M – молярная масса осаждаемого компонента ($M(\text{Cu}_2\text{O}) = 143.09$ г/моль); ρ – плотность осаждаемого компонента ($\rho(\text{Cu}_2\text{O}) = 6.1 \cdot 10^5$ г/м³); N – число активных центров на единицу поверхности, м⁻²; A – константа скорости зародышеобразования, с⁻¹; N' – общее число активных центров на единицу поверхности для прогрессирующего зародышеобразования, м⁻².</p>	

Соотнесение экспериментальных кривых с теоретически рассчитанными (рисунок 3.29) демонстрирует, что в процессе электроосаждения во всем диапазоне температур наблюдается мгновенное зародышеобразование, т.е. образование зародышей фазы Cu_2O происходит мгновенно в начале процесса.

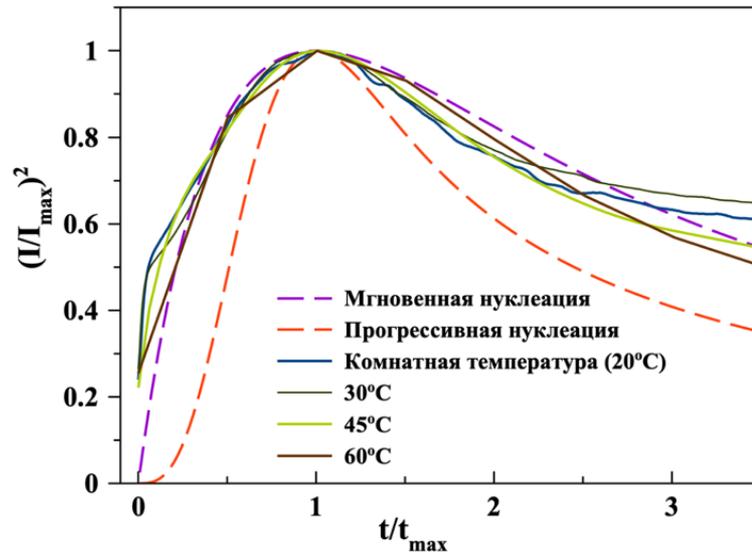


Рисунок 3.29. Практические транзистенты тока, полученные в процессе электроосаждения Cu_2O при различных температурах, и теоретические кривые для мгновенного и прогрессирующего зародышеобразования в приведенных координатах.

Для подтверждения, что лимитирующей стадией в процессе электрокристаллизации является диффузия, транзистенты тока перестроены в координатах $I-t^{1/2}$ (рисунок 3.30). На полученных графиках наблюдается прямолинейный участок кривой до величины I_{max} , что указывает на диффузионный контроль в первый момент времени зародышеобразования и роста.

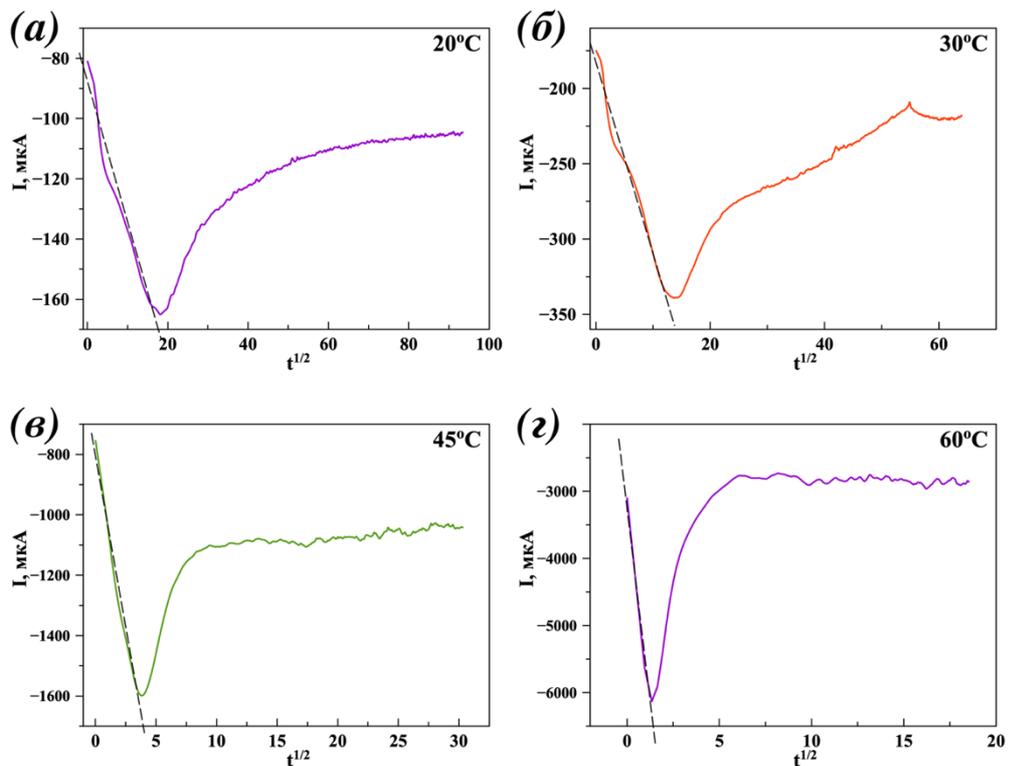


Рисунок 3.30. Зависимость тока в процессе электроосаждения от времени $t^{1/2}$ при различных температурах синтеза: (а) 20, (б) 30, (в) 45, (г) 60°C.

В соответствии с уравнениями 3.33 и 3.35 рассчитаны коэффициент диффузии (D) и плотность образующихся зародышей (N) для процессов, протекающих при разной температуре (таблица 3.7). Согласно полученным данным с ростом температуры наблюдается увеличение данных параметров.

Таблица 3.7.

Количество зародышей на единицу поверхности подложки и коэффициенты диффузии, рассчитанные для процесса электроосаждения при различных температурах

Температура синтеза, °С	Количество зародышей на единицу поверхности (N) · 10 ⁹ , м ⁻²	Коэффициент диффузии (D) · 10 ⁻¹² , м ² /с
Комнатная температура (20°С)	0.7	3.7
30	0.5	9.0
45	4.0	15.2
60	20	27.7

Повышение температуры приводит к увеличению N и D и ускорению кинетики процесса электрокристаллизации, что согласуется с полученными транзидентами (рисунок 3.28): рост максимального тока I_{\max} и его смещение в сторону меньшего времени в результате более быстрого перекрывания растущими зародышами поверхности электрода.

3.1.4.2. Оптические и фотокаталитические свойства образцов, полученных электроосаждением Cu_2O на прозрачные проводящие подложки

Графики зависимости плотности фототока от напряжения для каждого из образцов, полученных при разных температурах, представлены на рисунке 3.31.

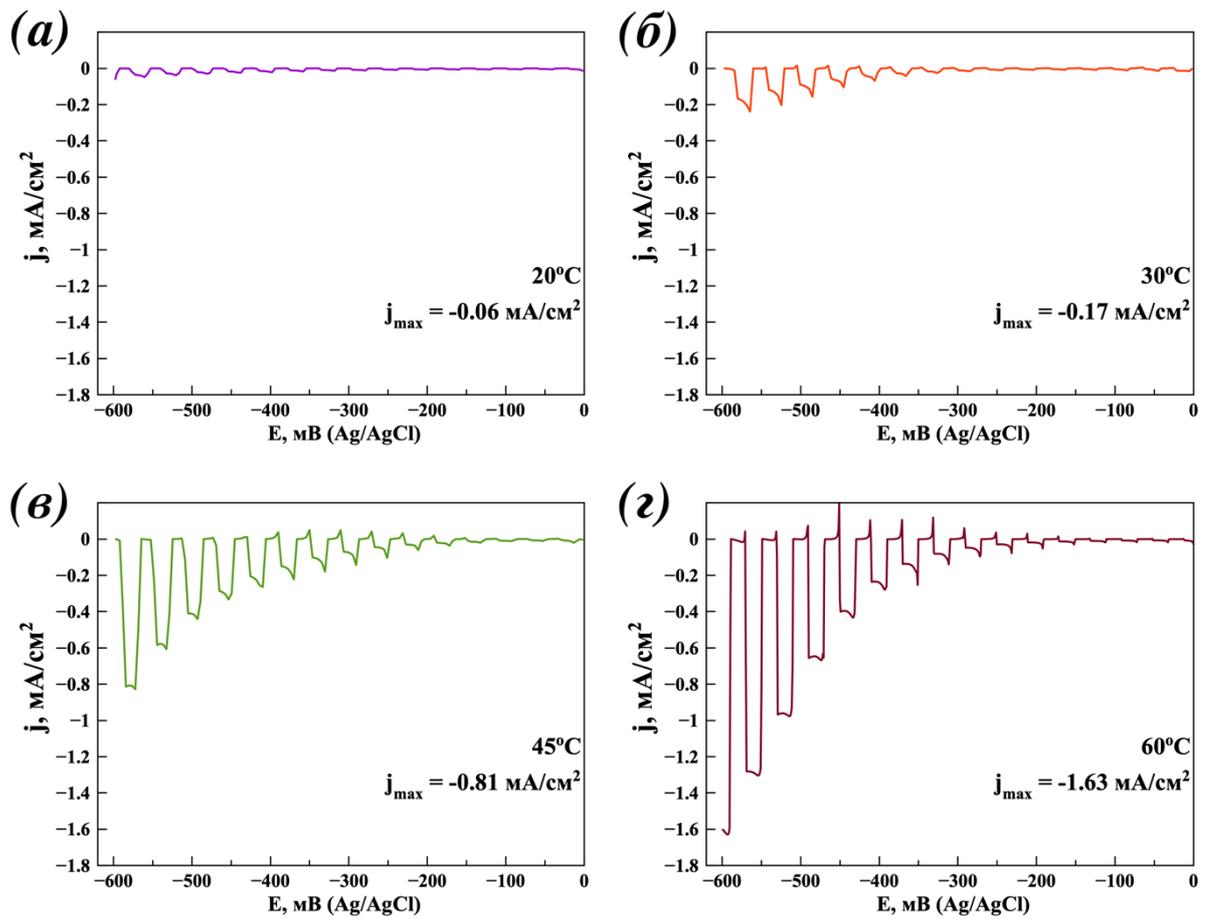


Рисунок 3.31. Зависимости плотности фототока от приложенного напряжения образцов «FTO/Cu₂O», полученных электроосаждением в потенциостатическом режиме $E = -0.4$ В (Ag/AgCl) при плотности прошедшего заряда 1 Кл/см² и температурах: (а) комнатная температура (20°C), (б) 30°C, (в) 45°C, (г) 60°C.

С повышением температуры синтеза образца наблюдается увеличение плотности фототока при -0.6 В (Ag/AgCl) в процессе разложения воды на всем диапазоне приложенного потенциала. Также с повышением температуры синтеза увеличиваются максимальная эффективность конверсии световой энергии (η_{light}) (рисунок 3.32).

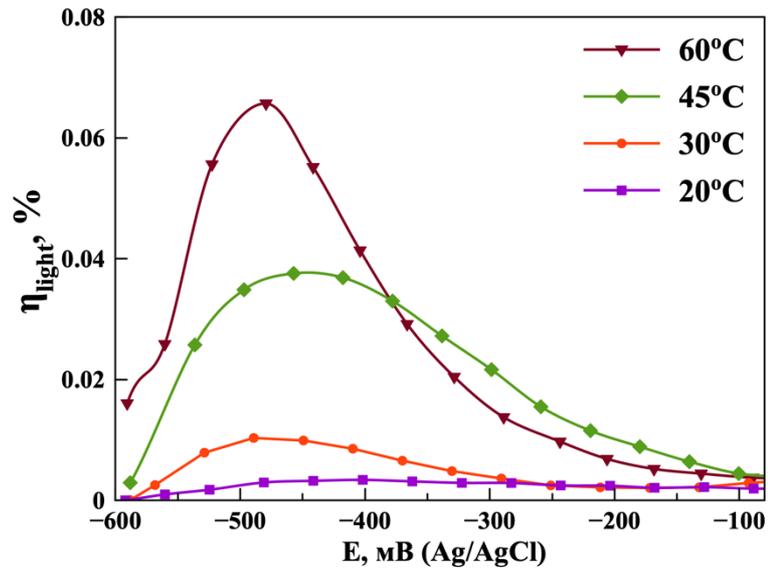


Рисунок 3.32. Эффективности конверсии световой энергии образцов «FTO/Cu₂O», полученных электроосаждением в потенциостатическом режиме $E = -0.4$ В (Ag/AgCl) в диапазоне температур 20 – 60°C при плотности прошедшего заряда 1 Кл/см².

Таблица 3.8.

Величины j при -0.6 В (Ag/AgCl) и максимальные η_{light} образцов, полученных электроосаждением при различной температуре

Температура синтеза, °C	j , mA/cm ²	η_{light} , %
20	-0.06	0.003
30	-0.17	0.010
45	-0.81	0.038
60	-1.63	0.066

Увеличение плотности фототока для образцов «FTO/Cu₂O» в процессе фоторазложения воды с ростом температуры синтеза связано с двумя основными факторами:

1) увеличение удельной площади поверхности фотокатализатора и, следовательно, повышение числа активных центров, на которых происходит процесс выделения водорода (рисунок 3.25);

2) рост частиц с экспонируемыми гранями (111), что является наиболее предпочтительным в случае использования образца в качестве фотокатода [133, 227].

Исследования оптических свойств проводили для образца, полученного электроосаждением при температуре синтеза 60°C, демонстрирующего наибольшую фотокаталитическую активность в процессе разложения воды (рисунок 3.33)

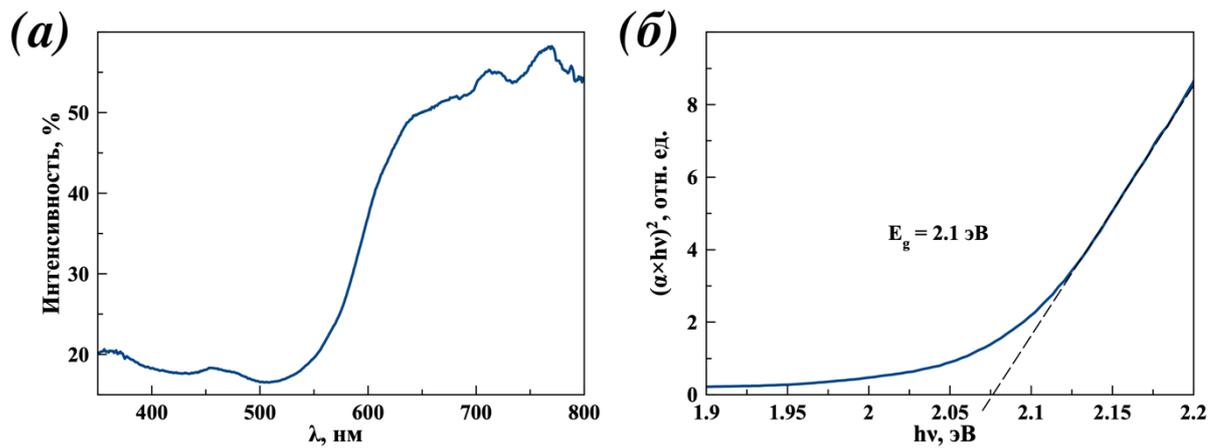


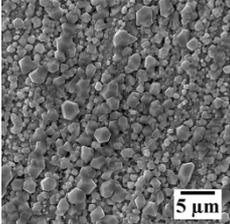
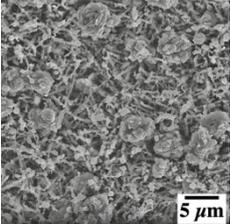
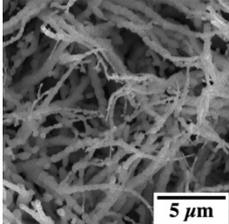
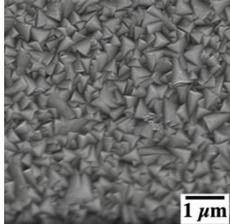
Рисунок 3.33. Спектр диффузного отражения (а) и график зависимости функции Кубелки-Мунка от энергии фотона (б) образца, полученного электроосаждением в потенциостатическом режиме $E = -0.4$ В (Ag/AgCl) при плотности прошедшего заряда 1 Кл/см^2 при температуре 60°C .

Согласно спектру диффузного отражения (рисунок 3.33 а), резкое увеличение поглощения света начинается при $\lambda < 640$ нм, аналогично образцам, полученным предыдущими методами. Ниже 510 нм наблюдается выход графика на плато. Нелинейность верхнего участка кривой, вероятно, связано с эффектом преломления при прохождении света через стеклянную подложку. ШЗЗ стержней Cu_2O , рассчитанная путем аппроксимации прямолинейного участка функции Кубелки-Мунка от энергии, равна 2.1 эВ, что соответствует длине волны 590 нм (рисунок 3.33 б).

3.1.5. Сравнение образцов оксида меди (I) на проводящих подложках, полученных гидротермальным методом, анодным и химическим окислением с термическим восстановлением, электроосаждением

Описанные в предыдущих разделах 3.1.1 – 3.1.4 методики синтеза позволяют получать слои оксида меди (I) на проводящих подложках с различными физико-химическими свойствами и фотокаталитической активностью в процессе разложения воды. В таблице 3.9 представлены основные характеристики образцов, полученных каждым из четырех методов.

Сравнение образцов оксида меди (I) на проводящих подложках, полученных в данной работе

Параметр	Метод синтеза и краткое обозначение образцов			
	Гидротермальный синтез (ГТ)	Химическое окисление с термическим восстановлением (ХО)	Анодное окисление с термическим восстановлением (АО)	Электроосаждение (ЭО)
Изображение РЭМ				
Материал подложки	Cu	Cu	Cu	FTO
Морфология	полиэдры	деформированные стержни и агломераты	деформированные стержни	тетраэдры
Средний размер частиц, мкм	2.0±0.4	Длина: 6.3±1.4 Диаметр: 0.5±0.1 Диаметр агломератов: 3.6±0.9	Длина: 6.9±1.6 Диаметр: 0.7±0.1	0.4±0.1
Площадь поверхности, мм ² (на 1мм ² подложки)	~2	~22	~25	~3
ШЗЗ, эВ	2.0±0.1	2.0±0.1	2.0±0.1	2.0±0.1
Плотность фототока j при -0.6 В, мА/см ²	-0.65	-1.23	-1.47	-1.63
Максимальная эффективность конверсии световой энергии η _{light} , %	0.041	0.090	0.119	0.066

Использованные в работе методы синтеза позволяют получать образцы состава «подложка/Cu₂O» с морфологией светопоглощающего слоя в виде стержней (образцы АО и ХО) и крупнокристаллических слоев (ГТ и ЭО). ШЗЗ для полученных образцов находится в узком диапазоне 2.0±0.1 эВ, что согласуется с литературными данными [109, 228].

Полученные образцы на основе оксида меди (I) демонстрируют схожие оптические свойства и имеют край фундаментального поглощения в районе 640 нм (рисунок 3.34). Уширенный пик при $\lambda \sim 450$ нм связан с прямыми электронными переходами синей и индиго серии [94] (см п. 1.6.1.). Для образца, полученного гидротермальным методом, наблюдается большее размытие края поглощения в низкоэнергетической области по сравнению с другими образцами. Данное явление может быть обусловлено дефектной структурой образующейся пленки [93], и, вероятно, является одной из причин низкой фотокаталитической активности образца ГТ. На спектрах образцов ХО и АО наблюдается существенное отклонение от линейной зависимости в области между верхним и нижним краями поглощения, что аналогично наблюдается в работах [4, 123, 124]. Данное поведение, вероятно, связано с присутствием двух фаз в системе: близкой к стехиометрическому соотношению и обогащенной вакансиями меди. В области спектра ниже 600 нм наибольшую поглощающую способность оптического излучения демонстрируют образцы ХО и АО. Стержневидная структура данных образцов приводит к многократному переотражению падающего света между стержнями и повышает вероятность поглощения попадающих на пленку фотонов [124].

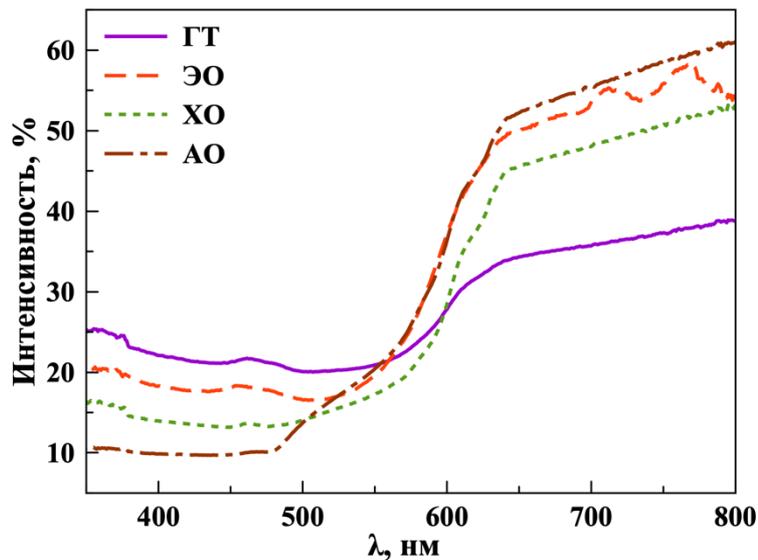


Рисунок 3.34. Спектры диффузного отражения образцов «подложка/ Cu_2O », полученных различными методами.

Высокие показатели плотности фототока образца АО связаны с микроструктурой светопоглощающего слоя, которая представляет собой массив деформированных стержней с малым диаметром и высокой удельной площадью. Высокое значение удельной площади поверхности ($\sim 25 \text{ м}^2$) данного образца повышает количество активных центров на поверхности, а также позволяет эффективно поглощать падающее излучение. Уменьшение плотности фототока образца ХО по сравнению с АО связано с образованием агломератов в процессе

синтеза, что снижает площадь активной поверхности катализатора (~22 мм²), а также с меньшим поглощением света в более высокоэнергетической области спектра. Следует отметить, что в работах других групп [4] для образцов, полученных анодным окислением с термическим восстановлением, наблюдается формирование несплошного покрытия. Несплошность оксидного слоя может приводить к контакту модифицирующего материала или электролита с подложкой, что способствует рекомбинации фотогенерированных зарядов.

Образец ГТ демонстрирует вдвое меньшие показатели фотокаталитической активности по сравнению с АО. Снижение фотокаталитической активности связано с низкой удельной площадью поверхности катализатора (~2 мм²), а также менее интенсивным поглощением падающего света на большей части диапазона длин волн. Преимуществом данного метода синтеза, по сравнению с анодным и химическим окислением, является его одностадийность и использование «мягких» условий при получении фотокаталитически активных образцов.

Максимальную величину плотности фототока -1.63 мА/см² при -0.6 В (Ag/AgCl) демонстрирует образец ЭО (что, по литературным данным [229] соответствует скорости выделения водорода 30 мкмоль/(час·см²) при 100% фарадеевской эффективности). Высокий показатель плотности фототока связан с тем, что оксидный слой состоит из частиц с экспонируемыми гранями (111), являющимися наиболее предпочтительными в процессе фотокатализа. Использование в качестве подложки прозрачного материала позволяет поглощать отраженный свет, что также дает дополнительный вклад в высокую величину плотности фототока. Преимуществом данного метода является относительная простота и одностадийность. На основании проанализированных результатов для дальнейшей работы по созданию фотокатодов с нанесением дополнительных модифицирующих слоев были выбраны образцы, полученные методом электроосаждения.

3.2. Деградация слоев Cu₂O в процессе фотокаталитического разложения воды

Основным недостатком фотокатодов на основе оксида меди (I), препятствующим практическому внедрению данных материалов, является нестабильность светопоглощающего слоя Cu₂O в процессе фотокаталитического разложения воды. Теоретическое описание фотоэлектрохимических процессов, протекающих в ходе фотодеградации катализатора, приведено в разделе п. 1.6.4. Согласно литературным данным основным продуктом окислительно-восстановительной реакции при деградации фотокатодов на основе Cu₂O является медь, образующаяся на поверхности оксида (уравнение 3.43).



Зависимость плотности фототока от времени при потенциале -0.6 В для фотокатодов «FTO/Cu₂O» демонстрирует экспоненциальное уменьшение тока, протекающего в системе (рисунок 3.35). Плотность фототока составляет 1-2% от начального значения после 25 минут работы образца.

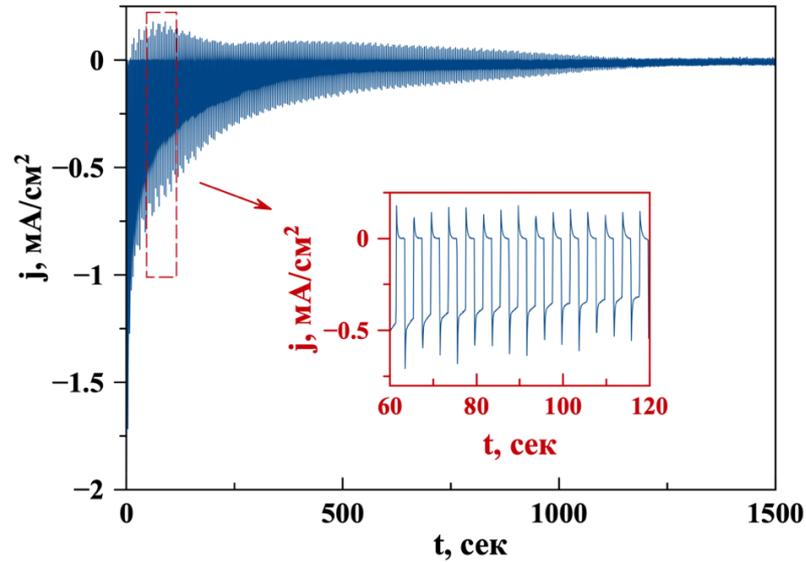


Рисунок 3.35. Хроноамперометрическая зависимость, полученная при измерении образца «FTO/Cu₂O» в течение 25 минут при потенциале -0.6 В (Ag/AgCl).

После 25 минут работы фотоэлектрохимической ячейки наблюдается заметное потемнение поверхности образца (рисунок 3.36 *а, б*). Изменение оттенка светопоглощающего слоя обусловлено точечной коррозией с образованием темных областей (рисунок 3.36 *в*).

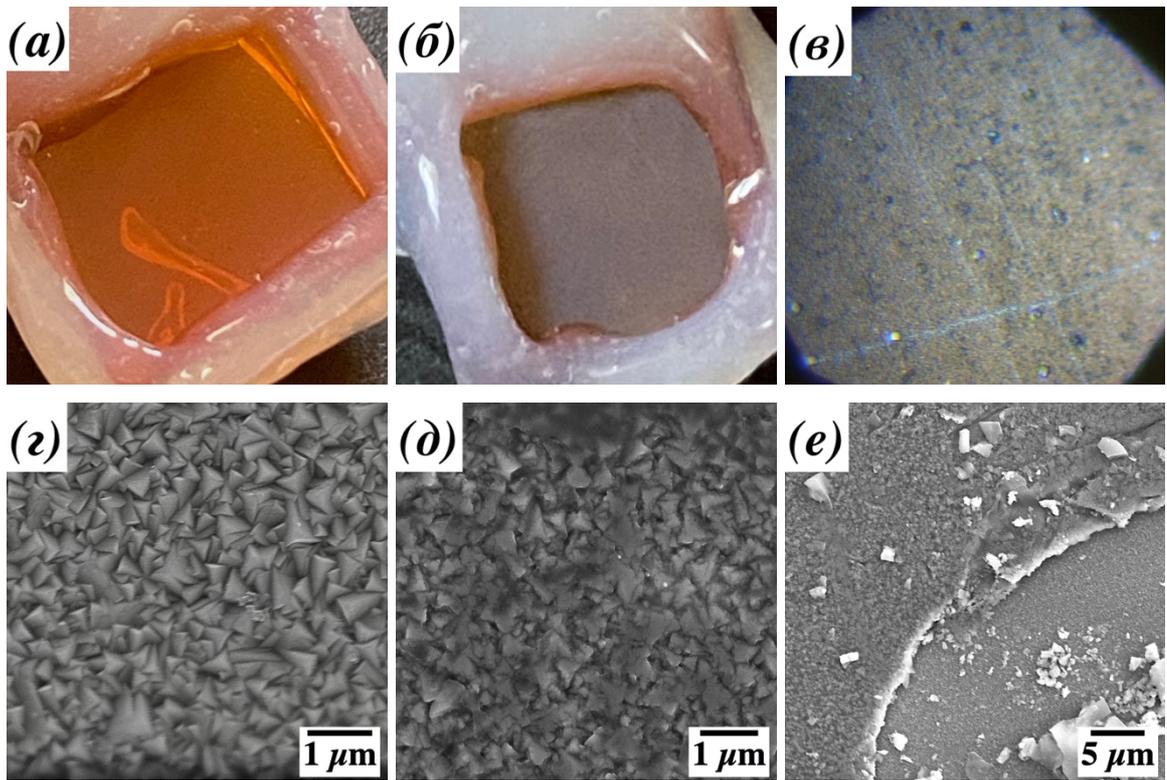


Рисунок 3.36. Оптические фотографии и изображения РЭМ исходного образца (а, з) и образца после работы в течение 25 минут при потенциале -0.6 В (Ag/AgCl) (б, в, д, е).

По данным РЭМ при продолжительной работе фотокатализатора происходит изменение огранки частиц (рисунок 3.36 д), что связано с частичным растворением (или разрушением) оксидного слоя на поверхности. Также на оптических микрофотографиях заметны черные точки – области питтинговой коррозии (рисунок 3.36 е), в результате чего происходит нарушение целостности светопоглощающего слоя, что также указывает на постепенное растворение оксида меди (I).

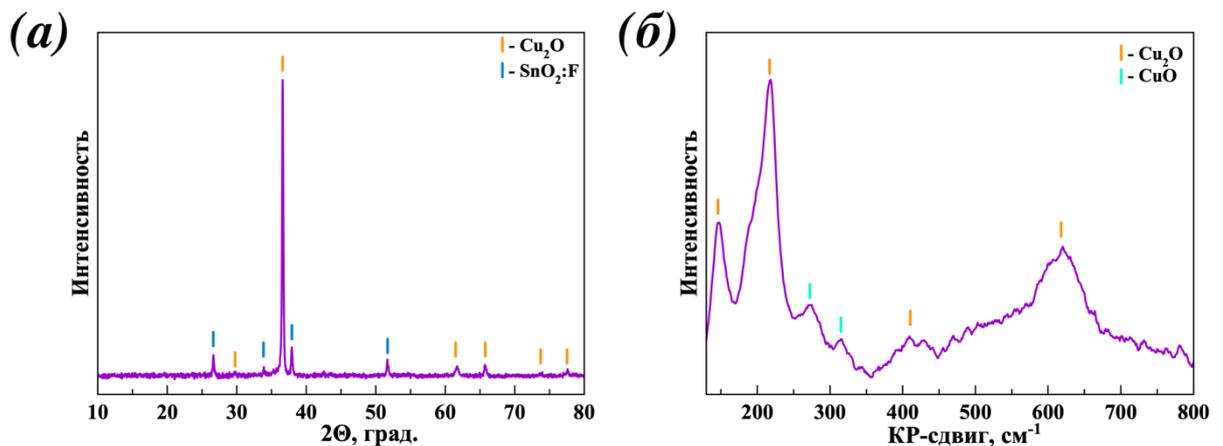


Рисунок 3.37. Рентгенограмма (а) и КР-спектр (б) образца после работы в течение 25 минут при потенциале -0.6 В (Ag/AgCl).

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.37 *a*) в результате фотодеградации в составе использованных образцов не наблюдается каких-либо фазовых изменений. Положение максимумов аналогично исходному образцу. В отличие от результатов РФА, спектры комбинационного рассеяния (рисунок 3.37 *б*) содержат пики, относящиеся к оксиду меди (II) – продукту окисления исходного материала. По всей видимости, окисление фотокатализатора происходит только в приповерхностном слое, что не отражается на РФА, но заметно на КР-спектрах. В то же время ни на спектрах КР ни на дифрактограммах следов меди обнаружено не было. Следовательно, в процессе фотодеградации, в противоречии с литературными данными по которым на границе Cu_2O /электролит образуется медь (уравнение 3.43), в нашем случае протекает процесс химического окисления поверхностного слоя. Отсутствие следов меди можно объяснить ее быстрым окислением в момент образования. Наибольший вклад в окисление пленки может вносить перекись водорода – побочный продукт фотокаталитического разложения воды [230 – 234]. Суммарно процесс химической деградации можно описать следующими уравнениями:

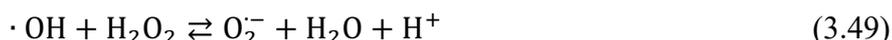
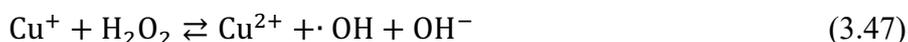
1) образование перекиси водорода на противозлектроде;



2) окисление слоя Cu_2O за счет переноса перекиси к поверхности электрода;



3) растворение/окисление слоя меди, образование которой может протекать в соответствии с реакцией 3.43.



Для подтверждения наличия перекиси водорода в системе в работе использовали амперометрический анализ электролита с помощью сенсоров на основе берлинской лазури. В результате измерения пробы электролита после работы ячейки в течение 25 минут локальная концентрация перекиси водорода составила 5 мкмоль/л. Таким образом, значительный вклад в деградацию фотокатодов на основе оксида меди (I), вносит окисление поверхности до оксида

меди (II) образующейся на противоэлектроде перекисью водорода. Возможным решением для минимизации вклада химического механизма деградации Cu_2O может стать разделение катодного и анодного пространств с использованием протонпроводящих мембран типа «Nafion».

3.3. Синтез и физико-химические свойства образцов оксида меди (I) на прозрачных проводящих подложках с нанесенными модифицирующими слоями

Одним из способов повышения эффективности работы фотокатализаторов является нанесение на поверхность светопоглощающего материала модифицирующих покрытий с целью улучшения сепарации фотогенерированных зарядов. Подробно о данном методе написано в п. 1.8.2 литературного обзора данной работы. Для фотокатодов на основе оксида меди (I) можно выделить три основных направления повышения эффективности материалов в процессе фоторазложения воды:

1) нанесение на поверхность слоев полупроводников *n*-типа с подходящей зонной структурой (TiO_2 , ZnO , Ga_2O_3 и т.д.) [37, 73];

2) нанесение наночастиц сокаталлизаторов (Pt , RuO_x , и т.д.) [37, 73, 174, 235] (данный подход не использовали в работе, т.к. по литературным данным он не приводит к однозначному улучшению свойств, но сложен по исполнению и затруднителен по доступности исходных материалов);

3) нанесение углеродных материалов (оксид графена) [38].

На данный момент нанесение модифицирующих слоев (и их комбинаций) демонстрирующих высокую эффективность является сложной технической задачей и находится в рамках лабораторных исследований. Применение дешевых материалов и простых методов их нанесения как правило не позволяет получить высокоэффективные образцы. Таким образом, поиск новых модифицирующих материалов и стратегий получения многокомпонентных систем является актуальной задачей и требует дальнейших исследований в данном направлении. Общая схема модифицирования фотокатодов на основе оксида меди (I) в данной работе представлена на рисунке 3.38.

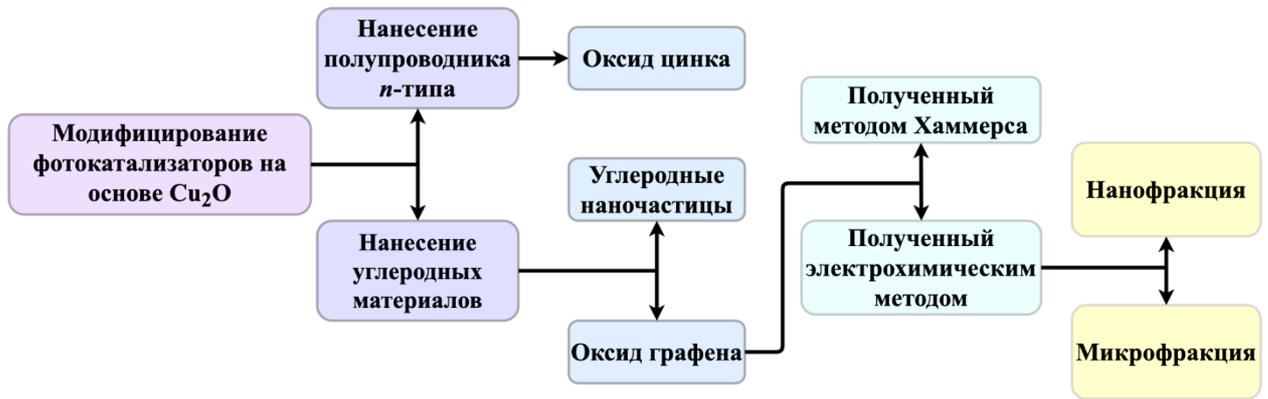


Рисунок 3.38. Методы модифицирования фотокатодов на основе Cu_2O , представленные в данной работе.

В данном разделе работы основное внимание уделено нанесению полупроводников *n*-типа и углеродных материалов, т.к. в данном случае удастся существенно повысить эффективность и стабильность работы фотокатодов. В качестве модифицирующих материалов были выбраны оксид цинка, углеродные наночастицы и оксид графена демонстрирующие наибольшую эффективность в повышении фотокаталитической активности при относительно простом методе их нанесения.

3.3.1. Гетероструктуры $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ на прозрачных проводящих подложках

Для повышения эффективности работы фотокатода на основе Cu_2O на поверхность наносили слой наночастиц ZnO . Синтез наночастиц ZnO осуществляли методом щелочного гидролиза ацетата цинка, который протекает согласно следующему механизму [236]:

- 1) растворение ацетата цинка в абсолютном этиловом спирте;

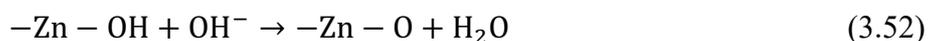


- 2) нуклеофильное присоединение гидроксид анионов



где $[-\text{Zn}-]$ – сольватированный цинксодержащий комплекс, образующийся при растворении ацетата цинка;

- 3) дальнейшие процессы конденсации компонентов.



Согласно микроизображениям РЭМ образца, полученного нанесением наночастиц ZnO на слой Cu₂O в течение 10 минут (аналогично для образца, полученного нанесением в течение 6 минут), на поверхности образца наблюдаются только октаэдрические частицы, относящиеся к оксиду меди (I) (рисунок 3.39 *a*). На рентгенограмме образца (рисунок 3.39 *б*) присутствуют максимумы, относящиеся к фазе Cu₂O. Отсутствие наночастиц ZnO по данным РЭМ и РФА, связано с малым размером частиц и относительно низким содержанием данной фазы на поверхности.

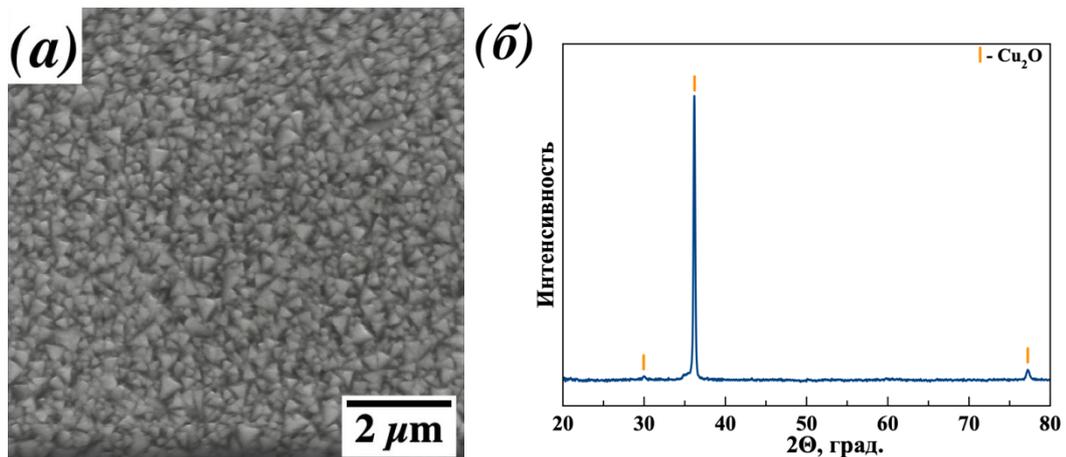


Рисунок 3.39. РЭМ-изображение и рентгенограмма образца «ITO/Cu₂O» с нанесенным слоем наночастиц ZnO в течение 10 минут.

Для контроля нанесения модифицирующего слоя раствор наночастиц оксида цинка был нанесен на подложку из монокристаллического кремния при аналогичных условиях. На рентгенограмме образца «Si/ZnO» (рисунок 3.40) присутствуют рефлексы, относящиеся к кремнию (ICDD №41-1111) и оксиду цинка (ICDD № 75-1526). С учетом того, что нанесения наночастиц ZnO на кремний и Cu₂O проводились в одинаковых условиях, данный эксперимент может косвенно подтвердить нанесение модифицирующего покрытия на слой Cu₂O.

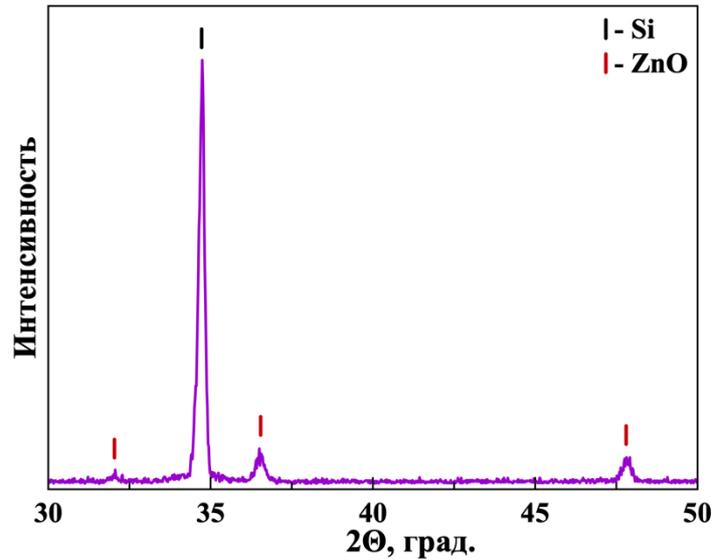


Рисунок 3.40. Рентгенограмма образца, полученного нанесением раствора наночастиц ZnO на кремниевую пластину.

Для измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) и подтверждения наличия *p-n* перехода в системе Cu₂O-ZnO был проведен модельный опыт: нанесение наночастиц ZnO проводили на пластину из монокристаллического кремния, которая выполняла роль токосъемника. Далее пластина с нанесенными наночастицами механически прижималась к слою Cu₂O на проводящей подложке и измеряли ВАХ полученной гетероструктуры. Данный модельный эксперимент необходим для измерения ВАХ, так как наночастицы ZnO не образуют сплошное покрытие на поверхности оксида меди (I) и прямой подвод контактов к слою оксида цинка невозможен.

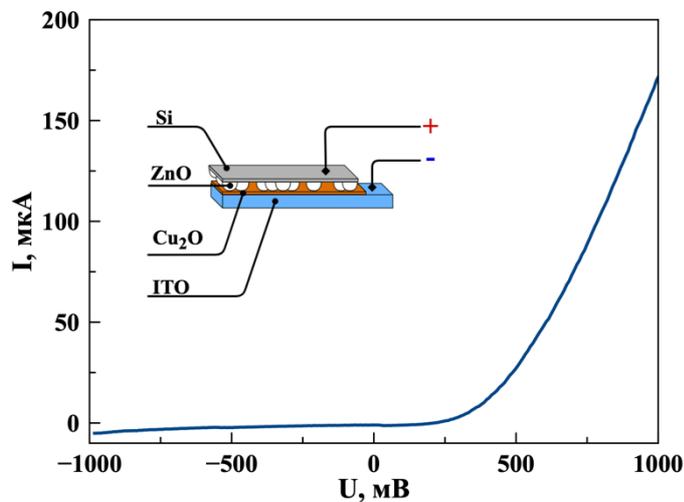


Рисунок 3.41. ВАХ гетероструктуры «ITO/Cu₂O/ZnO/Si».

Измерение величины тока от приложенного напряжения (рисунок 3.41) демонстрирует диодную ВАХ. Таким образом нанесение наночастиц оксида цинка на поверхность оксида меди (I) создает *p-n* переход на интерфейсе $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

Результаты измерения плотности фототока образцов «ITO/Cu₂O» и «ITO/Cu₂O/ZnO» представлены на рисунке 3.42.

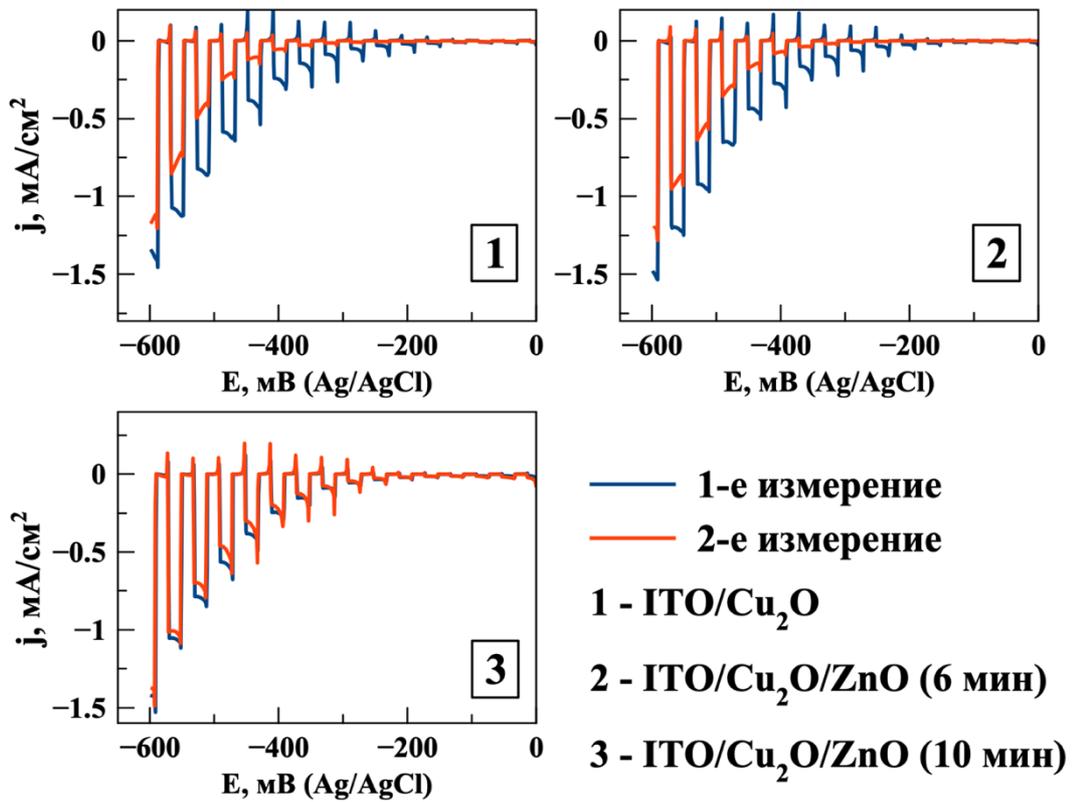


Рисунок 3.42. Зависимости плотности фототока от приложенного потенциала образцов «ITO/Cu₂O» «ITO/Cu₂O/ZnO» (с нанесением слоя ZnO в течение 6 и 10 минут) при первом и втором измерениях.

Согласно представленным графикам на рисунке 3.42, исходный образец «ITO/Cu₂O» и гетероструктуры «ITO/Cu₂O/ZnO» демонстрируют близкие величины плотности фототока при первых измерениях с небольшим увеличением показателя для модифицированных образцов. Для количественной оценки деградации полученных материалов были проведены повторные измерения плотности фототока для уже измеренных образцов. Сравнение величин относительного падения плотности фототока при повторных измерениях (Δj) для исходного и модифицированного образцов позволит оценить эффективность работы модифицирующего компонента в качестве защитного слоя. При повторных измерениях фотокатоды с нанесенным слоем оксида цинка демонстрируют большие величины плотности фототока по сравнению с исходным образцом. Для образцов, покрытых слоем ZnO, также наблюдаются меньшие значения Δj . Наилучшие показатели по стабильности работы получены для образца с нанесением слоя

наночастиц ZnO в течение 10 минут. Подобная зависимость наблюдается и для эффективности конверсии световой энергии (рисунок 3.43). Несмотря на незначительное уменьшение η_{light} для гетероструктуры «ITO/Cu₂O/ZnO (10 минут)» относительно исходного образца при повторных измерениях падение данной величины для модифицированного фотокатализатора значительно меньше. Обобщенные результаты измерения плотности фототока и η_{light} полученных образцов представлены в таблице 3.10.

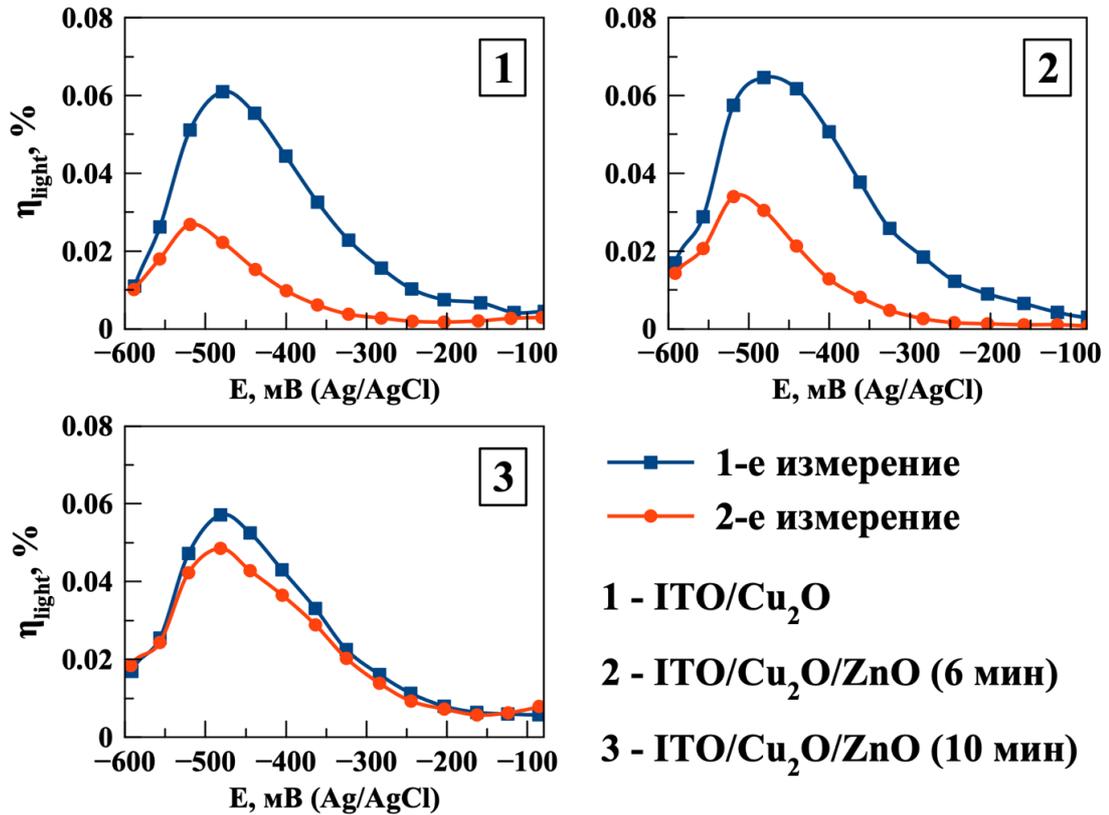


Рисунок 3.43. Эффективности конверсии световой энергии образцов «ITO/Cu₂O» «ITO/Cu₂O/ZnO» (с нанесением слоя ZnO в течение 6 и 10 минут) при первом и втором измерениях.

Таблица 3.10.

Результаты измерения j при -0.6 В (Ag/AgCl) и максимальные значения η_{light} образцов «ITO/Cu₂O» и «ITO/Cu₂O/ZnO»

Параметр		Образец		
		«ITO/Cu ₂ O»	«ITO/Cu ₂ O/ZnO» (6 мин)	«ITO/Cu ₂ O/ZnO» (10 мин)
j , mA/cm ²	1-е измерение	-1.41	-1.53	-1.44
	2-е измерение	-1.12	-1.23	-1.40
Δj , %		21	20	3
η_{light} , %	1-е измерение	0.061	0.065	0.057
	2-е измерение	0.027	0.034	0.049

Увеличение плотности фототока при повторных измерениях для модифицированных образцов «ITO/Cu₂O/ZnO» связано со снижением скорости фотодеградации светопоглощающего слоя. Повышение стабильности работы фотокатода связано с созданием *p-n* перехода на интерфейсе Cu₂O/ZnO, что способствует экстракции электронов из светопоглощающего слоя и препятствует их участию в процессе разрушения слоя Cu₂O [73, 237, 238].

3.3.2. Гетероструктуры Cu₂O/углеродные материалы на прозрачных проводящих подложках

С целью повышения эффективности работы фотокатализаторов в процессе разложения воды в настоящее время распространен метод модификации фотоматериалов с помощью углеродных материалов (УМ): графен и оксид графена, фуллерены, углеродные нанотрубки и углеродные наночастицы. Интерес к данным материалам в области фотокатализа связан с их большой удельной поверхностью, высокой электропроводностью за счет π - π сопряжения и возможностью гибкого регулирования их физико-химических свойств путем изменения химического состава [239, 240].

Углеродные наночастицы (УНЧ) представляют собой 0-D частицы с диаметром менее 10 нм, состоящие из сферического углеродного каркаса (с sp^2 и sp^3 гибридизацией атомов углерода) покрытого различными функциональными группами (гидроксильные, карбоксильные, аминогруппы и т.д.) [241, 242]. Данные материалы рассматриваются в качестве фотокатализаторов или модифицирующего слоя для фотокатализаторов в областях конверсии углекислого газа, разложения органических загрязнителей и получения водорода. Использование УНЧ в качестве дополнительного функционального слоя позволило в некоторых случаях увеличить фотокаталитическую активность фотокатодов и снизить скорость его деградации. Повышение эффективности объясняется двумя основными факторами: улучшением сепарации фотогенерированных зарядов за счет переноса электронов на частицы УНЧ и снижением потенциального барьера в процессе образования водорода [241]. Данные свойства, а также простота получения обуславливают перспективность использования УНЧ в качестве модифицирующего слоя для повышения эффективности работы фотокатодов на основе Cu₂O.

Графен и его производные рассматриваются во множестве работ как перспективные материалы для модифицирования свойств фотокатализаторов в процессе разложения воды. Графен представляет собой 2-D структуру, состоящие из гексагонально-упорядоченных атомарных слоев (до 10 слоев), в узлах которых находятся атомы углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии [170]. Интерес к данному материалу связан с его уникальными физико-химическими свойствами [171, 243, 244]:

- 1) высокая удельная площадь поверхности ($\sim 2600 \text{ м}^2/\text{г}$), что позволяет существенно повысить число активных центров на поверхности фотокатализатора;
- 2) высокие значения подвижности носителей заряда ($2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и проводимости (10^6 См/см), обеспечивающие эффективный транспорт зарядов;
- 3) высокий показатель оптической прозрачности для видимой части спектра ($\sim 97.7\%$).

Все вышперечисленные факторы обуславливают перспективность использования графена в качестве модифицирующей добавки для фотокатализаторов. Однако сложности при получении графена и его перенос препятствуют широкому использованию материала в данной области. В большинстве работ вместо графена применяют оксид графена (ОГ) [171, 245]. В данном разделе работы впервые представлены результаты модифицирования фотокатодов на основе Cu_2O с использованием УНЧ и трех образцов ОГ, различающихся морфологией, методом получения и степенью окисленности.

3.3.2.1. Морфология и спектральные характеристики углеродных материалов

В процессе синтеза гетероструктур состава «FTO/ Cu_2O /УМ» использовали УНЧ и ОГ. УНЧ синтезированы методом сольвотермальной обработки спиртового раствора ортофенилендиамина. В качестве образцов ОГ использовали: 1) ОГ, полученный модифицированным методом Хаммерса (ОГ_{ХАМ}); 2) микрофракцию (м-ОГ_{ЭХ}) и 3) нанодифракцию (н-ОГ_{ЭХ}) ОГ, полученные электрохимическим расслоением графита в органическом растворителе (м-ОГ_{ЭХ}). Разделение фракций осуществляли путем диализа в деионизированной воде. Концентрация образцов ОГ составляла 0.1 мг/мл^2

Спектр поглощения спиртовой смеси УНЧ (рисунок 3.44 а) содержит максимумы поглощения в УФ- ($\lambda = 210, 238$ и 293 нм) и видимом диапазоне ($\lambda = 430 \text{ нм}$). В соответствии с литературными данным [246, 247], пики поглощения в УФ области соответствуют π - π^* переходам связи $\text{C}=\text{C}$ в ядре УНЧ (sp^2 углеродная сеть) и ароматической системе. Пик поглощения при 430 нм относится к электронным переходом в связях углерод-азот.

² Синтез и анализ образцов ОГ осуществлялись аспирантом ФНМ МГУ Сьюй С. под руководством м.н.с., к.х.н. Капитановой О.О.

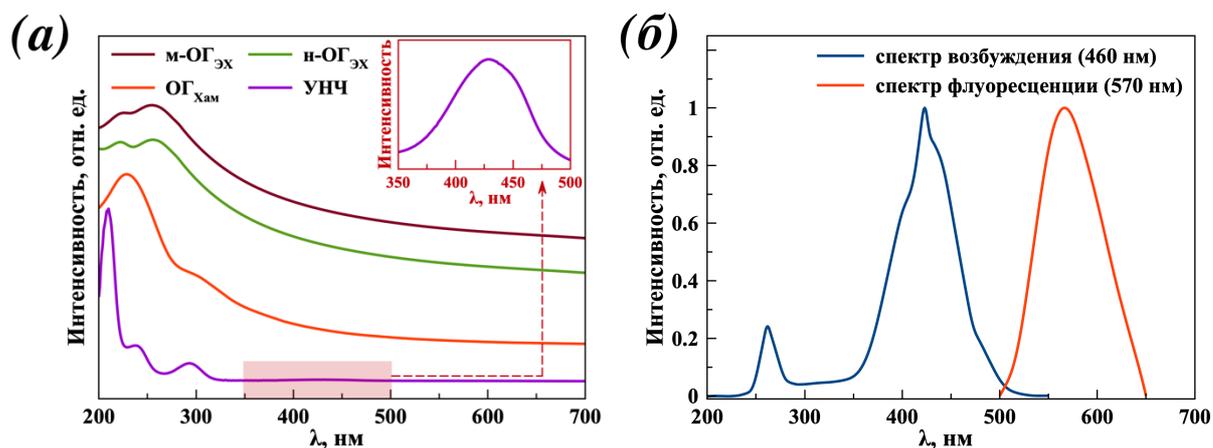


Рисунок 3.44. (а) Спектры поглощения суспензий УМ; вставка – спектр образца при меньшем разбавлении спиртовой смеси УНЧ на диапазоне 350 – 500 нм; (б) спектры возбуждения и испускания флуоресценции УНЧ.

Согласно спектрам поглощения образцы ОГ, аналогично УНЧ, демонстрируют интенсивное поглощение излучения в УФ диапазоне. Спектр наиболее окисленного образца $ОГ_{ХАМ}$ содержит два пика поглощения при 230 и 300 нм, соответствующие электронным переходам $\pi-\pi^*$ в связях С-С и $n-\pi^*$ в связях С=О соответственно [248]. На спектрах образцов, полученных электрохимическим методом ($m-ОГ_{ЭХ}$ и $n-ОГ_{ЭХ}$) наблюдается батохромный сдвиг пика 230 нм до 256 нм и исчезновение максимума при 300 нм. Данные изменения на спектре согласуются с другими работами и связаны с уменьшением степени окисленности препаратов ОГ [249, 250]. Пик при 222 нм для образцов $m-ОГ_{ЭХ}$ и $n-ОГ_{ЭХ}$, вероятно, связан с присутствием на поверхности областей с разной степенью окисленности обусловленное электрохимическим методом получения.

Из спектров возбуждения и испускания флуоресценции (рисунок 3.44 б) следует, что образец УНЧ способен излучать свет в видимом диапазоне с высокой интенсивностью при длине волны 570 нм (желто-зеленый диапазон). На спектре возбуждения присутствуют два основных пика при 260 и 423 нм, что связано с переходами $\pi-\pi^*$ (С=С) и $n-\pi^*$ (С=N) и согласуется с данными УФ-видимой спектроскопии и с данными, представленными в работе [186].

Согласно микроизображениям РЭМ и ПЭМ образцы $ОГ_{ХАМ}$ и $m-ОГ_{ЭХ}$ (рисунок 3.45 а, б) представляют собой пластины со средним латеральным размером 7 мкм. Образец $n-ОГ_{ЭХ}$ состоит из наночастиц со средним диаметром ~ 3 нм (рисунок 3.45 в), что по морфологии очень близко к УНЧ. Размер УНЧ, согласно работе [186] составляет 8 нм.

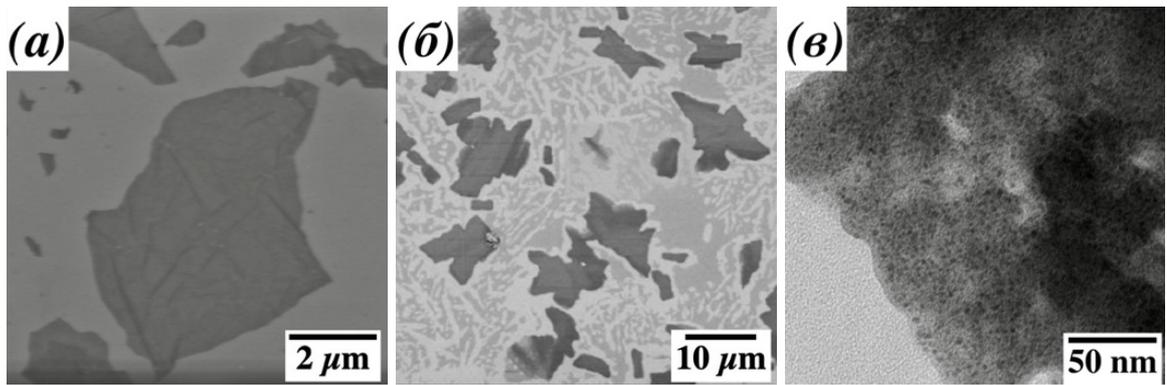


Рисунок 3.45. РЭМ-изображения образцов $ОГ_{ХАМ}$ (а), $м-ОГ_{ЭХ}$ (б) и ПЭМ-изображение $н-ОГ_{ЭХ}$ на слое Cu_2O (в).

Из анализа спектров РФЭС (рисунок П.1) установлено, что наименьшей степенью окисленности ($C/O = 8.7$) среди представленных образцов соответствует $м-ОГ_{ЭХ}$. Смесь фракций $м-ОГ_{ЭХ}$ и $н-ОГ_{ЭХ}$ демонстрирует меньшее соотношение $C/O = 4.5$ (степень окисленности) по отношению к отдельной фракции $м-ОГ_{ЭХ}$ из-за более высокой окисленности фракции $н-ОГ_{ЭХ}$. В спектре образца $ОГ_{ХАМ}$ компонента $C-C$ демонстрирует наименьшую интенсивность по сравнению со спектрами других образцов. Степень окисленности данного препарата выше по сравнению с другими и достигает величины $C/O = 1.7$ (рисунок 3.46 а).

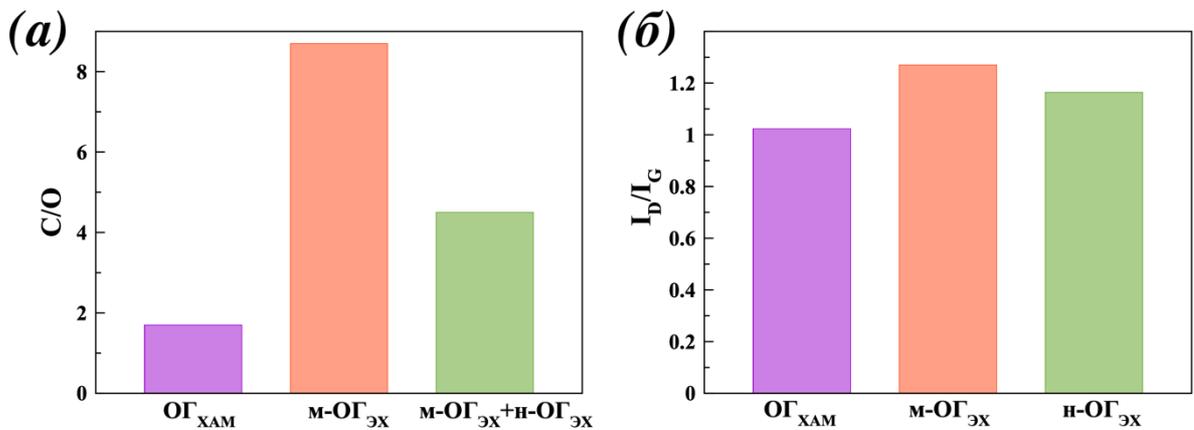


Рисунок 3.46. (а) Соотношение C/O для каждого образца по данным РФЭС и (б) соотношение интенсивности пиков I_D/I_G для каждого образца по данным КР-спектроскопии.

На спектрах КР образцов $ОГ$ (рисунок П.2) присутствуют два основных пика при 1328 и 1605 см^{-1} , которые относятся к D и G полосам оксида графена. G полоса соответствует рассеянию первого порядка моды E_{2g} . Пик D связан со структурными дефектами графитового слоя, обусловленными образованием различных кислородсодержащих групп на поверхности [251]. Для образцов $ОГ$ (рисунок 3.46 б) наблюдается повышение интенсивности D линии относительно G линии (I_D/I_G) в следующем ряду: $ОГ_{ХАМ}$ (1.024) < $н-ОГ_{ЭХ}$ (1.165) < $м-ОГ_{ЭХ}$ (1.271). Повышение

I_D/I_G коррелирует с уменьшением степени окисленности ОГ и согласуется с данными РФЭС для данных образцов.

3.3.2.2. Выбор методики нанесения углеродных материалов

Первый этап получения гетероструктур «FTO/Cu₂O/УМ» состоял в подборе оптимальной методики нанесения модифицирующего покрытия с целью получения равномерного слоя УМ на поверхности фотокатализатора, которая представляет собой покрытие проводящего слоя FTO микрокристаллами Cu₂O (рисунок 3.25 *г*). Сначала были опробованы два метода для нанесения слоя УМ на поверхность пластин монокристаллического кремния: накапывание водной суспензии УМ с последующим высыханием растворителя и намораживание водной суспензии УМ с дальнейшей сублимационной сушкой. Для нанесения использовали образец м-ОГ_{ЭХ}. На рисунке 3.47 представлены изображения поверхностей подложек кремния после нанесения слоя УМ накапыванием (рисунок 3.47 *а*) и намораживанием водной суспензии УМ (рисунок 3.47 *б, в*).

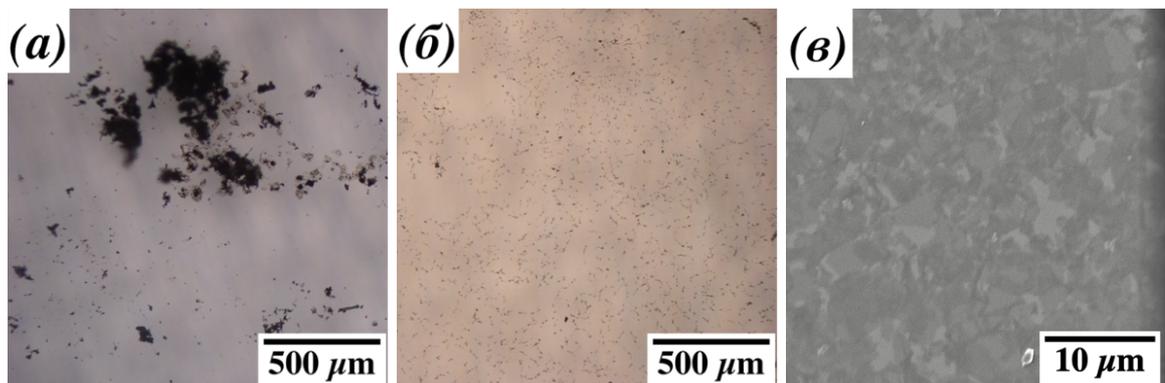


Рисунок 3.47. Оптические фотографии поверхности монокристаллических подложек кремния: (а) после накапывания суспензии м-ОГ_{ЭХ} и высыхания при комнатной температуре, (б) после намораживания суспензии м-ОГ_{ЭХ} и сублимационной сушки; (в) микроизображения РЭМ образца после намораживания суспензии м-ОГ_{ЭХ} и сублимационной сушки.

После накапывания суспензии м-ОГ_{ЭХ} с дальнейшим высыханием на поверхности образуются крупные агрегаты частиц м-ОГ_{ЭХ}, которые неравномерно распределены по подложке с преимущественным содержанием в центре высыхания капли (рисунок 3.47 *а*). Образование агрегатов связано с удержанием частиц м-ОГ_{ЭХ} при высыхании капли силами поверхностного натяжения, что приводит к концентрированию частиц, их слипанию и выпадению в виде крупных агрегатов на поверхности. Намораживание слоя м-ОГ_{ЭХ} на подложку с последующей сублимационной сушкой приводит к равномерному распределению модифицирующего покрытия по всей поверхности светопоглощающего слоя (рисунок 3.47 *б, в*). Быстрое намораживание суспензии в жидком азоте препятствует агрегации из-за фиксации частиц м-ОГ_{ЭХ}

в жесткой матрице льда. В процессе сублимационной сушки вода уходит постепенно, позволяя частицам более равномерно оседать на подложку (рисунок 3.48).

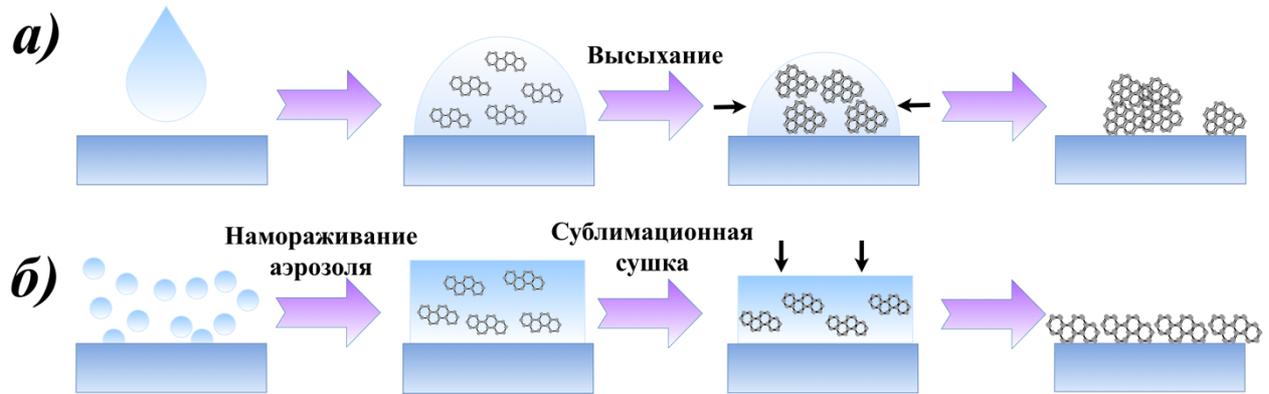


Рисунок 3.48. Схема нанесения слоя м-ОГЭХ: (а) накопыванием с последующим высыханием, (б) намораживанием с последующей сублимационной сушкой.

Равномерность нанесения слоя м-ОГЭХ методом намораживания подтверждается данными КР-спектроскопии не только для монокристаллических пластин кремния, но и рабочих подложек с оксидом меди (I) (рисунок 3.49). Максимумы, соответствующие D и G модам ОГ, присутствуют на всех спектрах при линейном сканировании по поверхности образца «FTO/Cu₂O/м-ОГЭХ».

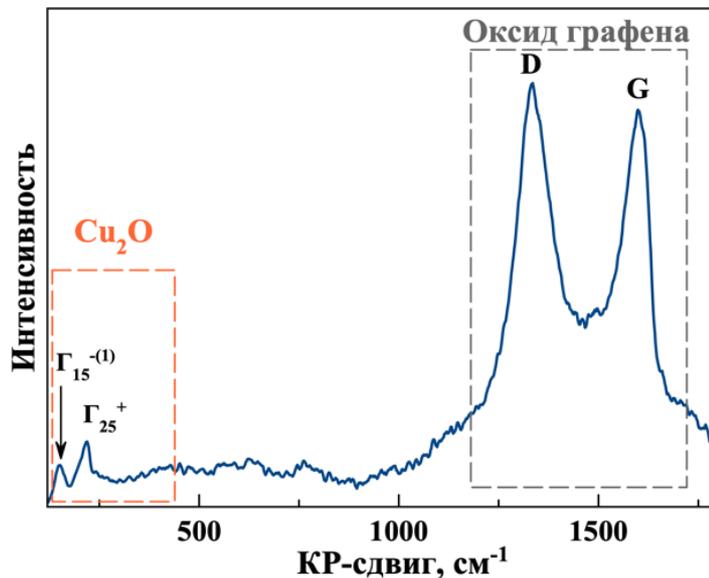


Рисунок 3.49. КР-спектр гетероструктуры «FTO/Cu₂O/м-ОГЭХ».

Измерение фотокаталитической активности в процессе разложения воды образца «FTO/Cu₂O/м-ОГЭХ», полученного методом накопывания раствора (рисунок 3.50), демонстрирует увеличение плотности фототока при низких значениях напряжения (до -400 мВ) по сравнению с «FTO/Cu₂O». Удлиненные пики (спайки) на графике связаны с процессами электрон-дырочной рекомбинации в результате низкой скорости переноса заряда через слой ОГ за счет присутствия большого количества дефектов, которые служат ловушками электронов [9,

252]. При более равномерном нанесении слоя м-ОГ_{ЭХ} методом намораживания подобные спайки не наблюдается, что связано с повышением кинетики переноса заряда через межфазную границу. Также намораживание слоя м-ОГ_{ЭХ} позволяет повысить плотность фототока в процессе фоторазложения воды на всем диапазоне приложенного потенциала.

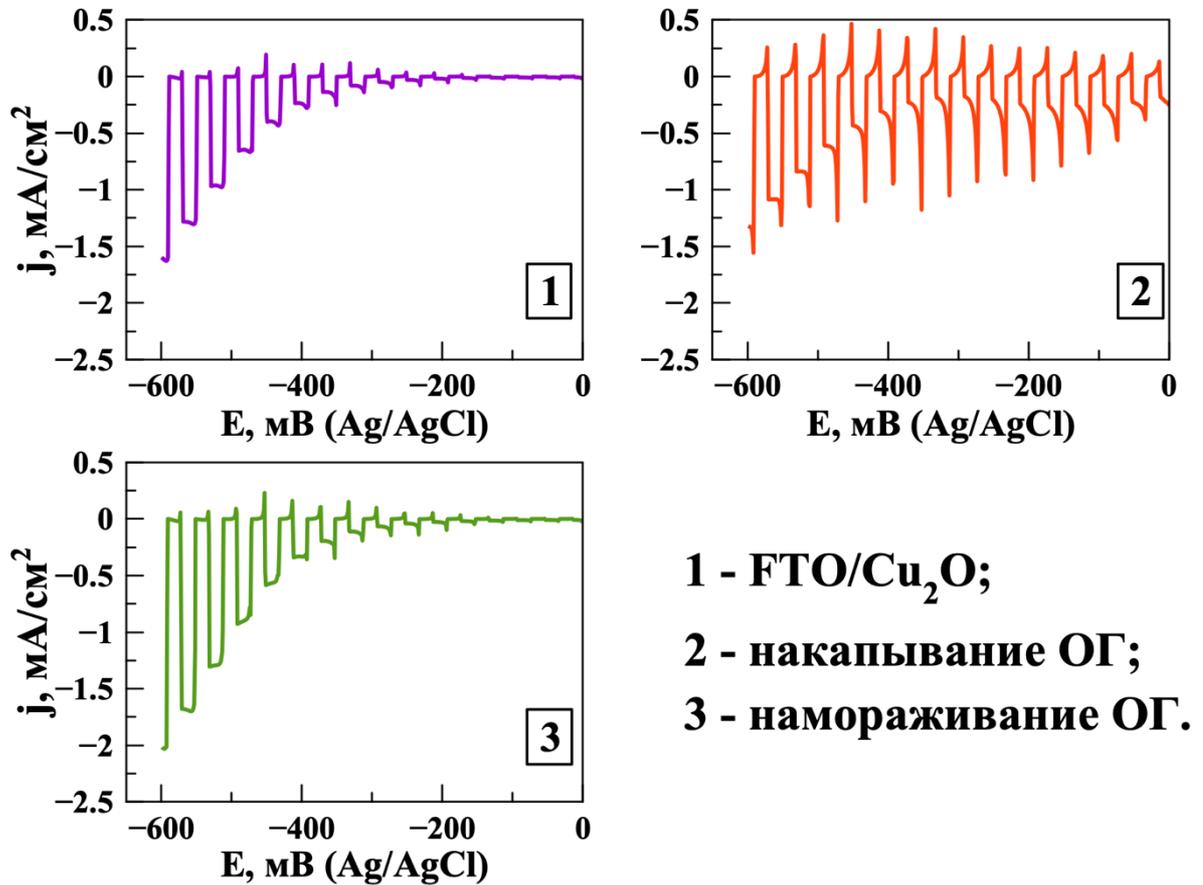


Рисунок 3.50. Зависимости плотности фототока от приложенного потенциала для исходного образца «FTO/Cu₂O» и образцов «FTO/Cu₂O» с накапливанием и намораживанием слоя м-ОГ_{ЭХ}.

Согласно полученным данным, намораживание суспензии УМ с последующей сублимационной сушкой обеспечивает нанесение равномерного слоя модифицирующего материала на поверхности светопоглощающего слоя. Гетероструктура «FTO/Cu₂O/м-ОГ_{ЭХ}», полученная методом намораживания, демонстрирует высокую фотокаталитическую активность в процессе разложения воды по сравнению с образцом, полученным накапливанием суспензии м-ОГ_{ЭХ}. На основании полученных результатов в дальнейшей работе для получения модифицирующих покрытий УМ на поверхности фотокатализатора использовали метод намораживания водной суспензии УМ с сублимационной сушкой.

3.3.2.3. Фотокаталитическая активность гетероструктур «FTO/Cu₂O/УМ»

Вольт-амперные характеристики исходных слоев «FTO/Cu₂O» и образцов с нанесенным слоем ОГ (рисунок 3.51) демонстрируют близкую к линейной зависимость в темноте и под действием света, а также высокую величину фотоотклика при облучении образцов белым светом. В ряду «FTO/Cu₂O» – «FTO/Cu₂O/ОГ_{ХАМ}» – «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}» наблюдается повышение величины фото-ЭДС (от 1.8 для исходного образца до 4.0 мВ для «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}»). Увеличение фото-ЭДС коррелирует с уменьшением степени окисленности модифицирующей добавки и связано с более эффективным разделением зарядов в итоговой гетероструктуре.

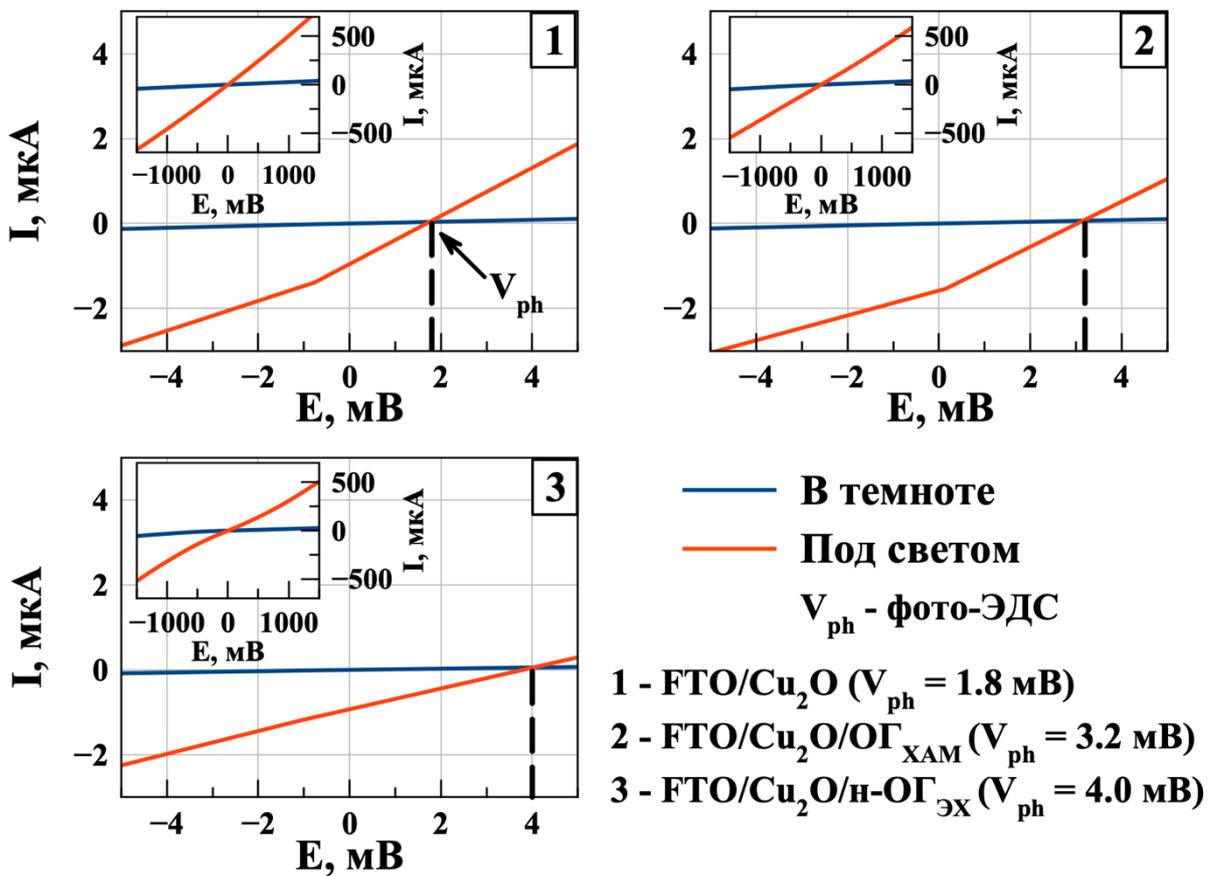


Рисунок 3.51. Вольтамперные характеристики в темноте и при освещении образцов «FTO/Cu₂O», «FTO/Cu₂O/ОГ_{ХАМ}» и «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}».

Отсутствие выпрямляющего барьера и, одновременно, малое искривление ВАХ образцов с нанесенным слоем ОГ можно объяснить неравномерностью структур и самой геометрией вертикального (относительно подложки) нанесения модифицирующего слоя. Согласно модели химического строения ОГ, представленной на рисунке 3.52, можно формально выделить три различные по составу области: полностью окисленный графен, графеновые наноленты и восстановленный ОГ. Существование таких областей объясняется тем, что кислородные группы

в восстановленном ОГ не располагаются равномерно по всей поверхности, а имеют тенденцию к группированию вследствие понижения энергии системы [253]. В результате группы образуют окисленные области на графене, в которых атомы углерода находятся в sp^3 гибридизованном состоянии. Данные локализованные участки имеют большое сопротивление и препятствуют переносу фотогенерированных носителей от светопоглощающего слоя. Графеновые области большого поперечного размера (> 10 нм), наоборот, имеют высокую электрическую проводимость (электронную и дырочную). Так как работа выхода графена (4.2 эВ) [254] меньше соответствующей величины для оксида меди (I) (4.8 эВ) (п. 1.8.2.1), поверхностный слой полупроводника обогащается электронами, что способствует переходу фотогенерированных электронов на графеновую область и формированию в контактной области встроенного поля. Согласно работам [253, 255, 256] свойства узких участков графена (< 10 нм) между sp^3 гибридизованными областями зависят от поперечного размера. При этом, квантово-размерный эффект при локализации носителей, ограниченных размером, приводит к открытию запрещенной зоны. Графеновые наноленты [255 – 257] могут обладать как p так и n типом проводимости. В результате данные участки могут образовывать барьерные $p-n$ и $p-p$ гетеропереходы и давать выпрямляющий вклад в итоговую ВАХ. Следует отметить, что в случае латерального использования слоя ОГ, когда ток проходил бы вдоль основной плоскости графеновых листов, то происходило бы усреднение общей картины и мы бы видели в целом проводящие, полупроводниковые или изолирующие характеристики в зависимости от степени окисленности ОГ.

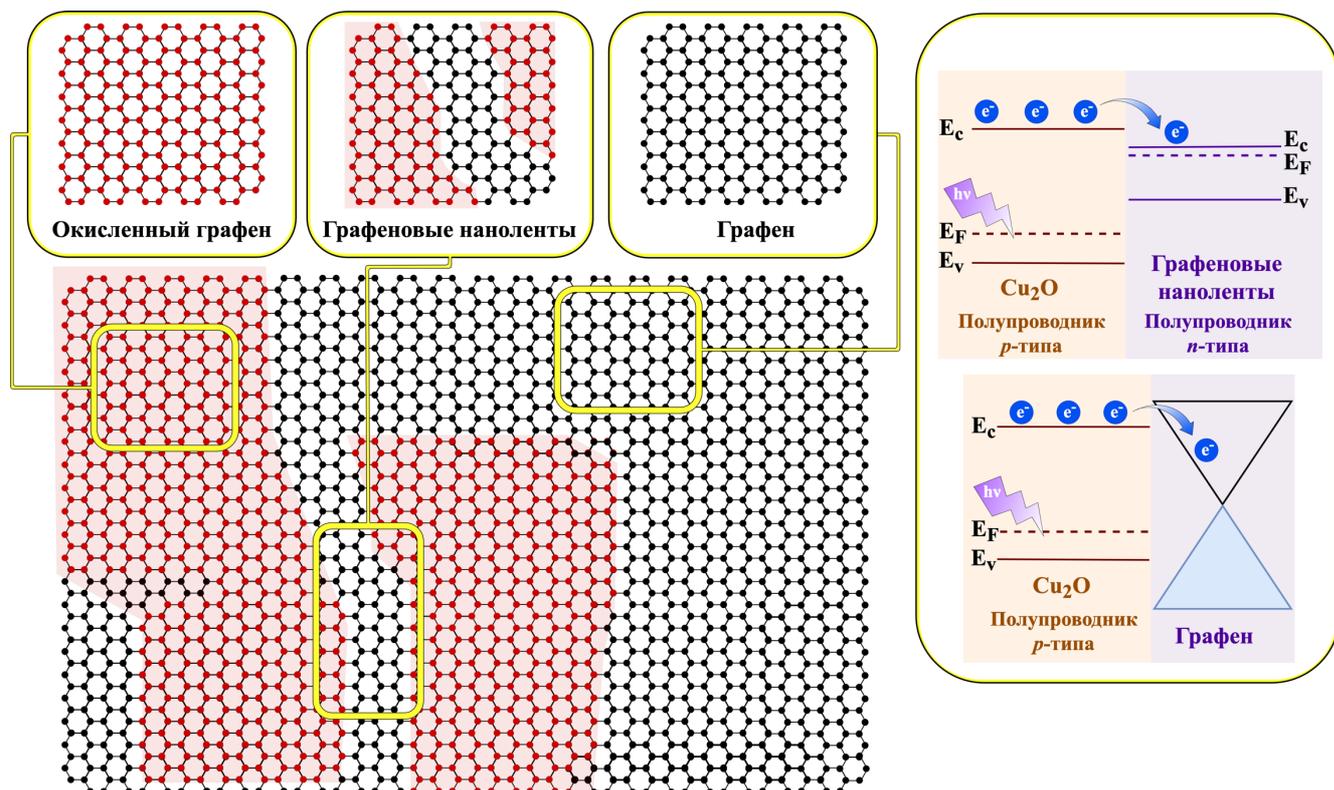


Рисунок 3.52. Общий вид микроструктуры ОГ и схематические диаграммы энергетических зон контактов Cu_2O /оксид графена (восстановленный) и Cu_2O /графен; E_c , E_v , E_F – дно зоны проводимости, потолок валентной зоны и уровень Ферми соответствующих компонентов.

В работе [258] приведены результаты исследования взаимодействия катионов Au^{3+} и Rh^{3+} с поверхностью ОГ и их электровосстановление. Согласно представленным данным адсорбция катионов на поверхности происходит путем связывания с кислородными группами ОГ. Приложение внешнего потенциала к ОГ приводит к восстановлению и осаждению частиц золота и рутения, но не сплошному, а локальному. Причем окисленные участки ОГ выступают в качестве центров адсорбции-десорбции, а восстановленные – медиаторами переноса электрона. Аналогично можно предположить, что для структуры Cu_2O /ОГ миграция фотогенерированных электронов, через графеновую часть, происходит к протонам, адсорбция которых протекает на кислородных группах ОГ, с последующим образованием водорода. В результате, наилучшей эффективностью в качестве модифицирующего покрытия обладает ОГ в промежуточной степени окисленности, что согласуется с данными, представленными в работе [259].

а) Рассмотрим результаты измерения фотокаталитических свойств гетероструктур с УНЧ. Несмотря на теоретическую обоснованность нанесения УНЧ на пленки оксида меди (I) для повышения эффективности работы фотокатодов, в данной работе нанесение УНЧ на поверхность «FTO/ Cu_2O » привело к уменьшению плотности фототока в процессе разложения воды по сравнению с исходным образцом (рисунок 3.53). Величина j гетероструктуры «FTO/ Cu_2O /УНЧ»

снижается до величины -1.06 mA/cm^2 по сравнению с -1.63 mA/cm^2 для немодифицированного образца.

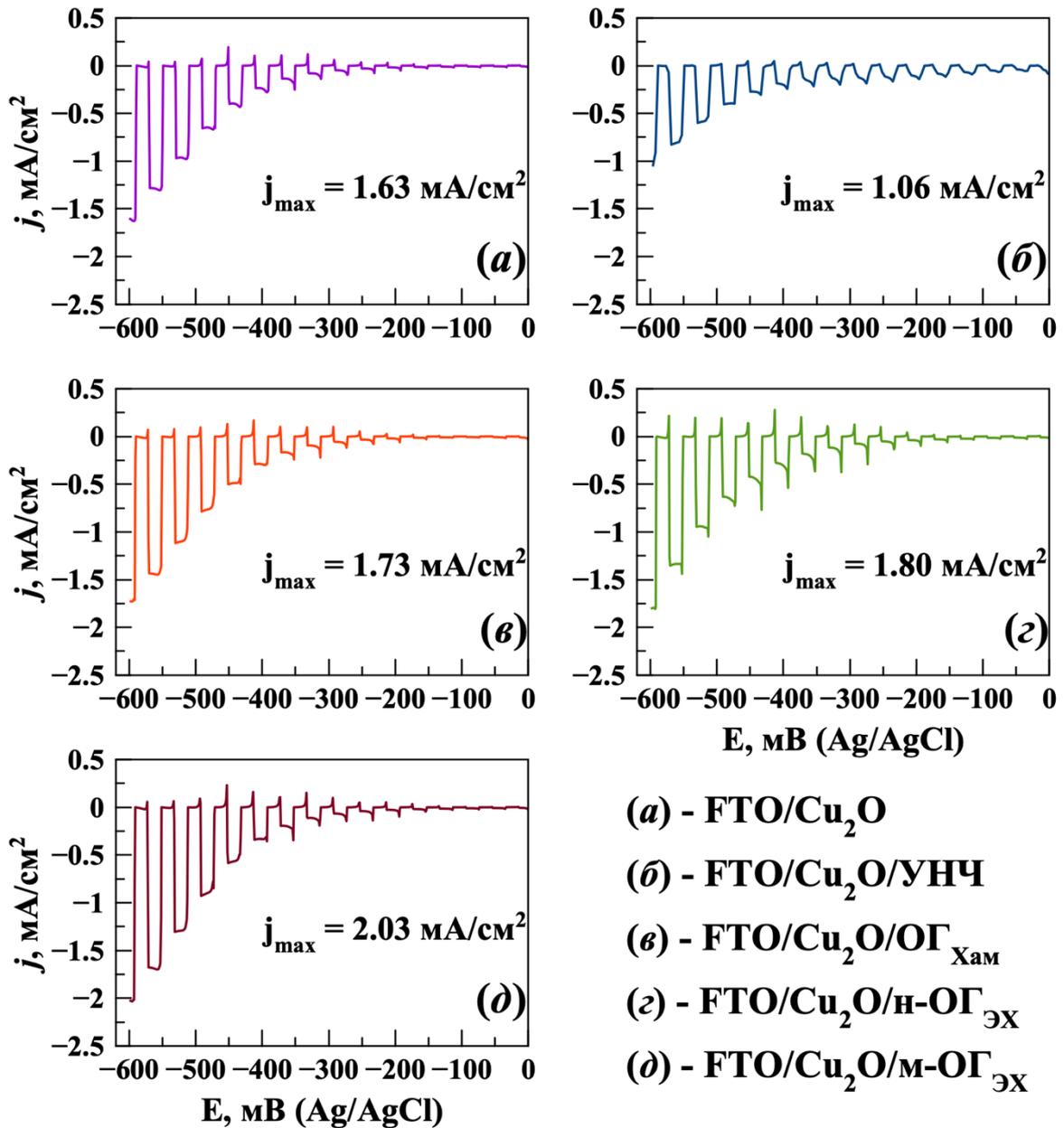


Рисунок 3.53. Графики зависимости плотности фототока для образцов «FTO/Cu₂O/УМ».

Снижение фотокаталитической активности модифицированных образцов FTO/Cu₂O/УНЧ связано с двумя основными факторами:

- 1) снижение интенсивности света, попадающего на светопоглощающий слой в результате поглощения части диапазона УНЧ;
- 2) высокая скорость электрон-дырочной рекомбинации на множестве дефектов (поверхностных функциональных группах, которые могут выступать в качестве ловушек дырок и электронов) в УНЧ [242].

б) Результаты фотокалалитических измерений для гетероструктур с ОГ приведены на рисунке 3.53. Согласно графикам зависимости плотности фототока от потенциала для всех образцов нанесение слоя ОГ приводит к значительному увеличению плотности фототока на всем диапазоне приложенного потенциала. Максимальная плотность фототока увеличивается в следующем ряду: «FTO/Cu₂O/ОГ_{ХАМ}» (-1.73 мА/см²) < «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}» (-1.80 мА/см²) < «FTO/Cu₂O/м-ОГ_{ЭХ}» (-2.03 мА/см²). На графике гетероструктуры «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}» присутствуют спайки, подобные для образца, полученного методом накопывания (рисунок 3.50). Спайки на графиках, вероятно, связаны с локальной агломерацией наночастиц и большей вероятностью рекомбинации при прохождении электрона через наночастицу по сравнению с двумерными слоями ОГ.

Для гетероструктур «FTO/Cu₂O/УНЧ» также падает максимальная эффективность конверсии световой энергии до 0.04 % по сравнению с исходным значением 0.07 % для «FTO/Cu₂O» (рисунок 3.54). Максимальная величина параметра η_{light} , среди образцов ОГ, соответствует м-ОГ_{ЭХ} и минимальна для н-ОГ_{ЭХ}, однако при потенциалах выше -0.35 В наибольшую эффективность демонстрирует второй образец.

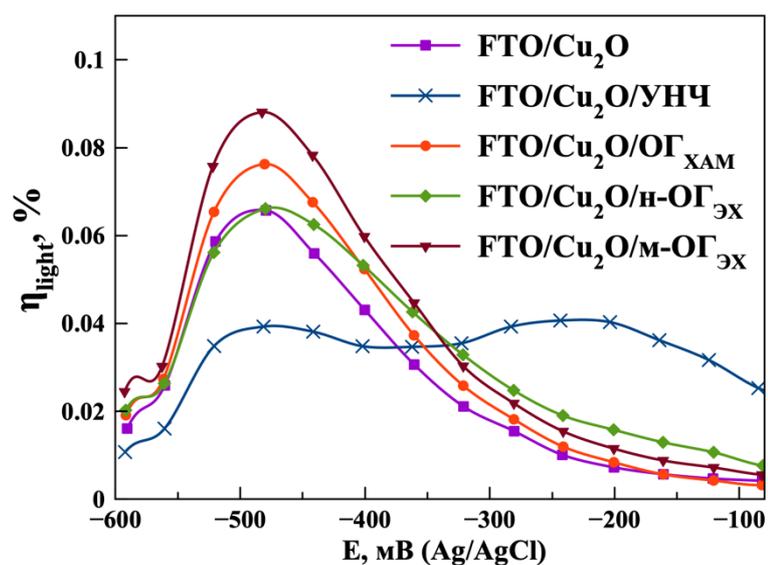


Рисунок 3.54. Эффективности конверсии световой энергии гетероструктур «FTO/Cu₂O/УМ».

Результаты измерения j при -0.6 В (Ag/AgCl), максимальные значения η_{light} гетероструктур состава «FTO/Cu₂O/УМ» и физико-химические свойства используемых образцов ОГ

Параметр	Образец				
	«FTO/Cu ₂ O»	«FTO/Cu ₂ O/ УНЧ»	«FTO/Cu ₂ O/ ОГ _{ХАМ} »	«FTO/Cu ₂ O/ н-ОГ _{ЭХ} »	«FTO/Cu ₂ O/ м-ОГ _{ЭХ} »
j , мА/см ²	-1.63	-1.06	-1.73	-1.80	-2.03
η_{light} , %	0.066	0.041	0.076	0.066	0.088
Морфология частиц ОГ	-	наночастицы	пластины	наночастицы	пластины
I_D/I_G (КР-спектроскопия)	-	-	1.024	1.165	1.271
C/O (РФЭС)	-	-	4.5	-	8.7

Увеличение фотокаталитической активности гетероструктур «FTO/Cu₂O/ОГ» относительно «FTO/Cu₂O» связано с повышением эффективности сепарации фотогенерированных зарядов в результате межфазного разделения на интерфейсе Cu₂O/ОГ. Перенос электронов со светопоглощающего слоя на модифицирующий материал препятствует рекомбинации зарядов и протеканию побочных процессов фотодеградации Cu₂O (рисунок 3.55) [38, 260].

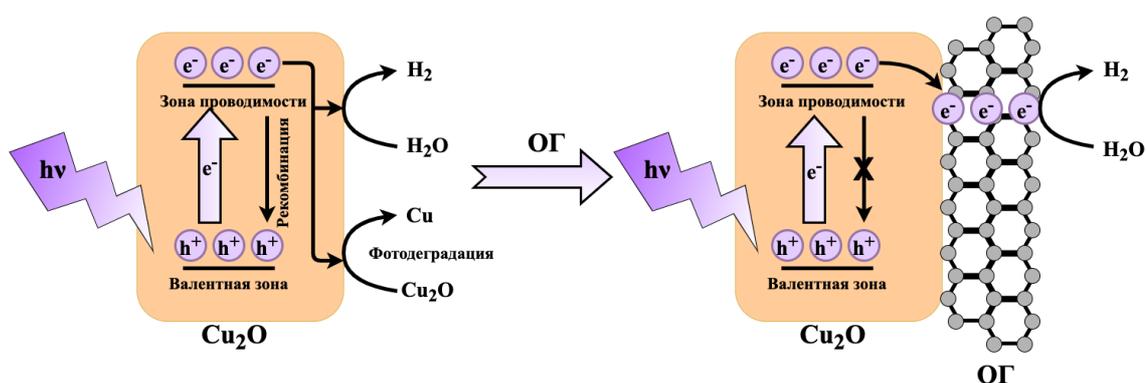


Рисунок 3.55. Схема повышения фотокаталитической активности фотоэлектрода нанесением слоя ОГ.

Согласно данным, представленным в таблице 3.11, повышение плотности фототока для гетероструктур «FTO/Cu₂O/ОГ» коррелирует с уменьшением степени окисленности ОГ (отношение C/O из спектров РФЭС и I_D/I_G из спектров КР). Уменьшение степени окисленности ОГ приводит к увеличению проводимости материала и ускоряет процесс переноса фотогенерированных зарядов к активным центрам [249, 261].

Скорость переноса электрона на интерфейсе «Cu₂O/ОГ» определяется уравнением 3.54 [259]:

$$k_{et} = n_s \cdot k_0 = n_0 \cdot e^{\frac{-qV_s}{kT}} \cdot k_0(N_{DA}, \lambda, qV_s) \quad (3.54)$$

где n_s – концентрация электронов на поверхности Cu₂O; n_0 – равновесная объемная концентрация электронов; q – заряд электрона; k – константа Больцмана; T – температура; $k_0 = f(N_{DA}, \lambda, qV_s)$ – вероятность переноса одного электрона, где N_{DA} – сила электростатического взаимодействия между Cu₂O и ОГ, λ – энергия реорганизации.

Согласно данным, представленным в работе [259], уменьшение степени окисленности ОГ, нанесенного на поверхность полупроводника, коррелирует с понижением величины поверхностного потенциала V_s . Уменьшение поверхностного потенциала приводит к двойному эффекту: повышение количества электронов на межфазной границе «Cu₂O/ОГ» (n_s) и одновременное уменьшение вероятности переноса электрона (k_0). Для полученных образцов, вероятно, процесс переноса лимитируется подводом зарядов к границе «Cu₂O/ОГ» и скорость переноса электрона увеличивается с уменьшением степени окисленности ОГ, что согласуется с полученными данными.

Так как УНЧ не демонстрируют повышения эффективности работы фотокатода на первом цикле измерения, то дальнейшее исследование стабильности соответствующей гетероструктуры не проводили. При повторных измерениях плотности фототока (рисунок 3.56) гетероструктуры «FTO/Cu₂O/ОГ» демонстрируют увеличение j по сравнению с исходной «FTO/Cu₂O». Образцы «FTO/Cu₂O/ОГ_{ХАМ}» и «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}» демонстрируют меньшее изменение j относительно первого измерения. Для исходного образца «FTO/Cu₂O» и «FTO/Cu₂O/м-ОГ_{ЭХ}» величины Δj практически совпадают.

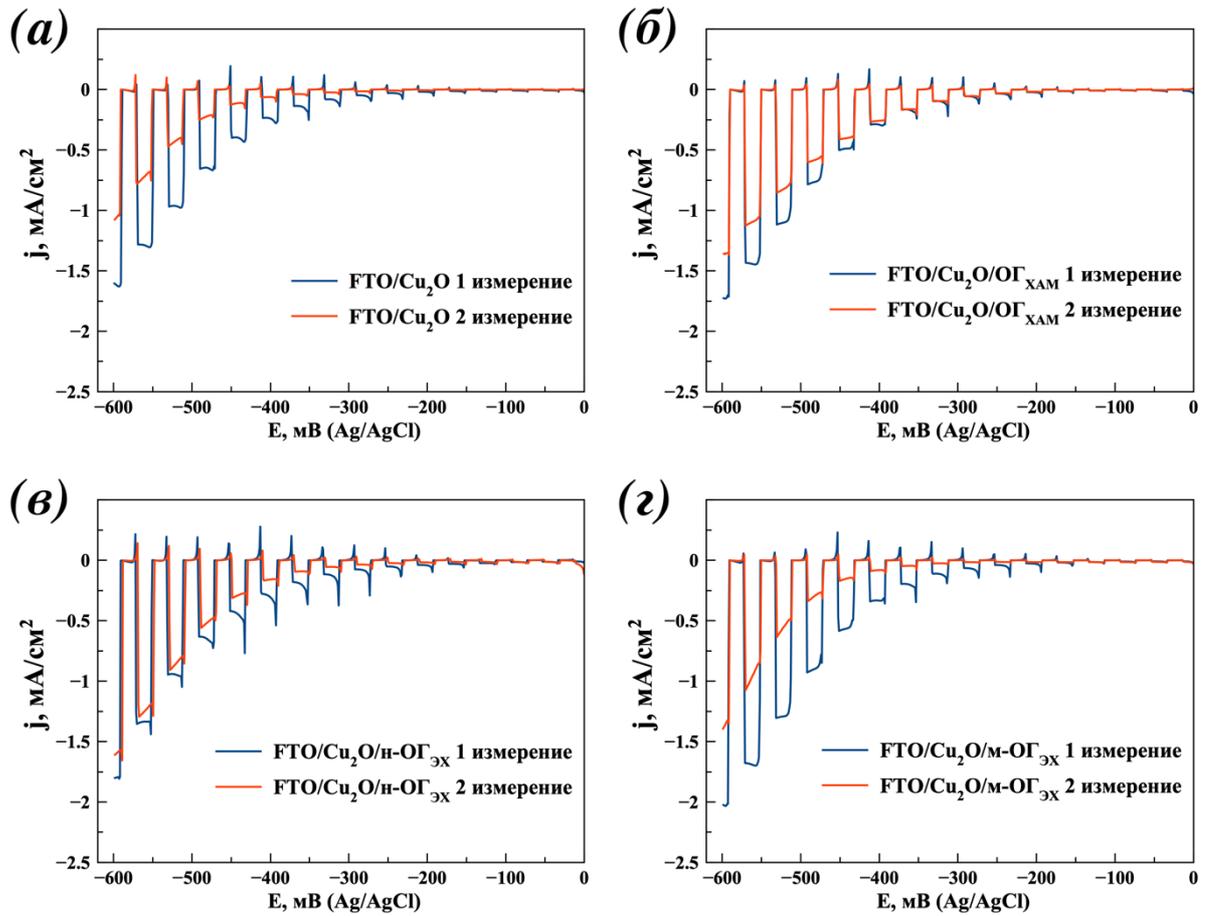


Рисунок 3.56. Зависимости плотности фототока от приложенного потенциала при первом и втором измерениях образцов: (а) «FTO/Cu₂O», (б) «FTO/Cu₂O/ОГ_{ХАМ}», (в) «FTO/Cu₂O/м-ОГ_{ЭХ}», (з) «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}».

Плотность фототока при повторных измерениях изменяется в ряду: «FTO/Cu₂O» < «FTO/Cu₂O/ОГ_{ХАМ}» < «FTO/Cu₂O/м-ОГ_{ЭХ}» < «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}». Эффективность конверсии световой энергии: «FTO/Cu₂O» < «FTO/Cu₂O/м-ОГ_{ЭХ}» < «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}» < «FTO/Cu₂O/ОГ_{ХАМ}». (таблица 3.12).

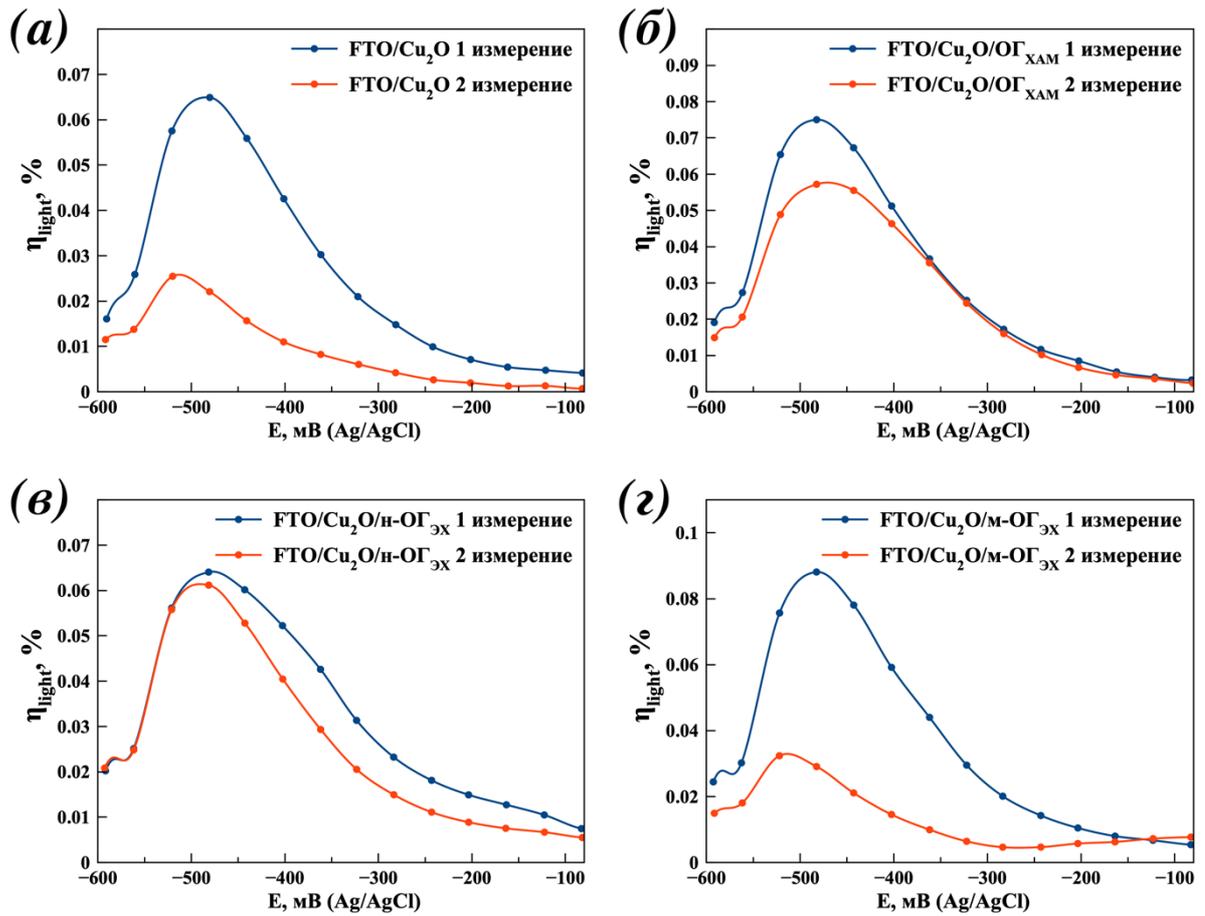


Рисунок 3.57. Эффективности конверсии световой энергии при первом и втором измерениях образцов: (а) «FTO/Cu₂O», (б) «FTO/Cu₂O/ОГ_{ХАМ}», (в) «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}», (з) «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}».

Таблица 3.12.

Результаты измерения j при -0.6 В (Ag/AgCl) и максимальные значения η_{light} образцов при повторных измерениях «FTO/Cu₂O» и «FTO/Cu₂O/ОГ»

Параметр		Образец			
		«FTO/Cu ₂ O»	«FTO/Cu ₂ O/ОГ _{ХАМ} »	«FTO/Cu ₂ O/н-ОГ _{ЭХ} »	«FTO/Cu ₂ O/м-ОГ _{ЭХ} »
j , мА/см ²	1-е измерение	-1.63	-1.73	-1.80	-2.03
	2-е измерение	-1.04	-1.36	-1.60	-1.40
Δj , %		36	21	11	31
η_{light} , %	1-е измерение	0.066	0.076	0.066	0.088
	2-е измерение	0.025	0.057	0.061	0.032

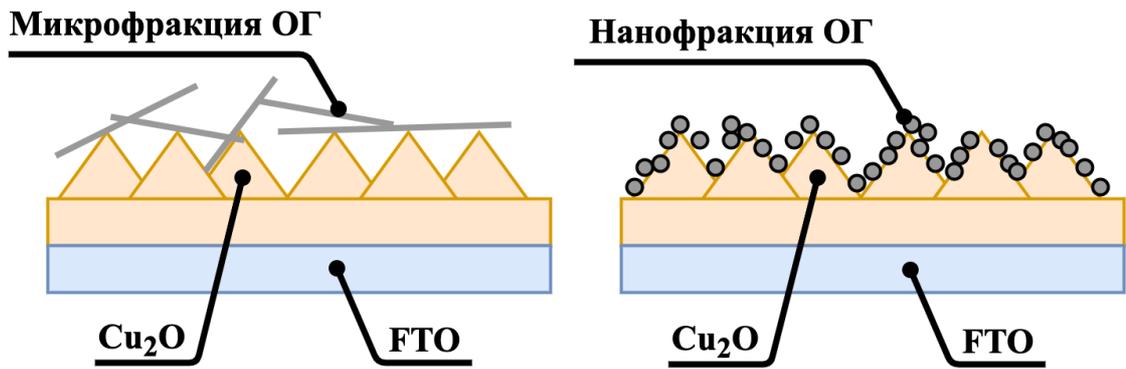


Рисунок 3.58. Покрытие оксида меди (I) микро- и нанодробьюми ОГ.

В результате исследования гетероструктур «FTO/Cu₂O» с различным типом нанесенного ОГ (ОГ_{ХАМ}, м-ОГ_{ЭХ}, н-ОГ_{ЭХ}) установлено, что наибольшую плотность фототока в процессе разложения воды демонстрирует образец с нанесенным слоем м-ОГ_{ЭХ}: $j = -2.03 \text{ mA/cm}^2$, что, по литературным данным [229], соответствует скорости выделения водорода $38 \text{ мкмоль}/(\text{час} \cdot \text{см}^2)$ (при 100% фарадеевской эффективности). Высокая эффективность данного модифицирующего материала, вероятно, связана с высоким значением C/O и планарной структурой частиц, что повышает кинетику переноса электронов от светопоглощающего слоя к адсорбированным молекулам воды. Среди недостатков нанесения м-ОГ_{ЭХ} следует выделить высокие потери фотоактивности при повторных использованиях фотокатода, что, вероятно, связано с процессами окисления модифицирующего слоя при взаимодействии с перекисью водорода, образующейся в ячейке в качестве побочного продукта. Решением проблемы окисления, и, соответственно повышение стабильности работы данного электрода может стать использование ячейки с разделенными электродными пространствами. Показано, что нанесение на поверхность оксида меди (I) образца н-ОГ_{ЭХ} позволяет уменьшить Δj , что, вероятно, связано с более равномерным нанесением ОГ в виде наночастиц по сравнению с планарными структурами (рисунок 3.58).

ВЫВОДЫ

1. Сравнение использованных в работе способов получения оксида меди (I) на проводящих подложках позволило выявить основные преимущества каждой из методик. Так гидротермальное окисление медной пластины в щелочном растворе является наиболее простым методом получения фотокатодов на основе Cu_2O для разложения воды под действием видимого света. Химическое и анодное окисление меди с последующим восстановлением приводит к формированию слоя оксида меди (I) в виде стержней на медной пластине, что позволяет повысить плотность фототока с -0.65 mA/cm^2 до -1.47 mA/cm^2 по сравнению с микрокристаллическими слоями, полученными гидротермальным методом. Электрохимический метод позволяет в одну стадию вырастить микрокристаллический слой с контролируемой толщиной и экспонируемыми гранями (111) на прозрачных проводящих подложках, что приводит к повышению плотности фототока до -1.63 mA/cm^2 .

2. Нанесение наночастиц ZnO на поверхность Cu_2O приводит к формированию *p-n* перехода на межфазной границе, что способствует эффективной экстракции электронов из слоя Cu_2O . В результате относительное снижение плотности фототока при повторном цикле работы уменьшается в 7 раз.

3. С помощью оригинальной методики нанесения углеродных материалов методом намораживания аэрозоля и последующей сублимационной сушки, достигается равномерное осаждение модифицирующего покрытия на поверхность Cu_2O . В результате увеличения эффективности разделения фотогенерированных зарядов и переноса электронов на модифицирующий слой удается повысить плотность фототока на 20% по сравнению с немодифицированными образцами.

4. Впервые установлено влияние соотношения C/O, и морфологии (латерального размера частиц) оксида графена, используемого в качестве модифицирующего покрытия для Cu_2O , на плотность фототока. Показано, что при соотношении $\text{C/O} = 8.7$ достигается максимальное значение плотности фототока -2.03 mA/cm^2 . Нанесение нанодисперсии оксида графена с латеральными размерами ~ 3 нм приводит к равномерному покрытию оксида меди (I) и повышению плотности фототока в 1.5 раза по сравнению с немодифицированным образцом при повторном цикле работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

П.1. Характеристика образцов оксида графена

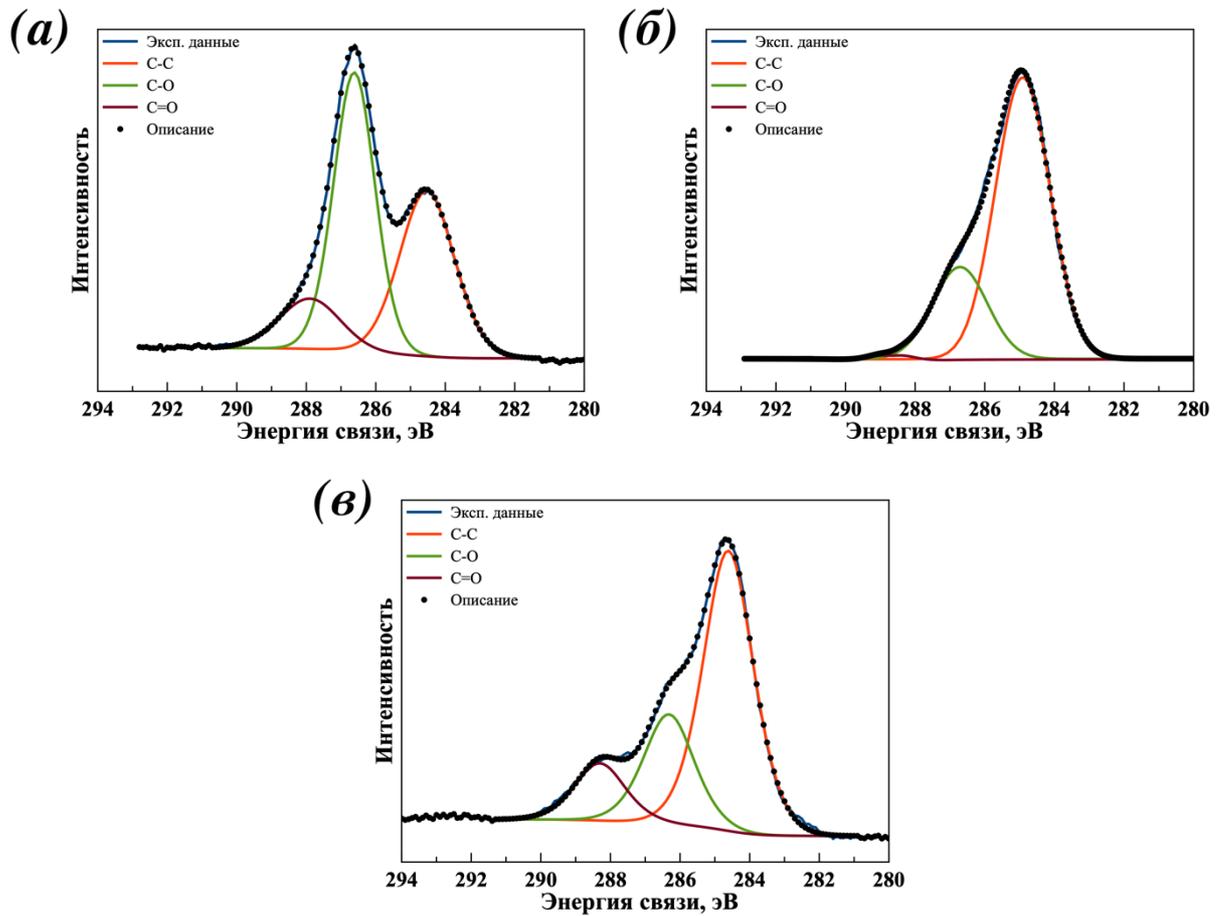


Рисунок П.1. Спектры C1s РФЭС образцов ОГ_{ХАМ} (а), м-ОГ_{ЭХ} (б), смеси м-ОГ_{ЭХ} и н-ОГ_{ЭХ} (в).

На рисунке П.1 представлены РФЭ спектры образцов ОГ. На спектрах C1s присутствуют три компонента при 284.8, 286.6 и 288.8 эВ соответствующие связям C-C, гидроксильным C-OH, карбоксильным и карбонильным группам C=O соответственно. При описании спектра не проводили разложение пика при 284.8 на компоненты, относящиеся к C(sp²) и C(sp³), из-за недостаточного спектрального разрешения [187].

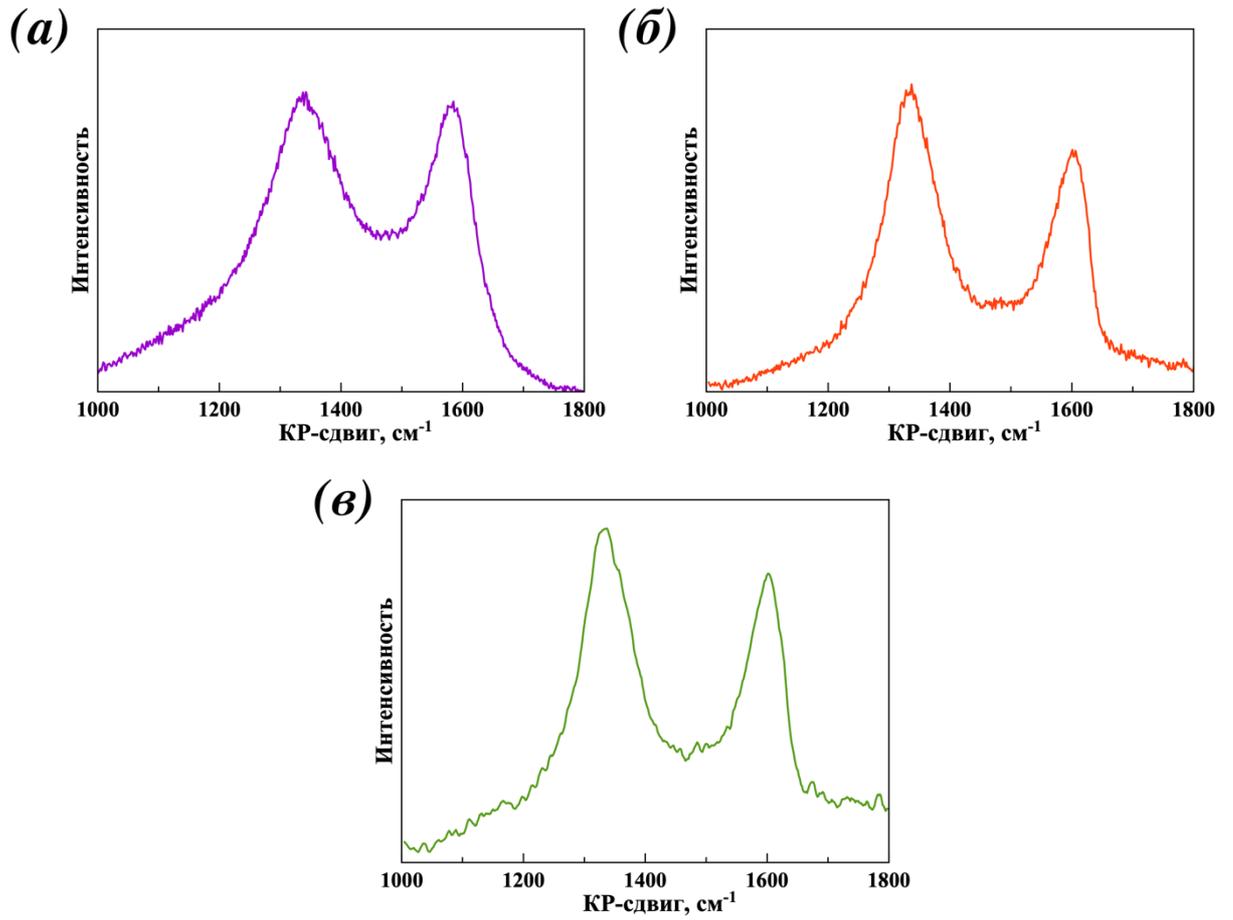


Рисунок П.2. КР-спектры образцов: ОГ_{ХАМ} (а), м-ОГ_{ЭХ} (б), н-ОГ_{ЭХ} (в).

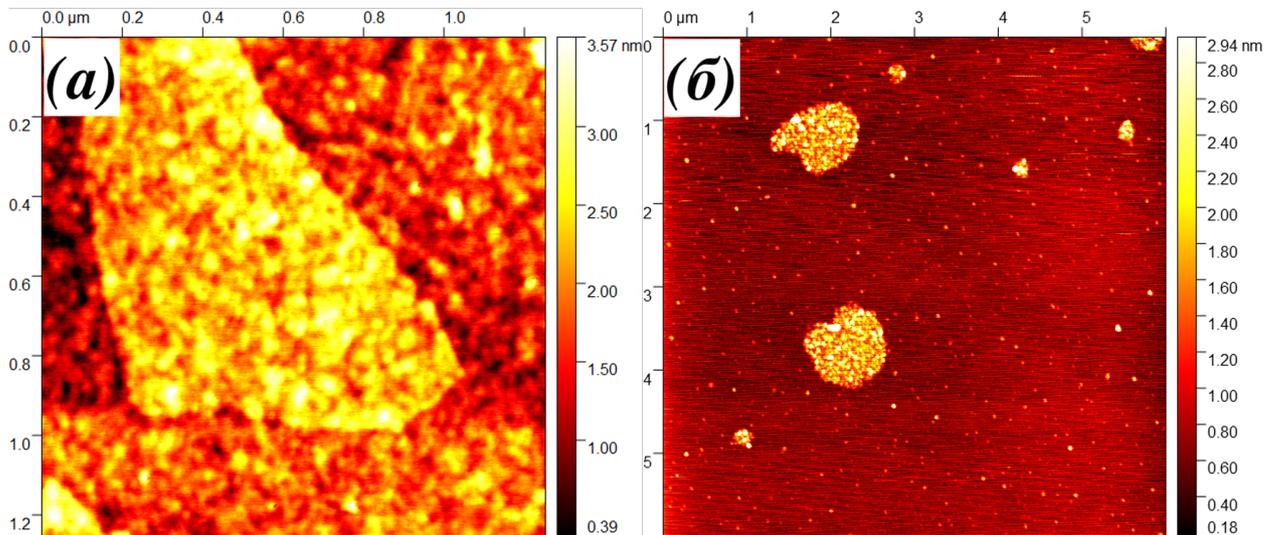


Рисунок П.3. Изображения АСМ образцов: ОГ_{ХАМ} (а), м-ОГ_{ЭХ} (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*. 1972. Vol. 238. P. 37–38.
2. Navarro R.M., del Valle F., Villoria de la Mano J.A., Álvarez-Galván M.C., Fierro J.L.G. Photocatalytic water splitting under visible light. Concept and catalysts development // *Adv. Chem. Eng.* 2009. Vol. 36, № 09. P. 111–143.
3. Bagal I.V., Chodankar N.R., Hassan M.A., Waseem A., Johar M.A., Kim D.H., Ryu S.W. Cu₂O as an emerging photocathode for solar water splitting – a status review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44, № 39. P. 21351–21378.
4. Luo J., Steier L., Son M.K., Schreier M., Mayer M.T., Grätzel M. Cu₂O nanowire photocathodes for efficient and durable solar water splitting // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16, № 3. P. 1848–1857.
5. Chen Z., Dinh H.N., Miller E. Photoelectrochemical water splitting – standards, experimental methods, and protocols. NY : Springer, 2013. 126 p.
6. Singh B.R., Singh O. Fossil fuel and the environment. Rijeka : InTech, 2012. 304 p.
7. Замараев К.И., Пармон В.Н. Возможные пути и перспективы создания фотокаталитических преобразователей солнечной энергии // *Успехи химии*. 1980. Т. 49, № 8. С. 1457–1497.
8. Козлова Е.А., Пармон В.Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // *Успехи химии*. 2017. Т. 86, № 9. С. 870–906.
9. Karol R., Grätzel M. Photoelectrochemical hydrogen production. NY : Springer, 2012. 321 p.
10. Карпова С.С., Компан М.Е., Максимов А.И., Мошников В.А., Сапурина И.Ю., Спивак Ю.М., Теруков Е.И., Терукова Е.Е., Титков А.Н., Томасов А.А., Шилова О.А., Шишов М.А. Основы водородной энергетики. СПб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010. 288 с.
11. Пономарев-Степной Н.Н., Столяревский А.Я., Пахомов В.П. Атомно-водородная энергетика. М. : Энергоатомиздат, 2008. 108 с.
12. Zang L. Energy efficiency and renewable energy through nanotechnology. London : Springer, 2012. 946 p.
13. Оостеркамп П., Вагнер Э., Росс Д. Достижения в производстве синтез-газа // *Рос. хим. журн.* 2000. Т. 44, № 1. С. 34–42.
14. Шульман В.Л., Рыжков А.Ф., Богатова Т.Ф., Микула В.А., Левин Е.И., Осипов П.В. Общая энергетика: развитие топочных технологий в 2 ч. часть 2: учеб. пособие. М. : ООО «Издательство ЮРАЙТ», 2018. 209 с.
15. Шиллинг Г.-Д., Бонн Б., Краус У. Газификация угля. М. : Недра, 1986. 175 с.

16. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. М. : Химия, 1970. 264 с.
17. План мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года» : Распоряжение Правительства Российской Федерации от 12 октября 2020 года № 2634-р. URL : <http://publication.pravo.gov.ru> (дата обращения: 16.06.2021).
18. Центр компетенции НТИ [Электронный ресурс]. URL: <https://nprenergy.ru> (дата обращения: 16.06.2021).
19. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. М. : Химия, 1990. 176 с.
20. Gimenez S., Bisquert J. Photoelectrochemical solar fuel production : Springer, 2016. 559 p.
21. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М. : Наука, 1983. 312 с.
22. Коновров П.П., Яфясов А.М. Физика поверхности полупроводниковых электродов. СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2003. 532 с.
23. Walter M.G., Warren E.L., McKone J.R., Boettcher S.W., Mi Q., Santori E.A., Lewis N.S. Solar water splitting cells // Chem. Rev. 2010. Vol. 110, № 11. P. 6446–6473.
24. Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27, № 10. P. 991–1022.
25. Murphy A.B., Barnes P.R.F., Randeniya L.K., Plumb I.C., Grey I.E., Horne M.D., Glasscock J.A. Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31, № 14. P. 1999–2017.
26. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1999. 304 с.
27. Su J., Geng P., Li X., Chen G. Graphene-linked graphitic carbon nitride/TiO₂ nanowire arrays heterojunction for efficient solar-driven water splitting // J. Appl. Electrochem. 2016. Vol. 46, № 8. P. 807–817.
28. Kato M., Najima H., Ozawa T. Effects of Nb doping on the photocatalytic performance of rutile TiO₂ single crystals // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166, № 10. P. 468–472.
29. Saremi-Yarahmadi S., Wijayantha K.G.U., Tahir A.A., Vaidhyanathan B. Nanostructured α -Fe₂O₃ electrodes for solar driven water splitting: effect of doping agents on preparation and performance // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, № 12. P. 4768–4778.

30. Jeon T.H., Moon G.-H., Park H., Choi W. Ultra-efficient and durable photoelectrochemical water oxidation using elaborately designed hematite nanorod arrays // *Nano Energy*. 2017. Vol. 39. P. 211–218.
31. Kim T., Choi K. Nanoporous BiVO₄ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting // *Science*. 2014. Vol. 343, № 6174. P. 990–994.
32. Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K., Uemura J., Kazoe Y., Kosar S., Makita K., Sugaya T., Matsui T., Fujita D., Tosa M., Kondo M., Kitamori T. Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell WO₃/BiVO₄ nanorods with ultimate water splitting efficiency // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 11141.
33. Jang Y.J., Park Y.B., Kim H.E., Choi Y.H., Choi S.H., Lee J.S. Oxygen-intercalated CuFeO₂ photocathode fabricated by hybrid microwave annealing for efficient solar hydrogen production // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 17. P. 6054–6061.
34. Li J., Griep M., Choi Y., Chu D. Photoelectrochemical overall water splitting with textured CuBi₂O₄ as a photocathode // *Chem. Commun.* 2018. Vol. 54, № 27. P. 3331–3334.
35. Young J.L., Steiner M A., Döscher H., France R.M., Turner J.A., Deutsch T.G., Direct solar-to-hydrogen conversion via inverted metamorphic multi-junction semiconductor architectures // *Nat. Energy*. 2017. Vol. 2, № 4. P. 17028.
36. Tay Y.F., Kaneko H., Chiam S.Y., Lie S., Zheng Q., Wu B., Hadke S.S., Su Z., Bassi P.S., Bishop D., Sum T.C., Minegishi T., Barber J., Domen K., Wong L.H. Solution-processed Cd-substituted CZTS photocathode for efficient solar hydrogen evolution from neutral water // *Joule*. 2018. Vol. 2, № 3. P. 537–548.
37. Pan L., Kim, J.H., Mayer M.T., Son M.K., Ummadisingu A., Lee J.S., Hagfeldt A., Luo J., Grätzel M. Boosting the performance of Cu₂O photocathodes for unassisted solar water splitting devices // *Nat. Catal.* 2018. Vol. 1, № 6. P. 412–420.
38. Dubale A.A., Su W.-N., Tamirat A.G., Pan C.-J., Aragaw B.A., Chen H.-M., Chen C.-H., Hwang B.-J. The synergetic effect of graphene on Cu₂O nanowire arrays as a highly efficient hydrogen evolution photocathode in water splitting // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2, № 43. P. 18383–18397.
39. Jiang C., Moniz S.J.A., Wang A., Zhang T., Tang J. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46, № 15. P. 4645–4660.
40. Li J., Wu N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review // *Catal. Sci. Technol.* 2015. Vol. 5, № 3. P. 1360–1384.
41. Amano F., Nakata M., Vequizo J.J.M., Yamakata A. Enhanced visible light response of TiO₂ codoped with Cr and Ta photocatalysts by electron doping: research-article // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. Vol. 2, № 5. P. 3274–3282.

42. Tbessi I., Benito M., Molins E., Llorca J., Touati A., Sayadi S., Najjar W. Effect of Ce and Mn co-doping on photocatalytic performance of sol-gel TiO₂ // *Solid State Sci.* Elsevier Masson SAS, 2019. Vol. 88. P. 20–28.
43. Iwasaki M., Hara M., Kawada H., Tada H., Ito S. Cobalt ion-doped TiO₂ photocatalyst response to visible light // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. Vol. 224, № 1. P. 202–204.
44. Sathish M., Viswanathan B., Viswanath R.P., Gopinath C.S. Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17, № 25. P. 6349–6353.
45. Xiong Y., He D., Jaber R., Cameron P.J., Edler K.J. Sulfur-doped cubic mesostructured titania films for use as a solar photocatalyst // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121, № 18. P. 9929–9937.
46. Shao J., Sheng W., Wang M., Li S., Chen J., Zhang Y., Cao S. In situ synthesis of carbon-doped TiO₂ single-crystal nanorods with a remarkably photocatalytic efficiency // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. Vol. 209. P. 311–319.
47. Sayama K., Hara K., Mori N., Satsuki M., Suga S., Tsukagoshi S., Abe Y., Sugihara H., Arakawa H. Photosensitization of a porous TiO₂ electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain // *Chem. Commun.* 2000. Vol. 2, № 13. P. 1173–1174.
48. Xie M.H., Shao R., Xi X.G., Hou G.H., Guan R.F., Dong P.Y., Zhang Q.F., Yang X.L., Metal–organic framework photosensitized TiO₂ co-catalyst: a facile strategy to achieve a high efficiency photocatalytic system // *Chem. - A Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 16. P. 3931–3937.
49. Seh Z.W., Liu S., Low M., Zhang S.Y., Liu Z., Mlayah A., Han M.Y. Janus Au-TiO₂ photocatalysts with strong localization of plasmonic near-fields for efficient visible-light hydrogen generation // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24, № 17. P. 2310–2314.
50. Naseri N., Kim H., Choi W., Moshfegh A. Z. Optimal Ag concentration for H₂ production via Ag:TiO₂ nanocomposite thin film photoanode // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37, № 4. P. 3056–3065.
51. Luo J., Ma L., He T., Ng C.F., Wang S., Sun H., Fan H.J. TiO₂/(CdS, CdSe, CdSeS) nanorod heterostructures and photoelectrochemical properties // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 22. P. 11956–11963.
52. Mishra M., Chun D.M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: a review // *Appl. Catal. A Gen.* 2015. Vol. 498. P. 126–141.
53. Sivula K., Le Formal F., Grätzel M. Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes // *ChemSusChem.* 2011. Vol. 4, № 4. P. 432–449.
54. Shen S. Toward efficient solar water splitting over hematite photoelectrodes // *J. Mater. Res.* 2014. Vol. 29, № 1. P. 29–46.

55. Mayer M.T., Du C., Wang D. Hematite/Si nanowire dual-absorber system for photoelectrochemical water splitting at low applied potentials // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 30. P. 12406–12409.
56. Peerakiatkhajohn P., Yun J.H., Chen H., Lyu M., Butburee T., Wang L. Stable hematite nanosheet photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, № 30. P. 6405–6410.
57. Kim J.H., Lee J.S. Elaborately modified BiVO₄ photoanodes for solar water splitting // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31, № 20. P. 1–35.
58. Park Y., McDonald K.J., Choi K.S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42, № 6. P. 2321–2337.
59. Parmar K.P.S., Kang H.J., Bist A., Dua P., Jang J.S., Lee J.S. Photocatalytic and photoelectrochemical water oxidation over metal-doped monoclinic BiVO₄ photoanodes // *ChemSusChem.* 2012. Vol. 5, № 10. P. 1926–1934.
60. Luo W., Yang Z., Li Z., Zhang J., Liu J., Zhao Z., Wang Z., Yan S., Yu T., Zou Z. Solar hydrogen generation from seawater with a modified BiVO₄ photoanode // *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4, № 10. P. 4046–4051.
61. Pilli S.K., Furtak T.E., Brown L.D., Deutsch T.G., Turner J.A., Herring A.M. Cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst modified Mo-doped BiVO₄ photoelectrodes for solar water oxidation // *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4, № 12. P. 5028–5034.
62. Prévot M.S., Jeanbourquin X.A., Bourée W.S., Abdi F., Friedrich D., van de Krol R., Guijarro N., Le Formal F., Sivula K. Evaluating charge carrier transport and surface states in CuFeO₂ photocathodes // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 11. P. 4952–4962.
63. Yang W., Moon J. Recent advances in earth-abundant photocathodes for photoelectrochemical water splitting // *ChemSusChem.* 2019. Vol. 12, № 9. P. 1889–1899.
64. Arai T., Konishi Y., Iwasaki Y., Sugihara H., Sayama K. High-throughput screening using porous photoelectrode for the development of visible-light-responsive semiconductors // *J. Comb. Chem.* 2007. Vol. 9, № 4. P. 574–581.
65. Kang D., Hill J.C., Park Y., Choi K.S. Photoelectrochemical properties and photostabilities of high surface area CuBi₂O₄ and Ag-Doped CuBi₂O₄ photocathodes // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 12. P. 4331–4340.
66. Berglund S.P., Abdi F.F., Bogdanoff P., Chemseddine A., Friedrich D., Van De Krol R. Comprehensive evaluation of CuBi₂O₄ as a photocathode material for photoelectrochemical water splitting // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 12. P. 4231–4242.
67. Siddiqi G., Pan Z., Hu S. III–V Semiconductor photoelectrodes // *Semiconductors and Semimetals.* 2017. Vol. 97. P. 81–138.

68. Huang Q., Ye Z., Xiao X. Recent progress in photocathodes for hydrogen evolution // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 31. P. 15824–15837.
69. Lee M.H., Takei K., Zhang J., Kapadia R., Zheng M., Chen Y.Z., Nah J., Matthews T.S., Chueh Y.L., Ager J.W., Javey A. p-Type InP nanopillar photocathodes for efficient solar-driven hydrogen production // *Angew. Chemie*. 2012. Vol. 51, № 43. P. 10760–10764.
70. Gao L., Cui Y., Wang J., Cavalli A., Standing A., Vu T.T.T., Verheijen M.A., Haverkort J.E.M., Bakkers E.P.A.M., Notten P.H.L. Photoelectrochemical hydrogen production on InP nanowire arrays with molybdenum sulfide electrocatalysts // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 7. P. 3715–3719.
71. Khaselev O., Turner J.A. A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting // *Science*. 1998. Vol. 280, № 5362. P. 425–427.
72. Licht S., Wang B., Mukerji S., Soga T., Umeno M., Tributsch H. Efficient solar water splitting, exemplified by RuO₂-catalyzed AlGaAs/Si photoelectrolysis // *J. Phys. Chem. B*. 2000. Vol. 104, № 38. P. 8920–8924.
73. Paracchino A., Laporte V., Sivula K., Grätzel M., Thimsen E. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction // *Nat. Mater.* 2011. Vol. 10. P. 456–461.
74. Hara M., Kondo T., Komoda M., Ikeda S., Shinohara K., Tanaka A., Kondo J.N., Domen K. Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation // *Chem. Commun.* 1998. Vol. 2, № 3. P. 357–358.
75. Wick R., Tilley S.D. Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion with Cu₂O // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, № 47. P. 26243–26257.
76. Meyer B.K., Polity A., Reppin D., Becker M., Hering P., Klar P.J., Sander T., Reindl C., Benz J., Eickhoff M., Heiliger C., Heinemann M., Bläsing J., Krost A., Shokovets S., Müller C., Ronning C. Binary copper oxide semiconductors: from materials towards devices // *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2012. Vol. 249, № 8. P. 1487–1509.
77. Raebiger H., Lany S., Zunger A. Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu₂O and related materials // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2007. Vol. 76, № 4. P. 045209.
78. Wright A.F., Nelson J.S. Theory of the copper vacancy in cuprous oxide // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92, № 10. P. 5849–5851.
79. Scanlon D.O., Morgan B.J., Watson G.W., Walsh A. Acceptor levels in p-type Cu₂O: rationalizing theory and experiment // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103, № 9. P. 096405.
80. Nolan M., Elliott S.D. The p-type conduction mechanism in Cu₂O: a first principles study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. Vol. 8, № 45. P. 5350–5358.
81. Kalubowila K.D.R.N., Jayathileka K.M.D.C., Kumara L.S.R., Ohara K., Kohara S., Sakata O., Gunewardene M.S., Jayasundara J.M.D.R., Dissanayake D.P., Jayanetti J.K.D.S. Effect of bath pH on

- electronic and morphological properties of electrodeposited Cu_2O thin films // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166, № 4. P. P113–119.
82. Han K., Tao M. Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2009. Vol. 93, № 1. P. 153–157.
83. Liao L.C.-K., Tseng P.-C. Effect of current pulse on electronic properties of Cu_2O films fabricated by electrochemical deposition process // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 182. P. 781–788.
84. Liao L.C.-K., Lin Y.-C., Peng Y.-J. Fabrication pathways of p-n Cu_2O homojunction films by electrochemical deposition processing // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117, № 50. P. 26426–26431.
85. McShane C.M., Siripala W.P., Choi K.-S. Effect of junction morphology on the performance of polycrystalline Cu_2O homojunction solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. Vol. 1, № 18. P. 2666–2670.
86. Han J., Chang J., Wei R., Ning X., Li J., Li Z., Guo H., Yang Y. Mechanistic investigation on tuning the conductivity type of cuprous oxide (Cu_2O) thin films via deposition potential // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. Vol. 43, № 30. P. 13764–13777.
87. Pelegrini S., Tumelero M.A., Brandt I.S., Della Pace R.D., Faccio R., Pasa A.A. Electrodeposited Cu_2O doped with Cl: electrical and optical properties // *J. Appl. Phys.* 2018. Vol. 123, № 16. P. 161567.
88. Jayathilaka K.M.D.C., Jayasinghe A.M.R., Sumanasekara G.U., Kapaklis V., Siripala W., Jayanetti J.K.D.S. Effect of chlorine doping on electrodeposited cuprous oxide thin films on Ti substrates // *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2015. Vol. 252, № 6. P. 1300–1305.
89. Zhao Z.Y., Yi J., Zhou D.C. Electronic structures of halogen-doped Cu_2O based on DFT calculations // *Chinese Phys. B.* 2014. Vol. 23, № 1. P. 017401.
90. Bai Q., Wang W., Zhang Q., Tao M. N-type doping in Cu_2O with F, Cl, and Br: a first-principles study // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111, № 2. P. 023709.
91. Sullivan I., Zoellner B., Maggard P.A. Copper(I)-based p-type oxides for photoelectrochemical and photovoltaic solar energy conversion // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 17. P. 5999–6016.
92. Elmahdy M.M., El-Shaer A. Structural, optical and dielectric investigations of electrodeposited p-type Cu_2O // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. Vol. 30, № 22. P. 19894–19905.
93. Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Москвин А.С., Лошкарева Н.Н., Мостовщикова Е.В., Ермаков А.Е., Козлов Е.А., Уймин М.А., Гавико В.С. Аномалии оптических свойств нанокристаллических оксидов меди CuO и Cu_2O в области края фундаментального поглощения // *ЖЭТФ.* 2006. Т. 129, № 2. С. 336–342.
94. Malerba C., Vicari F., Leonor Azanza Ricardo C., D'Incau M., Scardi P., Mittiga A. Absorption coefficient of bulk and thin film Cu_2O // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2011. Vol. 95, № 10. P. 2848–2854.

95. Ha T., Park I., Sim K.I., Lee H., Bae J.S., Kim S.J., Kim J.P., Kim T.T., Kim J.H., Jang J.I., Jeong S.Y. Single-crystalline Cu₂O thin films of optical quality as obtained by the oxidation of single-crystal Cu thin films at low temperature // *APL Mater.* 2019. Vol. 7, № 3. P. 031115.
96. Dahl J.P., Switendick A.C. Energy bands in cuprous oxide // *J. Phys. Chem. Solids.* 1966. Vol. 27, № 6–7. P. 931–942.
97. Elliott R.J. Symmetry of excitons in Cu₂O // *Phys. Rev.* 1961. Vol. 124, № 2. P. 340–345.
98. Ito T., Yamaguchi H., Okabe K., Masumi T. Single-crystal growth and characterization of Cu₂O and CuO // *J. Mater. Sci.* 1998. Vol. 33, № 14. P. 3555–3566.
99. Yu P.Y., Shen Y.R. Resonance Raman studies in Cu₂O. I. The phonon-assisted 1s yellow excitonic absorption edge // *Phys. Rev. B.* 1975. Vol. 12, № 4. P. 1377–1394.
100. Balkanski M., Nusimovici M.A., Reydellet J. First order Raman spectrum of Cu₂O // *Solid State Commun.* 1969. Vol. 7, № 11. P. 815–818.
101. Ivanda M., Waasmaier D., Endriss A., Ihringer J., Kirfel A., Kiefer W. Low-temperature anomalies of cuprite observed by Raman spectroscopy and X-ray powder diffraction // *J. Raman Spectrosc.* 1997. Vol. 28, № 7. P. 487–493.
102. Reimann K., Syassen K. Raman scattering and photoluminescence in Cu₂O under hydrostatic pressure // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 39, № 15. P. 11113–11119.
103. Debbichi L., Marco De Lucas M.C., Pierson J.F., Krüger P. Vibrational properties of CuO and Cu₄O₃ from first-principles calculations, and Raman and infrared spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 18. P. 10232–10237.
104. Yu P.Y., Shen Y.R., Petroff Y. Resonance Raman scattering in Cu₂O at the blue and indigo excitons // *Solid State Commun.* 1973. Vol. 12, № 10. P. 973–975.
105. Petroff Y., Yu P.Y., Shen Y.R. Study of photoluminescence in Cu₂O // *Phys. Rev. B.* 1975. Vol. 12, № 6. P. 2488–2495.
106. Reydellet J., Balkanski M., Trivich D. Light scattering and infrared absorption in cuprous oxide // *Phys. status solidi.* 1972. Vol. 52, № 1. P. 175–185.
107. Yu P.Y., Shen Y.R. Study of dispersive Raman modes in Cu₂O by resonant Raman scattering // *Phys. Rev. Lett.* 1974. Vol. 32, № 17. P. 939–942.
108. Yu P.Y., Shen Y.R. Multiple resonance effects on Raman scattering at the yellow-exciton series of Cu₂O // *Phys. Rev. Lett.* 1974. Vol. 32, № 7. P. 373–376.
109. Ravichandiran C., Sakthivelu A., Davidprabu R., Valanarasu S., Kathalingam A., Ganesh V., Shkir M., Algarni H., AlFaify S. In-depth study on structural, optical, photoluminescence and electrical properties of electrodeposited Cu₂O thin films for optoelectronics: an effect of solution pH // *Microelectron. Eng.* 2019. Vol. 210. P. 27–34.

110. Singhal A., Pai M.R., Rao R., Pillai K.T., Lieberwirth I., Tyagi A.K. Copper (I) oxide nanocrystals – one step synthesis, characterization, formation mechanism, and photocatalytic properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. № 14. P. 2640–2651.
111. Engel C.J., Polson T.A., Spado J.R., Bell J.M., Fillinger A. Photoelectrochemistry of porous p-Cu₂O films // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155, № 3. P. 37–42.
112. Sun S., Zhang X., Cui J., Yang Q., Liang S. Tuning interfacial Cu-O atomic structures for enhanced catalytic applications // *Chem. - An Asian J.* 2019. Vol. 14, № 17. P. 2912–2924.
113. Elmezayyen A.S., Guan S., Reicha F.M., El-Sherbiny I.M., Zheng J., Xu C. Effect of conductive substrate (working electrode) on the morphology of electrodeposited Cu₂O // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2015. Vol. 48, № 17. P. 175502.
114. Wei Y., Chang X., Wang T., Li C., Gong J. A low-cost NiO hole transfer layer for ohmic back contact to Cu₂O for photoelectrochemical water splitting // *Small.* 2017. Vol. 13, № 39. P. 1702007.
115. Son M.-K., Steier L., Schreier M., Mayer M.T., Luo J., Grätzel M.A. Copper nickel mixed oxide hole selective layer for Au-free transparent cuprous oxide photocathodes // *Energy Environ. Sci.* 2017. Vol. 10, № 4. P. 912–918.
116. Pan L., Liu Y., Yao L., Ren D., Sivula K., Grätzel M., Hagfeldt A. Cu₂O photocathodes with band-tail states assisted hole transport for standalone solar water splitting // *Nat. Commun.* 2020. Vol. 11, № 1. P. 318.
117. Ji R., Sun W., Chu Y. One-step hydrothermal synthesis of a porous Cu₂O film and its photoelectrochemical properties // *ChemPhysChem.* 2013. Vol. 14, № 17. P. 3971–3976.
118. Pan L., Zou J.-J., Zhang T., Wang S., Li Z., Wang L., Zhang X. Cu₂O film via hydrothermal redox approach: morphology and photocatalytic performance // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118, № 30. P. 16335–16343.
119. Xiong L., Huang S., Yang X., Qiu M., Chen Z., Yu Y. p-Type and n-type Cu₂O semiconductor thin films: controllable preparation by simple solvothermal method and photoelectrochemical properties // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56, № 6. P. 2735–2739.
120. Ursu D., Miclau N., Miclau M. n-Type conductivity of Cu₂O thin film prepared in basic aqueous solution under hydrothermal conditions // *Electron. Mater. Lett.* 2018. Vol. 14, № 4. P. 405–412.
121. Pei M., Wang B., Tang Y., Zhang X., Yan H., Zhang X. Preparation of Cu₂O superhydrophobic film with hierarchical structure via the facile route // *Asian J. Chem.* 2014. Vol. 26, № 2. P. 315–318.
122. Hsu Y., Yu C., Chen Y., Lin Y. Fabrication of coral-like Cu₂O nanoelectrode for solar hydrogen generation // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 242. P. 541–547.
123. Li C., Li Y., Delaunay J.-J. A novel method to synthesize highly photoactive Cu₂O microcrystalline films for use in photoelectrochemical cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6, № 1. P. 480–486.

124. Salehmin M.N.I., Jeffery Minggu L., Mark-Lee W.F., Mohamed M.A., Arifin K., Jumali M.H.H., Kassim M.B. Highly photoactive Cu₂O nanowire film prepared with modified scalable synthesis method for enhanced photoelectrochemical performance // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2018. Vol. 182. P. 237–245.
125. Zhang W., Wen X., Yang S., Berta Y., Wang Z.L. Single-crystalline scroll-type nanotube arrays of copper hydroxide synthesized at room temperature // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, № 10. P. 822–825.
126. Jin Z., Hu Z., Yu J.C., Wang J. Room temperature synthesis of a highly active Cu/Cu₂O photocathode for photoelectrochemical water splitting // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, № 36. P. 13736–13741.
127. Deo M., Ogale S. Crystal facet control for the stability of p-Cu₂O nanoneedles as photocathode for photoelectrochemical activity // *Mater. Today Proc.* 2018. Vol. 5, № 11. P. 23482–23489.
128. Zhang Z., Dua R., Zhang L., Zhu H., Zhang H., Wang P. Carbon-layer-protected cuprous oxide nanowire arrays for efficient water reduction // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7, № 2. P. 1709–1717.
129. Wu X., Bai H., Zhang J., Chen F., Shi G. Copper hydroxide nanoneedle and nanotube arrays fabricated by anodization of copper // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109, № 48. P. 22836–22842.
130. La D.-D., Park S.Y., Choi Y.-W., Kim Y.S. Wire-like bundle arrays of copper hydroxide prepared by the electrochemical anodization of Cu foil // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010. Vol. 31, № 8. P. 2283–2288.
131. Brandt I.S., Tumelero M.A., Pelegrini S., Zangari G., Pasa A.A. Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications // *J. Solid State Electrochem.* 2017. Vol. 21, № 7. P. 1999–2020.
132. Bijani S., Martínez L., Gabás M., Dalchiele E.A., Ramos-Barrado J.-R. Low-temperature electrodeposition of Cu₂O thin films: modulation of micro-nanostructure by modifying the applied potential and electrolytic bath pH // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113, № 45. P. 19482–19487.
133. Ma Q.B., Hofmann J.P., Litke A., Hensen E.J.M. Cu₂O photoelectrodes for solar water splitting: tuning photoelectrochemical performance by controlled faceting // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2015. Vol. 141. P. 178–186.
134. Bijani S., Schrebler R., Dalchiele E.A., Gabás M., Martínez L., Ramos-Barrado J.R. Study of the nucleation and growth mechanisms in the electrodeposition of micro- and nanostructured Cu₂O thin films // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 43. P. 21373–21382.
135. Laidoudi S., Bioud A.Y., Azizi A., Schmerber G., Bartringer J., Barre S., Dinia A. Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films // *Semicond. Sci. Technol.* 2013. Vol. 28, № 11. P. 115005.
136. Poizot P., Hung C.-J., Nikiforov M.P., Bohannan E.W., Switzer J.A. An electrochemical method for CuO thin film deposition from aqueous solution // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003. Vol. 6, № 2. P. 21–25.

137. Zhang Z., Hu W., Deng Y., Zhong C., Wang H., Wu Y., Liu L. The effect of complexing agents on the oriented growth of electrodeposited microcrystalline cuprous oxide film // *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47, № 9. P. 2561–2565.
138. Chen T., Kitada A., Fukami K., Murase K. Determination of stability constants of copper(II)–lactate complexes in Cu_2O electrodeposition baths by UV-Vis absorption spectra factor analysis // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166, № 15. P. 761–767.
139. Siegfried M.J., Choi K.-S. Electrochemical crystallization of cuprous oxide with systematic shape evolution // *Adv. Mater.* 2004. Vol. 16, № 19. P. 1743–1746.
140. Sun F., Guo Y., Tian Y., Zhang J., Lv X., Li M., Zheng Y., Wang Z. The effect of additives on the Cu_2O crystal morphology in acetate bath by electrodeposition // *J. Cryst. Growth.* 2008. Vol. 310, № 2. P. 318–323.
141. Barton J.K., Vertegel A.A., Bohannon E.W., Switzer J.A. Epitaxial electrodeposition of copper(I) oxide on single-crystal copper // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13, № 3. P. 952–959.
142. Wang L.C., de Tacconi N.R., Chenthamarakshan C.R., Rajeshwar K., Tao M. Electrodeposited copper oxide films: effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior // *Thin Solid Films.* 2007. Vol. 515, № 5. P. 3090–3095.
143. Zhou Y.C., Switzer J.A. Electrochemical deposition and microstructure of copper (I) oxide films // *Scr. Mater.* 1998. Vol. 38, № 11. P. 1731–1738.
144. Mizuno K., Izaki M., Murase K., Shinagawa T., Chigane M., Inaba M., Tasaka A., Awakura Y. Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor Cu_2O films // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 4. P. 179–182.
145. Golden T.D., Shumsky M.G., Zhou Y.C., VanderWerf R.A., VanLeeuwen R.A., Switzer J.A. Electrochemical deposition of copper(I) oxide films // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8, № 10. P. 2499–2504.
146. De Jongh P.E., Vanmaekelbergh D., Kelly J.J. Cu_2O : electrodeposition and characterization // *Chem. Mater.* 1999. Vol. 11, № 12. P. 3512–3517.
147. Sowers K.L., Fillinger A. Crystal face dependence of p- Cu_2O stability as photocathode // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156, № 5. P. 80–85.
148. Angus Macleod H. Recent developments in deposition techniques for optical thin films and coatings // *Optical thin films and coatings: from materials to applications.* 2013. 3–25 p.
149. Ray S.C. Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2001. Vol. 68, № 3–4. P. 307–312.
150. Lim Y.-F., Chua C.S., Lee C.J.J., Chi D. Sol-gel deposited Cu_2O and CuO thin films for photocatalytic water splitting // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, № 47. P. 25928–25934.

151. Badillo-Ávila M.A., Castanedo-Pérez R., Torres-Delgado G., Márquez-Marín J., Zelaya-Ángel O. Cu₂O thin films obtained from sol-gel CuO films using a simple argon/dry-air microwave plasma // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. Vol. 74. P. 203–209.
152. Halin D.S.C., Talib I.A., Daud A.R., Hamid M.A.A. Characterizations of cuprous oxide thin films prepared by sol-gel spin coating technique with different additives for the photoelectrochemical solar cell // *Int. J. Photoenergy.* 2014. Vol. 2014. P. 352156.
153. Nolan M., Elliott S.D. Tuning the transparency of Cu₂O with substitutional cation doping // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20, № 17. P. 5522–5531.
154. Nolan M., Elliott S.D. Tuning the electronic structure of the transparent conducting oxide Cu₂O // *Thin Solid Films.* 2008. Vol. 516, № 7. P. 1468–1472.
155. Zhang M., Wang J., Xue H., Zhang J., Peng S., Han X., Deng Y., Hu W. Acceptor-doping accelerated charge separation in Cu₂O photocathode for photoelectrochemical water splitting: theoretical and experimental studies // *Angew. Chemie.* 2020. Vol. 59, № 42. P. 18463–18467.
156. Jiang Y., Yuan H., Chen H. Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu₂O via cationic-anionic passivated codoping // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, № 1. P. 630–637.
157. Raouf J.-B., Ojani R., Kiani A., Rashid-Nadimi S. Fabrication of highly porous Pt coated nanostructured Cu-foam modified copper electrode and its enhanced catalytic ability for hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. Vol. 35, № 2. P. 452–458.
158. Shahbazi P., Kiani A. Fabricated Cu₂O porous foam using electrodeposition and thermal oxidation as a photocatalyst under visible light toward hydrogen evolution from water // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41, № 39. P. 17247–17256.
159. Xu Q., Qian X., Qu Y., Hang T., Zhang P., Li M., Gao L. Electrodeposition of Cu₂O nanostructure on 3D Cu micro-cone arrays as photocathode for photoelectrochemical water reduction // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163, № 10. P. 976–981.
160. Li C., He J., Xiao Y., Li Y., Delaunay J.-J. Earth-abundant Cu-based metal oxide photocathodes for photoelectrochemical water splitting // *Energy Environ. Sci.* 2020. Vol. 13, № 10. P. 3269–3306.
161. Lan T., Padalkar S. Exploring the influence of Au underlayer thickness on photocathode performance // *ECS Transactions.* 2017. Vol. 80, № 10. P. 1049–1055.
162. Muscetta M., Andreozzi R., Clarizia L., Di Somma I., Marotta R. Hydrogen production through photoreforming processes over Cu₂O/TiO₂ composite materials: a mini-review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. Vol. 45, № 53. P. 28531–28552.
163. Azevedo J., Tilley S.D., Schreier M., Stefik M., Sousa C., Araújo J.P., Mendes A., Grätzel M., Mayer M.T. Tin oxide as stable protective layer for composite cuprous oxide water-splitting photocathodes // *Nano Energy.* 2016. Vol. 24. P. 10–16.

164. Yang W., Prabhakar R.R., Tan J., Tilley S.D., Moon J. Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48, № 19. P. 4979–5015.
165. Shi W., Zhang X., Li S., Zhang B., Wang M., Shen Y. Carbon coated Cu₂O nanowires for photoelectrochemical water splitting with enhanced activity // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 358. P. 404–411.
166. Li Y., Zhang X., Chen H., Li Y. Thermal conversion synthesis of Cu₂O photocathode and the promoting effects of carbon coating // *Catal. Commun.* 2015. Vol. 66. P. 1–5.
167. Le H.V., Le L.T., Tran P.D., Chang J.-S., Dieu Thuy U.T., Liem N.Q. Hybrid amorphous MoS_x-graphene protected Cu₂O photocathode for better performance in H₂ evolution // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44, № 29. P. 14635–14641.
168. Das C., Ananthoju B., Dhara A.K., Aslam M., Sarkar S.K., Balasubramaniam K.R. Electron-selective TiO₂/CVD-graphene layers for photocorrosion inhibition in Cu₂O photocathodes // *Adv. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 4, № 17. P. 1700271.
169. Momeni M.M., Ghayeb Y., Menati M. Fabrication, characterization and photoelectrochemical properties of cuprous oxide-reduced graphene oxide photocatalysts for hydrogen generation // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. Vol. 29, № 5. P. 4136–4146.
170. Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C.R., Tascon J.M.D., Zhang J. All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // *Carbon.* 2013. Vol. 65. P. 1–6.
171. Xie G., Zhang K., Guo B., Liu Q., Liang F., Gong J.R. Graphene-based materials for hydrogen generation from light-driven water splitting // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 3820–3839.
172. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39, № 1. P. 228–240.
173. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22, № 35. P. 3906–3924.
174. Xiao N., Li S., Li X., Ge L., Gao Y., Li N. The roles and mechanism of cocatalysts in photocatalytic water splitting to produce hydrogen // *Chinese J. Catal.* 2020. Vol. 41, № 4. P. 642–671.
175. Yang J., Wang D., Han H., Li C. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis // *Acc. Chem. Res.* 2013. Vol. 46, № 8. P. 1900–1909.
176. Zheng Y., Jiao Y., Zhu Y., Li L.H., Han Y., Chen Y., Du A., Jaroniec M., Qiao S.Z. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 3783.
177. Jiao Y., Zheng Y., Jaroniec M., Qiao S.Z. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, № 8. P. 2060–2086.

178. Paracchino A., Mathews N., Hisatomi T., Stefik M., Tilley S.D., Grätzel M. Ultrathin films on copper(I) oxide water splitting photocathodes: a study on performance and stability // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5, № 9. P. 8673–8681.
179. Tilley S.D., Schreier M., Azevedo J., Stefik M., Graetzel M. Ruthenium oxide hydrogen evolution catalysis on composite cuprous oxide water-splitting photocathodes // *Adv. Funct. Mater.* 2014. Vol. 24, № 3. P. 303–311.
180. Зимбовский Д.С., Чурагулов Б.Р., Баранов А.Н. Гидротермальный синтез пленок Cu_2O на поверхности металлической меди в растворе NaOH // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55, № 6. С. 623–627.
181. Зимбовский Д.С., Баранов А.Н. Синтез гетероструктур на основе Cu_2O и их фотокаталитические свойства в реакции разложения воды // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56, № 4. С. 385–392.
182. Зимбовский Д.С., Чурагулов Б.Р. Пленки Cu_2O и CuO , полученные химическим и анодным окислением на поверхности медной фольги // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54, № 7. С. 694–702.
183. Stepniowski W.J., Misiolek W.Z. Review of fabrication methods, physical properties, and applications of nanostructured copper oxides formed via electrochemical oxidation // *Nanomaterials.* 2018. Vol. 8, № 6. P. 379.
184. Баранов А.Н., Капитанова О.О., Панин Г.Н., Канг Т.В. Синтез нанокompозитов ZnO/MgO из спиртовых растворов // *Журн. неорг. химии.* 2008. Т. 9, № 53. С. 1464–1469.
185. Majumdar B., Sarma D., Sarma T.K. Chapter thirteen - development of carbon nanomaterials and their composites for various catalytic applications // *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites.* 2019. P. 425–439.
186. Jiang K., Sun S., Zhang L., Lu Y., Wu A., Cai C., Lin H. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 18. P. 5360–5363.
187. Petukhov D.I., Chernova E.A., Kapitanova O.O., Boytsova O.V., Valeev R.G., Chumakov A.P., Konovalov O.V., Eliseev A.A. Thin graphene oxide membranes for gas dehumidification // *J. Memb. Sci.* 2019. Vol. 577. P. 184–194.
188. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.T., Ruoff R.S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon.* 2007. Vol. 45, № 7. P. 1558–1565.
189. Becerril H.A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R.M., Bao Z., Chen Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors // *ACS Nano.* 2008. Vol. 2, № 3. P. 463–470.

190. Gómez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, № 11. P. 3499–3503.
191. Yang W.-Y., Rhee S.-W. Effect of electrode material on the resistance switching of Cu₂O film // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91, № 23. P. 232907.
192. Assimos J.A., Trivich D. The photoelectric threshold, work function, and surface barrier potential of single-crystal cuprous oxide // *Phys. status solidi.* 1974. Vol. 26, № 2. P. 477–488.
193. Shooshtari L., Mohammadpour R., Zad A.I. Communication-scanning Kelvin probe study of electrodeposited nanostructured Cu₂O/perovskite interfaces // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2018. Vol. 7, № 2. P. P60–P62.
194. Niu W., Moehl T., Cui W., Wick-Joliat R., Zhu L., Tilley S.D. Extended light harvesting with dual Cu₂O-based photocathodes for high efficiency water splitting // *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol. 8, № 10. P. 1702323.
195. Fan J., Tang D., Wang D. Spontaneous growth of CuO nanoflakes and microflowers on copper in alkaline solutions // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 704. P. 624–630.
196. Byrappa K., Masahiro Y. *Handbook of hydrothermal technology.* New Jersey: Noyes Publications, 2001. 870 p.
197. Deng Y., Handoko A.D., Du Y., Xi S., Yeo B.S. In Situ Raman spectroscopy of copper and copper oxide surfaces during electrochemical oxygen evolution reaction: identification of Cu^{III} oxides as catalytically active species // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6. № 4. P. 2473–2481.
198. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
199. Bratsch S.G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989. Vol. 18, № 1. P. 1–21.
200. Pabalan R.T., Pitzer K.S. Thermodynamics of NaOH(aq) in hydrothermal solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1987. Vol. 51, № 4. P. 829–837.
201. Tromans D. Modeling oxygen solubility in water and electrolyte solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. Vol. 39, № 3. P. 805–812.
202. Tromans D. Oxygen solubility modeling in inorganic solutions: concentration, temperature and pressure effects // *Hydrometallurgy.* 1998. Vol. 50, № 3. P. 279–296.
203. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Богданов В.П., Игнатьева Н.Ю. Практикум по физической химии. Определение стандартных термодинамических функций химической реакции методом ЭДС. М., 2018. 17 с.
204. Вершинина С.В., Руденок О.В., Кулакова Н.С., Тарасова О.В. Статистические методы обработки данных: учебное пособие. Тюмень : ТюмГНГУ, 2015. 160 с.

205. Palmer D.A. Solubility measurements of crystalline Cu_2O in aqueous solution as a function of temperature and pH // *J. Solution Chem.* 2011. Vol. 40, № 6. P. 1067–1093.
206. Palmer D.A. The solubility of crystalline cupric oxide in aqueous solution from 25 °C to 400 °C // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. Vol. 114. P. 122–134.
207. Giri S.D., Sarkar A. Electrochemical study of bulk and monolayer copper in alkaline solution // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163, № 3. P. I1252–I1259.
208. Cabrera N., Mott N.F. Theory of the oxidation of metals // *Reports Prog. Phys.* 1949. Vol. 12, № 1. P. 163–184.
209. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Metallurgy, 1976. 472 с.
210. Rigutti L. Semiconductor nanowires // *Wiley encyclopedia of electrical and electronics engineering.* 2015. P. 1–33.
211. Wang W., Zhuang Y., Wang Z., Zhang Y., Zhong X., An N., Zhang G. Raman optical properties of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanowires // *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63, № 28. P. 2432–2434.
212. Xu P., Ye K., Du M., Liu J., Cheng K., Yin J., Wang G., Cao D. One-step synthesis of copper compounds on copper foil and their supercapacitive performance // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 46. P. 36656–36664.
213. Lu C., Qi L., Yang J., Zhang D., Wu N., Ma J. Simple template-free solution route for the controlled synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and CuO nanostructures // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108, № 46. P. 17825–17831.
214. Oswald H.R., Reller A., Schmalle H.W., Dubler E. Structure of copper (II) hydroxide, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ // *Acta Crystallogr.* 1990. Vol. 46, № 12. P. 2279–2284.
215. Wen X.G., Zhang W.X., Yang S.H. Solution phase synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanoribbons by coordination self-assembly using Cu_2S nanowires as precursors // *Nano Lett.* 2002. Vol. 2, № 12. P. 1397–1401.
216. Wang W., Lan C., Li Y., Hong K., Wang G. A simple wet chemical route for large-scale synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanowires // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 366, № 3–4. P. 220–223.
217. Gomez Becerra J., Salvarezza R.C., Arvia A.J. The influence of slow $\text{Cu}(\text{OH})_2$ phase formation on the electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions // *Electrochim. Acta.* 1988. Vol. 33, № 5. P. 613–621.
218. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим. -технолог. спец. вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1984. - 519 с.
219. Karatutlu A., Barhoum A., Sapelkin A. Liquid-phase synthesis of nanoparticles and nanostructured materials // *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends.* 2018. P. 1–28.

220. Lee Y.-G., Wang J.-R., Chuang M.-J., Chen D.-W., Hou K.-H. The effect of electrolyte temperature on the electrodeposition of cuprous oxide films // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12, № 1. P. 507–516.
221. Shinagawa T., Ida Y., Mizuno K., Watase S., Watanabe M., Inaba M., Tasaka A., Izaki M. Controllable growth orientation of Ag₂O and Cu₂O films by electrocrystallization from aqueous solutions // *Cryst. Growth Des.* 2013. Vol. 13, № 1. P. 52–58.
222. Ghosh R., Nair V.S.K. Studies of metal complexes in aqueous solution – 1. Calcium and copper lactates // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32, № 9. P. 3025–3032.
223. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М.: Химия, КолосС, 2006, С. 612-625.
224. Daltin A.L., Bohr F., Chopart J.P. Kinetics of Cu₂O electrocrystallization under magnetic fields // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54, № 24. P. 5813–5817.
225. Дергачева М.Б., Гуделева Н.Н., Леонтьева К.А., Уразов К.А., Хусурова Г.М. Нуклеация и рост наночастиц сульфида и теллурида кадмия при электроосаждении // *Вест. КазНУ. Сер. хим.* № 4. С. 15–24.
226. Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta.* 1982. Vol. 28, № 7. P. 879–889.
227. Zheng Z., Huang B., Wang Z., Guo M., Qin X., Zhang X., Wang P., Dai Y. Crystal faces of Cu₂O and their stabilities in photocatalytic reactions // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 32. P. 14448–14453.
228. Ozaslan D., Ozkendir O.M., Gunes M., Ufuktepe Y., Gumus C. Study of the electronic properties of Cu₂O thin films by X-ray absorption spectroscopy // *Optik.* 2018. Vol. 157. P. 1325–1330.
229. Lianos P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. Vol. 210. P. 235–254.
230. Highfield J. Advances and recent trends in heterogeneous photo(electro)-catalysis for solar fuels and chemicals // *Molecules.* 2015. Vol. 20, № 4. P. 6739–6793.
231. Fajrina N., Tahir M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44, № 2. P. 540–577.
232. Родионов И.А., Зверева И.А. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в практически значимых химических реакциях // *Успехи химии.* 2016. Т. 85, № 3. С. 248–279.
233. Yang B., Zhou P., Cheng X., Li H., Huo X., Zhang Y. Simultaneous removal of methylene blue and total dissolved copper in zero-valent iron/H₂O₂ Fenton system: kinetics, mechanism and degradation pathway // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 555. P. 383–393.

234. Song Y., Ichimura M. H₂O₂ treatment of electrochemically deposited Cu₂O thin films for enhancing optical absorption // *Int. J. Photoenergy*. 2013. Vol. 2013. P. 738063.
235. Kang D., Kim T.W., Kubota S.R., Cardiel A.C., Cha H.G., Choi K.-S. Electrochemical synthesis of photoelectrodes and catalysts for use in solar water splitting // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 23. P. 12839–12887.
236. Gattorno G.R., Oskam G. Forced hydrolysis vs self-hydrolysis of zinc acetate in ethanol and isobutanol // *ECS Trans.* 2019. Vol. 3, № 9. P. 23–28.
237. Yoon J.S., Lee J.W., Sung Y.M. Enhanced photoelectrochemical properties of Z-scheme ZnO/p-n Cu₂O PV-PEC cells // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 771. P. 869–876.
238. Kang Z., Yan X., Wang Y., Bai Z., Liu Y., Zhang Z., Lin P., Zhang X., Yuan H., Zhang X., Zhang Y. Electronic structure engineering of Cu₂O film/ZnO nanorods array all-oxide p-n heterostructure for enhanced photoelectrochemical property and self-powered biosensing application // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 7882.
239. Tang C., Titirici M.-M., Zhang Q. A review of nanocarbons in energy electrocatalysis: multifunctional substrates and highly active sites // *J. Energy Chem.* 2017. Vol. 26, № 6. P. 1077–1093.
240. Kumar P., Boukherroub R., Shankar K. Sunlight-driven water-splitting using two-dimensional carbon based semiconductors // *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6, № 27. P. 12876–12931.
241. Yu H., Shi R., Zhao Y., Waterhouse G.I.N., Wu L.-Z., Tung C.-H., Zhang T. Smart utilization of carbon dots in semiconductor photocatalysis // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, № 43. P. 9454–9477.
242. Han M., Zhu S., Lu S., Song Y., Feng T., Tao S., Liu J., Yang B. Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: classification, mechanism and applications // *Nano Today*. 2018. Vol. 19. P. 201–218.
243. Tsang C.H.A., Huang H., Xuan J., Wang H., Leung D.Y.C. Graphene materials in green energy applications: recent development and future perspective // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. Vol. 120. P. 109656.
244. Huang X., Qi X., Boey F., Zhang H. Graphene-based composites // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41, № 2. P. 666–686.
245. Kumar S., Kumar A., Bahuguna A., Sharma V., Krishnan V. Two-dimensional carbon-based nanocomposites for photocatalytic energy generation and environmental remediation applications // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 1571–1600.
246. Kumar P., Bhatt G., Kaur R., Dua S., Kapoor A. Synthesis and modulation of the optical properties of carbon quantum dots using microwave radiation // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2020. Vol. 28, № 9. P. 724–731.

247. Miao X., Qu D., Yang D., Nie B., Zhao Y., Fan H., Sun Z. Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, № 1. P. 704740.
248. Tang H., He P., Huang T., Cao Z., Zhang P., Wang G., Wang X., Ding G., Xie X. Electrochemical method for large size and few-layered water-dispersible graphene // *Carbon.* 2019. Vol. 143. P. 559–563.
249. Shin H.J., Kim K.K., Benayad A., Yoon S.M., Park H.K., Jung I.S., Jin M.H., Jeong H.K., Kim J.M., Choi J.Y., Lee Y.H. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19, № 12. P. 1987–1992.
250. Zhang J., Yang H., Shen G., Cheng P., Zhang J., Guo S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, № 7. P. 1112–1114.
251. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A., Ventrice C.A., Ruoff R.S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy // *Carbon.* 2009. Vol. 47, № 1. P. 145–152.
252. Li J., McClure J.P., Fu R., Jiang R., Chu D. Understanding charge transfer dynamics in QDs-TiO₂ nanorod array photoanodes for solar fuel generation // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 429. P. 48–54.
253. Yan J.-A., Chou M.Y. Oxidation functional groups on graphene: structural and electronic properties // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. Vol. 82, № 12.
254. Garg R., Dutta N.K., Choudhury N.R. Work function engineering of graphene // *Nanomaterials.* 2014. Vol. 4, № 2. P. 267–300.
255. Singh A.K., Yakobson B.I. Electronics and magnetism of patterned graphene nanoroads // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9, № 4. P. 1540–1543.
256. Muñoz E., Singh A.K., Ribas M.A., Penev E.S., Yakobson B.I. The ultimate diamond slab: GraphAne versus graphEne // *Diam. Relat. Mater.* 2010. Vol. 19, № 5–6. P. 368–373.
257. Xiao Z., Durkan C. Size effects in the resistivity of graphene nanoribbons // *Nanotechnology.* 2019. Vol. 30, № 44. P. 445203.
258. Khalid M., Zarate X., Saavedra-Torres M., Schott E., Maria Borges Honorato A., Rafe Hatshan M., Varela H. Electro-reduced graphene oxide nanosheets coupled with RuAu bimetallic nanoparticles for efficient hydrogen evolution electrocatalysis // *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 421.
259. Xie G., Guan L., Zhang L., Guo B., Batool A., Xin Q., Boddula R., Jan S.U., Gong J.R. Interaction-dependent interfacial charge-transfer behavior in solar water-splitting systems // *Nano Lett.* 2019. Vol. 19, № 2. P. 1234–1241.

260. Ghayeb Y., Momeni M.M., Menati M. Reduced graphene oxide/Cu₂O nanostructure composite films as an effective and stable hydrogen evolution photocathode for water splitting // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. Vol. 28, № 11. P. 7650–7659.
261. López V., Sundaram, R.S., Gómez-Navarro C., Olea D., Burghard M., Gómez-Herrero J., Zamora F., Kern K. Chemical vapor deposition repair of graphene oxide: a route to highly conductive graphene monolayers // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21, № 46. P. 4683–4686.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность к.х.н. Гаврилову А.И. за помощь в освоении темы фотокаталитического разложения воды, в особенности на начальном этапе работы; к.х.н. Балахонову С.В. за помощь в проведении ряда экспериментов; инж. Филипповой Т.В. за проведение рентгенофазового анализа полученных образцов, Кнотько А.В., м.н.с. Божьеву И.В. за проведение съемки на растровом электронном микроскопе и с.н.с., к.т.н. Абрамчуку С.С. за проведение съемки на просвечивающем электронном микроскопе; к.х.н. Капитановой О.О. за предоставленные образцы оксида графена, их характеристику, за ценные советы, рекомендации и замечания при обсуждении полученных результатов; с.н.с., к.х.н. Петухову Д.И. за помощь при проведении ряда электрохимических экспериментов; в.н.с., д.х.н. Шляхтину О.А. за осуществление сублимационной сушки большого числа образцов, а также помощь в обсуждении результатов; аспиранту химического факультета МГУ Федичеву А.Е. за помощь в проведении ряда экспериментов; с.н.с., к.х.н. Комковой М.А. за проведение анализа на содержание перекиси водорода в системе; к.ф.-м.н., проф. Панину Г.Н. за проведение измерений вольтамперных характеристик и участие в обсуждении результатов работы. Автор благодарен коллективу лаборатории новых материалов для солнечной энергетики ФНМ МГУ за помощь при создании установки для измерения фотокаталитической активности образцов, полученные навыки при работе с фотоактивными материалами.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю в.н.с., к.х.н. Баранову А.Н. и бывшему научному руководителю д.х.н., проф. Чурагулову Б.Р. за неоценимую помощь и знания, полученные в период работы в аспирантуре, а также всему коллективу лаборатории неорганического материаловедения и кафедры неорганической химии химического факультета МГУ. Искреннюю благодарность автор выражает семье за бесценную помощь и поддержку.