

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** – **Баранов Андрей Николаевич**
кандидат химических наук, доцент
- Официальные оппоненты** – **Клямкин Семен Нисонович**
*доктор химических наук, доцент
химический факультет МГУ имени М.В.
Ломоносова, профессор кафедры химической
технологии и новых материалов*
- Зверева Ирина Алексеевна**
*доктор химических наук, профессор
Институт химии СПбГУ, профессор кафедры
химической термодинамики и кинетики*
- Семенихин Олег Александрович**
*кандидат химических наук
химический факультет МГУ имени М.В.
Ломоносова, ведущий научный сотрудник*

Защита диссертации состоится «22» октября 2021 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 337.

E-mail: ZimbovskiyDS@gmail.com (Д.С. Зимбовский, соискатель),
eremina@inorg.chem.msu.ru, (Е.А. Еремина, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). С информацией о регистрации участия в защите и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/37894571/>

Автореферат разослан «17» сентября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.09,
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фотокаталитическое разложение воды с помощью полупроводниковых фотокатализаторов под действием солнечного света является одним из перспективных методов получения водорода. Высокая эффективность процесса фоторазложения воды достигается с использованием фотокатализаторов в виде полупроводникового слоя на проводящих подложках, применяемых в качестве одного из электродов в составе фотоэлектрохимических ячеек. При поиске фотокатализаторов для разложения воды необходимо выполнить 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.

В соответствии с требованиями предъявляемым к фотокатализаторам, основным объектом исследований в данной работе был выбран оксид меди (I). Оксид меди (I) обладает оптимальной шириной запрещенной зоны ~ 2 эВ, что позволяет поглощать 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. Основным недостатком материалов на основе Cu_2O является их химическая нестабильность в процессе фоторазложения воды. Снижение скорости фотодеградации оксида меди (I) и увеличение его фотокаталитической активности достигается путем нанесения на поверхность модифицирующих слоев, обеспечивающих пространственное разделение и экстракцию фотогенерированных зарядов (полупроводники *n*-типа, углеродные материалы) [1].

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 Cu_2O .

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 [2].

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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыта актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава является обзором литературы. Сначала рассмотрены основные методы получения водорода, затем приведены теоретические основы процесса фотокаталитического разложения воды и рассмотрены основные требования, предъявляемые к материалам, используемых в качестве фотоэлектродов для разложения воды. Далее дано описание и основные принципы работы фотокаталитических систем, в том числе методы расчета эффективности их работы. Рассмотрены основные полупроводниковые материалы, применяемые в качестве светопоглощающего слоя для фотоанодов и фотокатодов. Отдельно описаны структурные и оптические свойства оксида меди (I). Приведены имеющиеся в литературе сведения о процессе фотодегградации. Описаны известные методики синтеза слоев оксида меди (I), сформулированы основные направления повышения эффективности работы фотокатодов на основе Cu_2O . В заключении представлены выводы из анализа литературных данных и сформулированы основные направления исследования.

Вторая глава диссертационной работы – экспериментальная часть.

В *разделе 2.1* перечислены реактивы и материалы, даны методики подготовки подложек.

В *разделе 2.2* описаны методики синтеза слоев Cu_2O (рисунок 1).

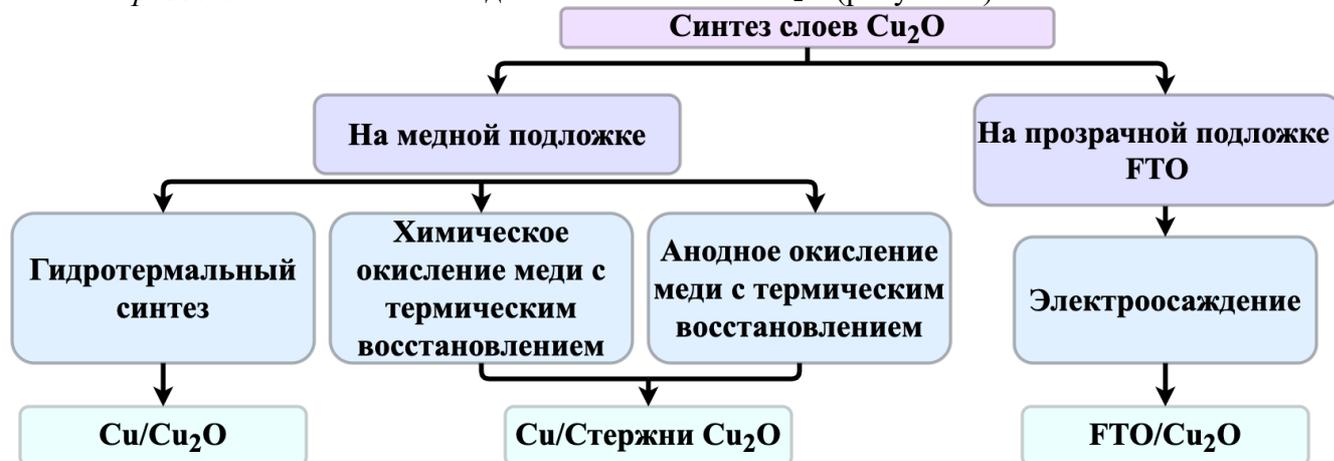


Рисунок 1. Блок-схема синтеза структур состава «проводящая подложка/ Cu_2O ».

Гидротермальный синтез структур « $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ » проводили обработкой медной пластины при 180°C в течение 1 часа в водных растворах NaOH с концентрациями 0.05 – 2 моль/л.

Химическое окисление медной пластины проводили в растворе 0.125M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 2.5M NaOH в течение 30 минут при комнатной температуре. Далее образец восстанавливали отжигом в инертной атмосфере азота при 500 °C в течение 1 часа.

Анодное окисление меди проводили в гальваностатическом режиме при плотностях тока 1.5 – 7 мА/см² в двухэлектродной ячейке, заполненной 3M раствором NaOH, где катод – сетка из нержавеющей стали, анод – медная пластина. Время анодного окисления варьировали от 6 до 30 минут, после чего образец переносили в трубчатую печь и отжигали в инертной атмосфере аналогично предыдущему методу.

Электроосаждение пленок Cu_2O проводили в трехэлектродной ячейке в растворе 0.4M CuSO_4 и 3M молочной кислоты, при pH = 11. Рабочим электродом была подложка FTO, хлорсеребряный электрод (3.5M KCl) выступал как электрод сравнения, а противэлектродом была платина. Синтез проводили при температурах 20 – 60°C в потенциостатическом режиме при -0.4 В. Продолжительность процесса контролировали по величине плотности заряда, прошедшего через систему (1 Кл/см²).

В разделах 2.3 и 2.4 описаны методики синтеза и нанесения модифицирующих материалов (наночастицы ZnO, углеродные наночастицы, оксид графена) для повышения эффективности работы фотокатодов в процессе фотокаталитического разложения воды. Наночастицы ZnO получали щелочным гидролизом ацетата цинка в абсолютном спирте. Нанесение слоя ZnO вели диспергированием спиртового раствора наночастиц. Углеродные наночастицы получали сольвотермальной обработкой о-фенилендиамина в этиловом спирте при 180°C в течение 3 часов. Образцы оксида графена были получены модифицированным методом Хаммерса ($\text{ОГ}_{\text{Хам}}$) и электрохимическим расслоением графита в органическом растворителе с получением нано- ($\text{н-ОГ}_{\text{ЭХ}}$) и микрофракций ($\text{м-ОГ}_{\text{ЭХ}}$)¹. Нанесение углеродных материалов проводили двумя методами: 1) накопыванием суспензии с дальнейшим высушиванием при комнатной температуре и 2) намораживанием суспензии на подложку, охлаждаемую жидким азотом с дальнейшей сублимационной сушкой.

В разделе 2.5 дано описание используемых в работе методов анализа полученных структур. Приведена схема установки и методика измерения фотокаталитической активности полученных образцов в процессе разложения воды.

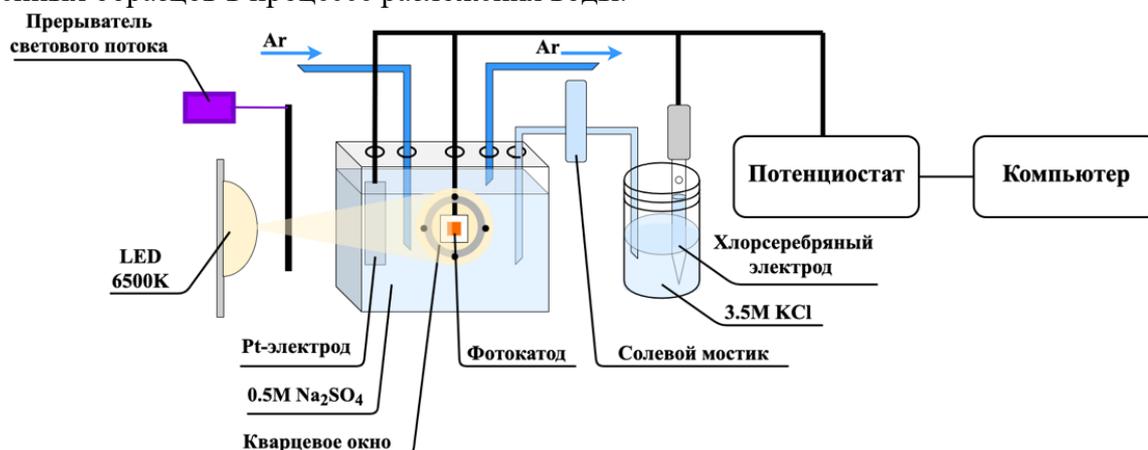


Рисунок 2. Схема установки для измерения фотокаталитической активности в ходе реакции разложения воды.

Фотокаталитическую активность полученных материалов определяли с использованием трехэлектродной ячейки, представленной на рисунке 2. Мощность падающего на ячейку света составляла 100 мВт/см², что было определено в предварительных калибровочных измерениях. Перед проведением измерений электролит продували аргоном для удаления растворенного кислорода. Постоянный ток аргона через ячейку сохраняли в процессе съемки образцов. Измерение проводили в режиме развертки потенциала от 0 до -0.6 В с прерыванием светового

¹ Синтез и анализ образцов ОГ осуществлялись аспирантом ФНМ МГУ Сюй С. под руководством м.н.с., к.х.н. Капитановой О.О.

потока. Измерение в режиме прерывания света позволяет сравнивать вклады темновой и световой составляющей тока. В ходе исследования полученных структур было установлено, что величина темнового тока мала, что указывает на незначительный вклад побочных (темновых) процессов. В работе представлены результаты измерения зависимости плотности фототока от потенциала после вычета темновой составляющей. В качестве критерия оценки фотокаталитической активности полученных образцов использовали плотность фототока j [мА/см²] при потенциале -0.6 В относительно Ag/AgCl, что соответствует ~0 В относительно обратимого водородного электрода. Величина погрешности измерения фототока составляет 3-5%.

Третья глава посвящена обсуждению результатов.

Раздел 3.1 посвящен синтезу и исследованию свойств структур «подложка/Cu₂O».

1. Методом *гидротермальной обработки медной фольги* в щелочном растворе получены микрокристаллические слои Cu₂O на поверхности медной подложки. Слои Cu₂O состоят из частиц, размеры и форма которых зависят от концентрации NaOH.

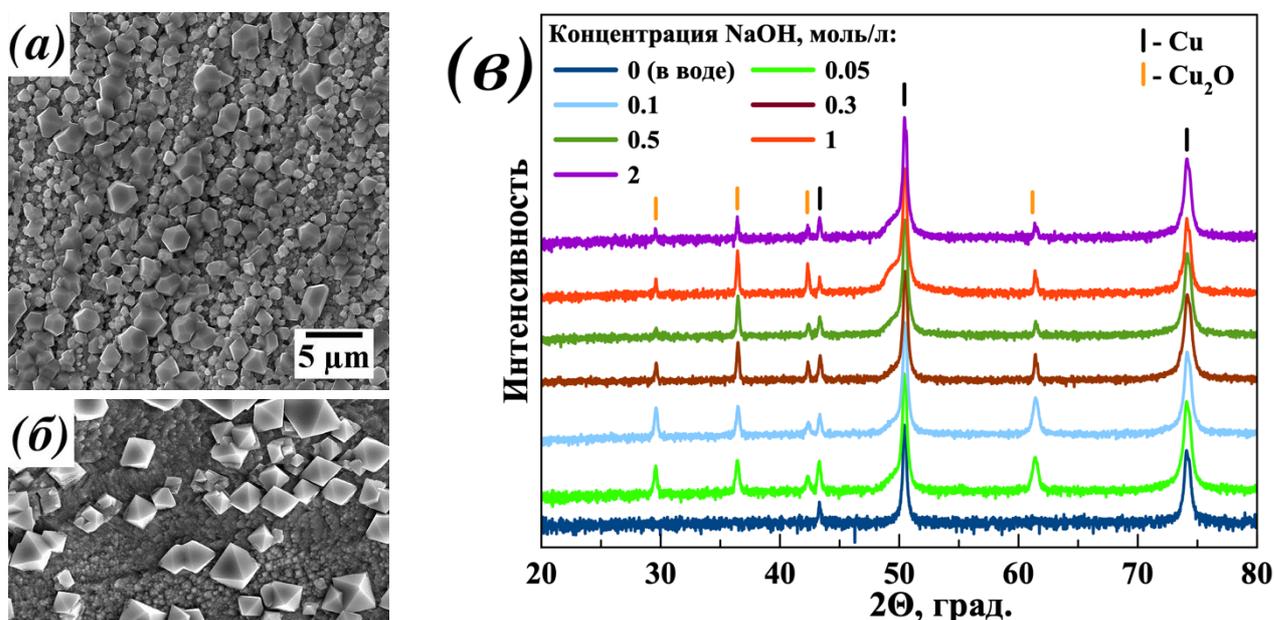


Рисунок 3. Микрофотографии образцов, полученных гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 часа в растворах NaOH с концентрацией: (а) 0.3, (б) 2 моль/л; и (в) рентгенограммы образцов, полученных гидротермальной обработкой меди в растворах NaOH различной концентрации.

В результате гидротермальной обработки меди в водных растворах щелочи на подложке наблюдается образование частиц в форме огранных полиэдров (при концентрациях до 0.5 моль/л) (рисунок 3 а) и октаэдров (при концентрациях от 0.5 моль/л) (рисунок 3 б). 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.

В процессе гидротермального синтеза образцов «Cu/Cu₂O» возможно протекание как окислительно-восстановительных реакций, так и процессов сопропорционирования:

Таблица 1. Окислительно-восстановительные реакции, протекающие в процессе образования слоя Cu₂O на медной пластине в гидротермальных условиях.

Окисление:	Восстановление:	Сопропорционирование
$2\text{Cu} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (1) $\text{Cu} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{Cu} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2$ (4) $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ (5)	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ (6)	$\text{Cu} + \text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$ (7) $\text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (8)

В соответствии с уравнениями 9 и 10 для каждого окислительно-восстановительного процесса при гидротермальном синтезе определили значения ЭДС (ΔE) реакций и энергии Гиббса (ΔG).

$$\Delta E = E_{(6)}^0 - E_{(x)}^0 + (T - 298) \cdot \left(\left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^{(6)} - \left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^{(x)} \right) + \frac{RT}{nF} \ln([O_2]) \quad (9)$$

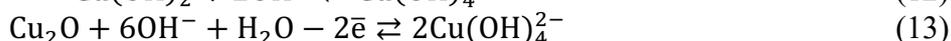
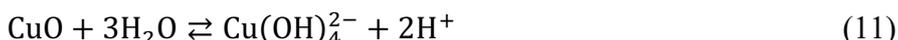
$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad (10)$$

где $E_{(x)}^0$ – стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной реакции, В; $\left(\frac{dE^0}{dT} \right)_T^{(x)}$ – изотермический температурный коэффициент соответствующей полуреакции, В/К; n – количество электронов; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура синтеза; $[O_2]$ – концентрация растворенного кислорода в системе, моль/л.

Таблица 2. Рассчитанные по формулам 9 и 10 значения ΔG и ΔE реакций, протекающих в процессе гидротермальной обработки медной пластины при 453°К в 0.3М NaOH.

Уравнение реакции	ΔE , В	ΔG , кДж/моль
$4Cu + O_2 \rightleftharpoons 2Cu_2O$	0.527±0.008	-101±2
$2Cu + O_2 \rightleftharpoons 2CuO$	0.420±0.008	-81±2
$2Cu_2O + O_2 \rightleftharpoons 4CuO$	0.322±0.008	-62±2
$2Cu + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Cu(OH)_2$	0.356±0.008	-68±2
$4Cu_2O + O_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4Cu(OH)_2$	0.156±0.008	-30±2
Сопропорционирование:		
$Cu + CuO \rightleftharpoons Cu_2O$	0.205±0.005	-39±1
$Cu + Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu_2O + H_2O$	0.371±0.005	-72±1

Согласно данным в таблице 2, в качестве преимущественного продукта образуется Cu_2O , что подтверждается результатами РФА. Отсутствие побочных продуктов CuO и $Cu(OH)_2$ на поверхности меди (уравнения 2 и 4) объясняется реакциями сопропорционирования, в результате которых итоговым продуктом является Cu_2O . В то же время отсутствие оксида и гидроксида меди (II), на поверхности Cu_2O можно объяснить их растворением с образованием тетрагидрокупрат-комплексов (уравнения 11 и 12) и, затем, рекристаллизации в соответствии с уравнением обратным 13:



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 процессы роста пленки оксида меди (I) могут быть объяснены в рамках механизма Кабрера-Мотта [3], поскольку процесс протекает при относительно низкой температуре синтеза. Согласно данному механизму движущей силой в процессе роста пленки является электростатическое поле, образующееся между слоем хемосорбированного кислорода и слоем катионов меди. Рост протекает вследствие туннелирования электронов из металла через слой оксида к сорбированным молекулам кислорода и диффузии катионов меди по вакансиям к поверхности межфазной границы. Этот слой наблюдается на всех изображениях РЭМ (рисунок 3) в промежутках между крупными частицами. Параллельно с образованием оксидной фазы протекает процесс ее растворения на границе с электролитом с последующей рекристаллизацией, что приводит к росту крупных кристаллов (рисунок 3 б).

Сплошность образующегося слоя Cu_2O нелинейно зависит от содержания щелочи в системе, увеличиваясь с ростом концентрации NaOH до 0.3 моль/л (рисунок 3 а). Дальнейшее повышение концентрации щелочи приводит к смещению равновесия реакции 13 в сторону

растворимого комплекса $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ (уравнение 13) и рекристаллизации с образованием крупных, отдельно лежащих кристаллов (рисунок 3 б). На основании полученных данных установлено, что оптимальными условиями получения слоя Cu_2O гидротермальным методом является обработка медной фольги в 0.3 М растворе NaOH, при температуре 180°C в течение 1 часа.

2. Синтез массива стержней Cu_2O на медной подложке проводили методами химического и анодного окисления с последующим термическим восстановлением.

Химическое окисление меди персульфатом аммония в щелочном растворе позволяет получать слой $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в виде массива стержней со средней длиной 9.1 ± 0.9 мкм и диаметром 300 ± 10 нм (рисунок 4 а). Кроме роста стержней отмечено образование агломератов.

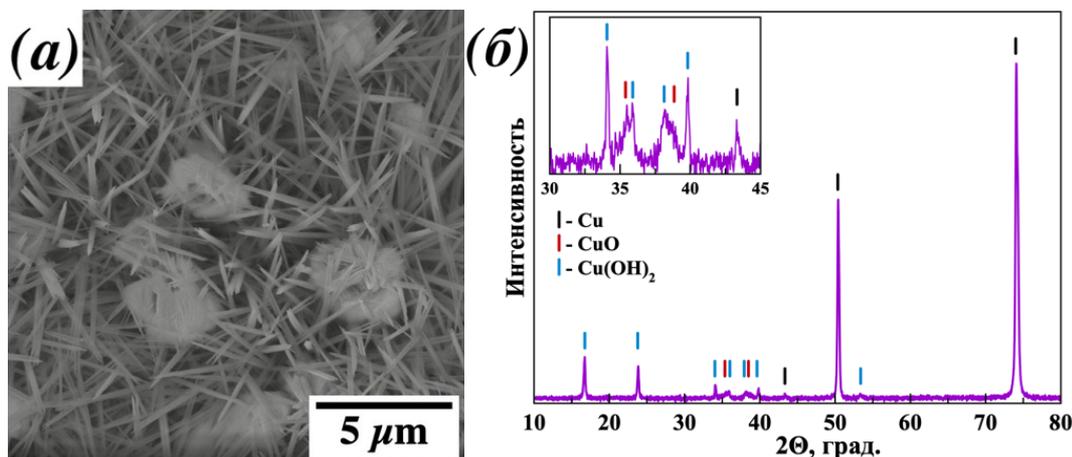
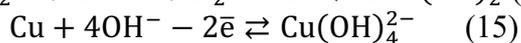
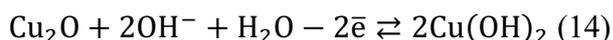


Рисунок 4. РЭМ-изображение (а) и рентгенограмма (б) образца, полученного окислением меди в щелочном растворе персульфата аммония в течение 30 минут.

Рентгенограмма полученного образца (рисунок 4 б) содержит максимумы, соответствующие $\text{Cu}(\text{OH})_2$, относящиеся к образующимся стержням и рефлексы, соответствующие CuO , относящиеся к агломератам. Рост стержней гидроксида меди (II) начинается с образования плоских комплексов $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ в результате координации которых с помощью водородных связей растут монокристаллические стержни $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

В качестве вариации метода синтеза стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ было проведено анодное окисление медной пластины в 3М растворе NaOH. Анодирование меди приводит к образованию на поверхности как слоев оксида меди (I), так и монокристаллических стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (рисунок 5). В процессе анодирования медной фольги протекают два последовательных процесса. На первом этапе образуется слой Cu_2O . Далее происходит растворение Cu_2O и меди с образованием гидроксида меди (II) и тетрагидроксикупрат анионов:



Тип образующейся пленки и размеры стержней $\text{Cu}(\text{OH})_2$ зависят от конвекционных потоков, возникающих при перемешивании электролита, что затрудняет образование стержневидных структур (рисунок 5 а, б). В отсутствие перемешивания электролита рост стержней на поверхности меди происходит

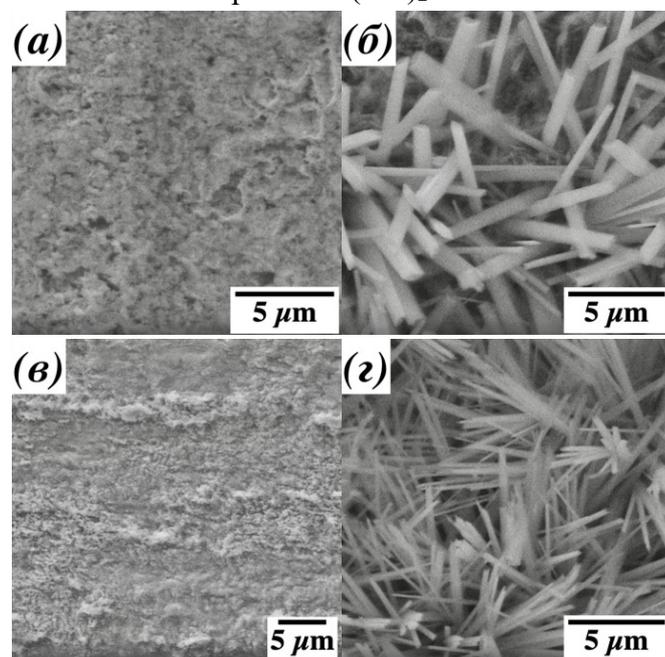


Рисунок 5. РЭМ-изображения образцов, полученных анодным окислением меди в присутствии перемешивания в течение 30 минут при j_a : (а) 1.5 mA/cm^2 , (б) 7 mA/cm^2 и без перемешивания при j_a : (в) 5 mA/cm^2 (30 мин), (г) 5 mA/cm^2 (6 мин).

при малых величинах плотности тока (от 1.5 мА/см²). Размер стержней увеличивается с ростом плотности тока. Синтез при 5 мА/см² в течение 30 минут приводит к отрыву гидроксидного слоя от подложки (рисунок 5 в), чего можно избежать, уменьшив время синтеза. Таким образом массив стержней Cu(OH)₂ с размерами (длина 9.3±1.4, диаметр 0.5±0.1 мкм) можно вырастить в отсутствие перемешивания при плотности тока 5 мА/см² в течение 6 минут на поверхности медной фольги (рисунок 5 з) В этом случае не наблюдается образование агломератов.

Отжиг образцов в инертной атмосфере, полученных химическим и анодным окислением, приводит к схожим результатам и протекает с изменением морфологии, размеров и состава исходных стержней. В процессе термического восстановления происходит дегидратация и деоксидирование гидроксидного слоя:



Установлено, что в результате термического восстановления стержней происходит их искривление и сегментирование с образованием поликристаллических структур (рисунок 6 а–в). Увеличение температуры обработки приводит к уменьшению средней длины стержней и к увеличению их диаметра (длина 6.9 ± 1.6, диаметр 0.7 ± 0.1 мкм при 500°C). Согласно данным РФА, отжиг при температуре выше 500°C приводит к образованию слоя оксида меди (I) без примеси CuO (рисунок 6 з).

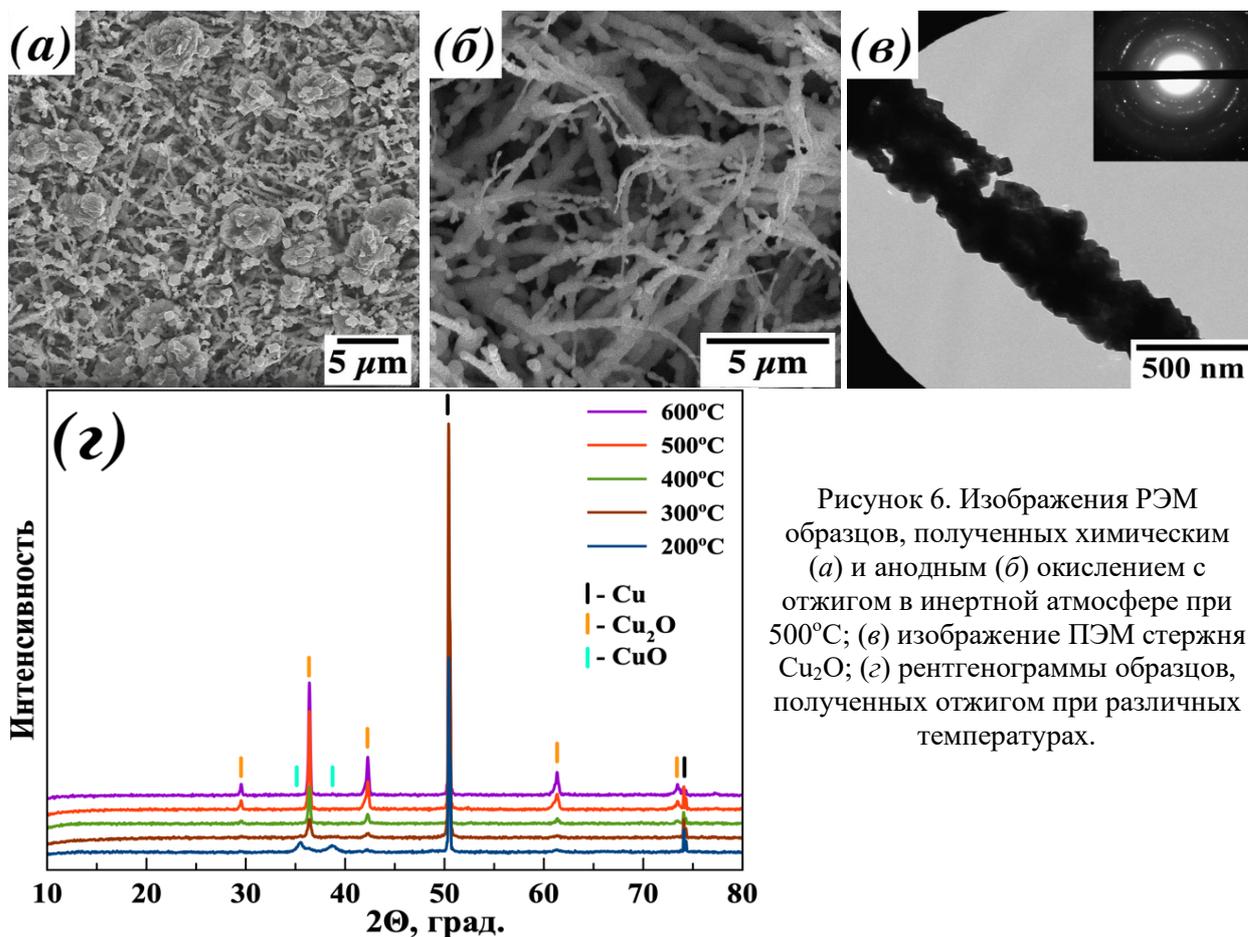


Рисунок 6. Изображения РЭМ образцов, полученных химическим (а) и анодным (б) окислением с отжигом в инертной атмосфере при 500°C; (в) изображение ПЭМ стержня Cu₂O; (з) рентгенограммы образцов, полученных отжигом при различных температурах.

3. Методом электроосаждения из медно-лактатного раствора были синтезированы слои Cu_2O на прозрачных проводящих подложках. Согласно данным РЭМ, с повышением температуры электролита наблюдается изменение морфологии и размеров образующихся частиц на поверхности (рисунок 7 а – з). При температурах (20 и 30°C) поверхность подложки покрывает слой, состоящий из зерен, не имеющих четкой огранки (рисунок 7 а, б). Увеличение температуры до 45 и 60°C приводит к образованию частиц тетраэдрической формы (рисунок 7 в, г).

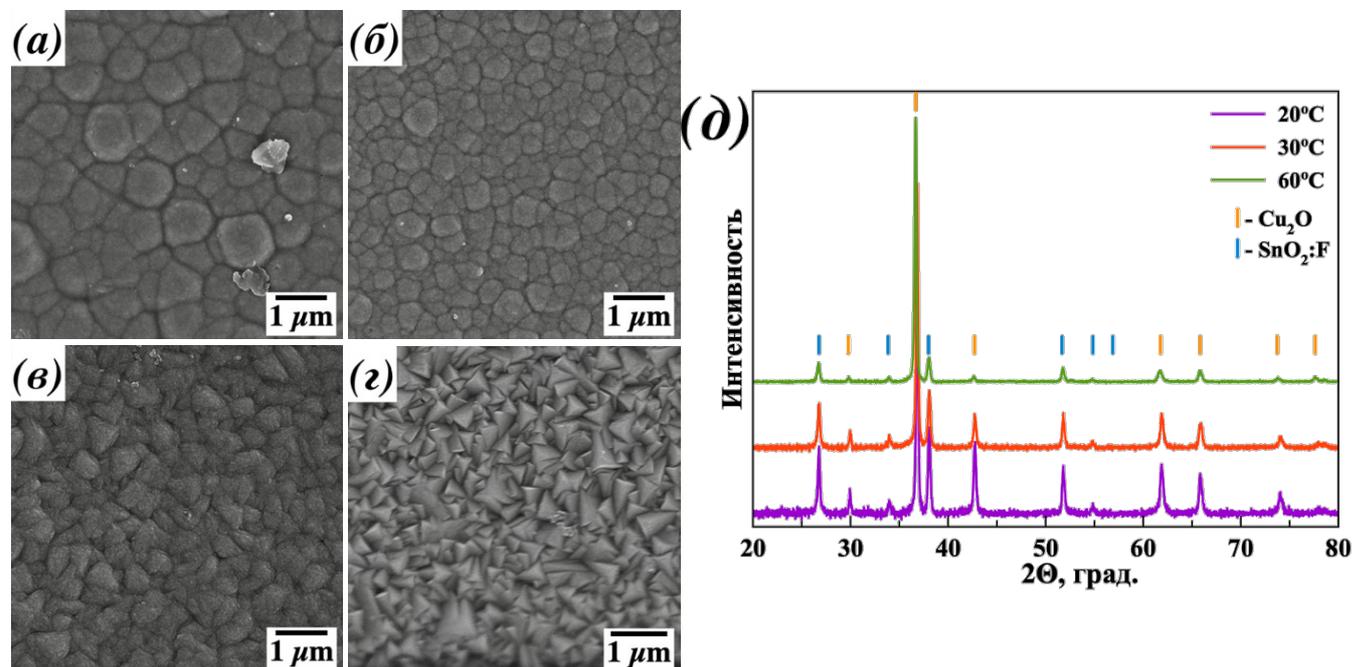
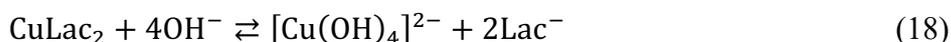


Рисунок 7. РЭМ-изображения образцов, полученных электроосаждением при температурах: (а) 20, (б) 30, (в) 45, (г) 60°C; (д) – дифрактограммы структур «FTO/ Cu_2O », полученных электроосаждением при различных температурах.

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. На рентгенограммах образцов (рисунок 7 д), присутствуют максимумы относящиеся к Cu_2O и материалу подложки. С ростом температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности максимума 111 ($2\theta = 36.4^\circ$). Увеличение относительной интенсивности данного рефлекса связано с повышением концентрации тетрагидрооксocupрат-анионов в растворе, которые обуславливают рост кристаллов с гранями (111).



Из анализа транзиев тока, измеренных в процессе электроосаждения, установлено, что образование фазы оксида меди (I) протекает согласно механизму мгновенного 3D-зародышеобразования с диффузионным контролем. Повышение температуры синтеза с 20 до 60°C приводит к увеличению скорости электрокристаллизации в результате повышения коэффициента диффузии и числа образующихся зародышей (таблица 3), в результате чего удается получить слой Cu_2O с хорошо ограненными кристаллами тетраэдрической формы.

Таблица 3. Зависимость количества зародышей и коэффициент диффузии от температуры электролита в процессе электроосаждения

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

Показано, что в результате электроосаждения из медно-лактатного раствора при температуре электролита 60°C на прозрачных проводящих подложках формируется хорошо закристаллизованный слой Cu₂O, из кристаллов с гранями (111), что по литературным данным является предпочтительным для фотокатализа.

Разработанные методы синтеза позволяют получать оксид меди (I) на проводящих подложках с морфологией светопоглощающего слоя в виде стержней (образцы АО и ХО) и крупнокристаллических слоев (ГТ и ЭО).

Таблица 4. Сравнение структур «подложка/Cu₂O», полученных в данной работе

Параметр	Метод синтеза и краткое обозначение образцов			
	Гидротермальный синтез (ГТ)	Электроосаждение (ЭО)	Химическое окисление с термическим восстановлением (ХО)	Анодное окисление с термическим восстановлением (АО)
Материал подложки	Cu	FTO	Cu	Cu
Морфология	полиэдры	тетраэдры	деформированные стержни и агломераты	деформированные стержни
Средний размер частиц, мкм	2.0±0.4	0.4±0.1	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
Ширина запрещенной зоны E _g , 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	-1.63	-1.23	-1.47

Значения ширины запрещенной зоны, полученные экстраполяцией линейного участка функции Кубелка-Мунка, согласуются с литературными данными. Полученные слои оксида меди (I) демонстрируют схожие оптические свойства и имеют край фундаментального поглощения в районе 640 нм (рисунок 8). Для образца, полученного гидротермальным методом, наблюдается размытие края поглощения в низкоэнергетической области, что может быть обусловлено дефектностью микроструктуры образующейся пленки.

Зависимости плотности фототока от приложенного потенциала для полученных разными методами образцов представлены на рисунке 9 (а – з).

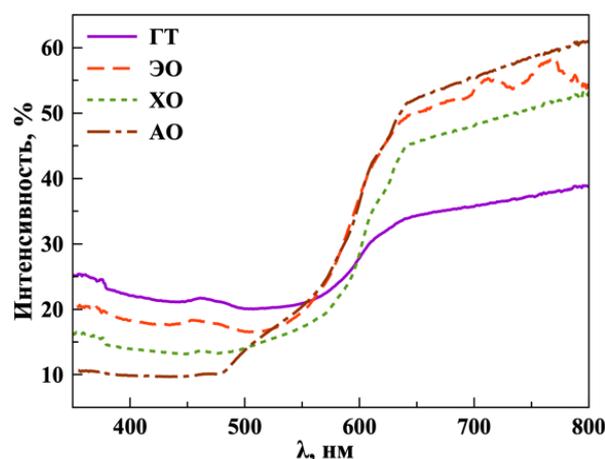


Рисунок 8. Спектры диффузного отражения гетероструктур «подложка/Cu₂O», полученных различными методами.

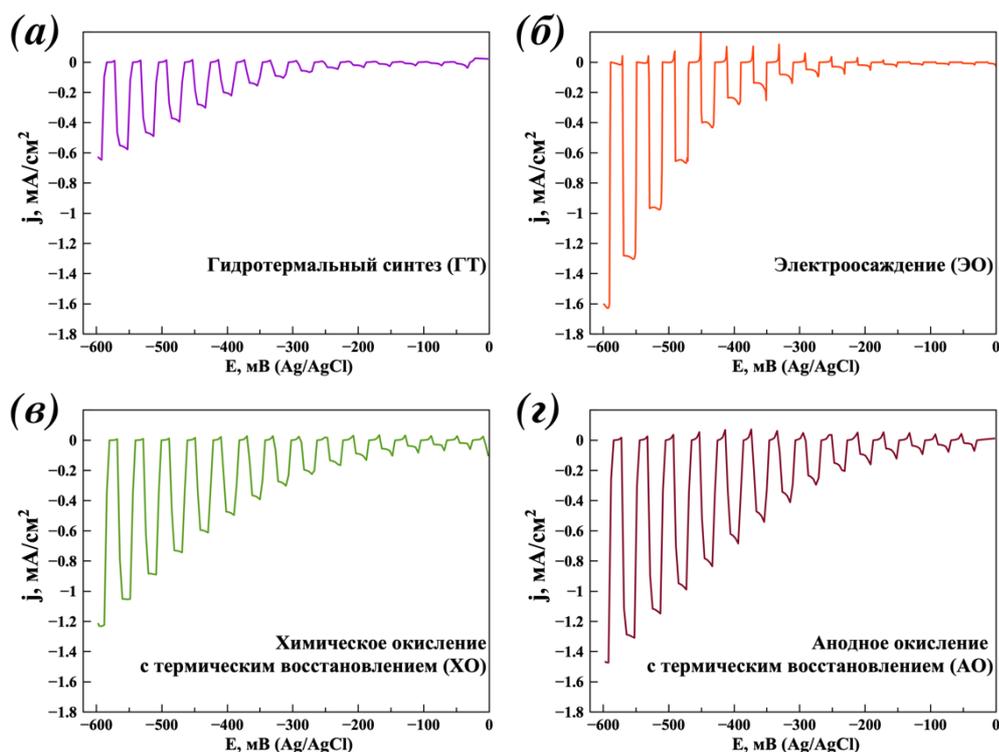


Рисунок 9. Зависимости плотности фототока от приложенного потенциала структур «подложка/ Cu_2O », полученных различными методами.

Максимальную величину плотности фототока при -0.6 В (Ag/AgCl) демонстрирует образец ЭО. 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 фотокаталитическую активность. На основании проанализированных результатов для дальнейшей работы по созданию гетероструктур с нанесением дополнительных модифицирующих слоев был выбран метод электроосаждения.

Раздел 3.2 посвящен изучению фотодеградации слоя Cu_2O , протекающей на поверхности

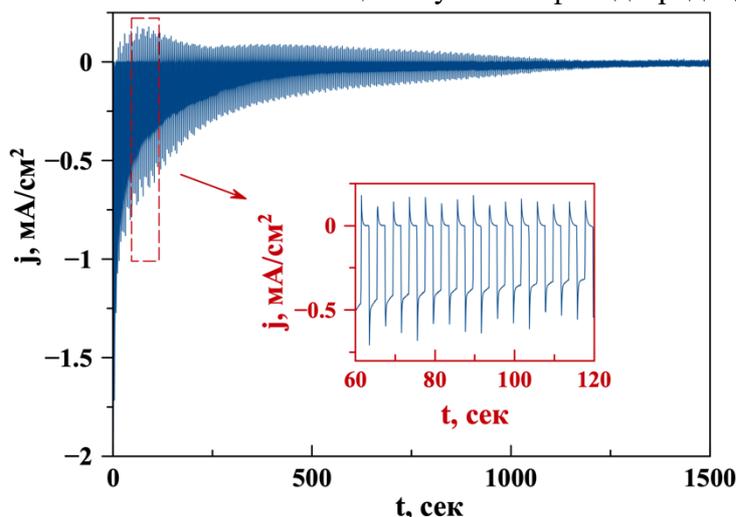


Рисунок 10. Хроноамперометрическая зависимость, полученная при измерении структуры «FTO/ Cu_2O » в течение 25 минут при потенциале -0.6 В (Ag/AgCl) .

в процессе фотокаталитического разложения воды.

Хроноамперометрическая зависимость образца «FTO/ Cu_2O » демонстрирует экспоненциальное уменьшение тока, (рисунок 10). Плотность фототока падает до величины 1-2% уже на 25 минут измерений. В результате продолжительной работы образца наблюдается заметное потемнение поверхности (рисунок 11 а, б), что обусловлено точечной коррозией с образованием областей оксида меди (II), который имеет черный цвет (рисунок 11 в). Продолжительная работа фотокатализатора приводит к частичному растворению (или разрушению) оксидной пленки на поверхности (рисунок 11 д, е).

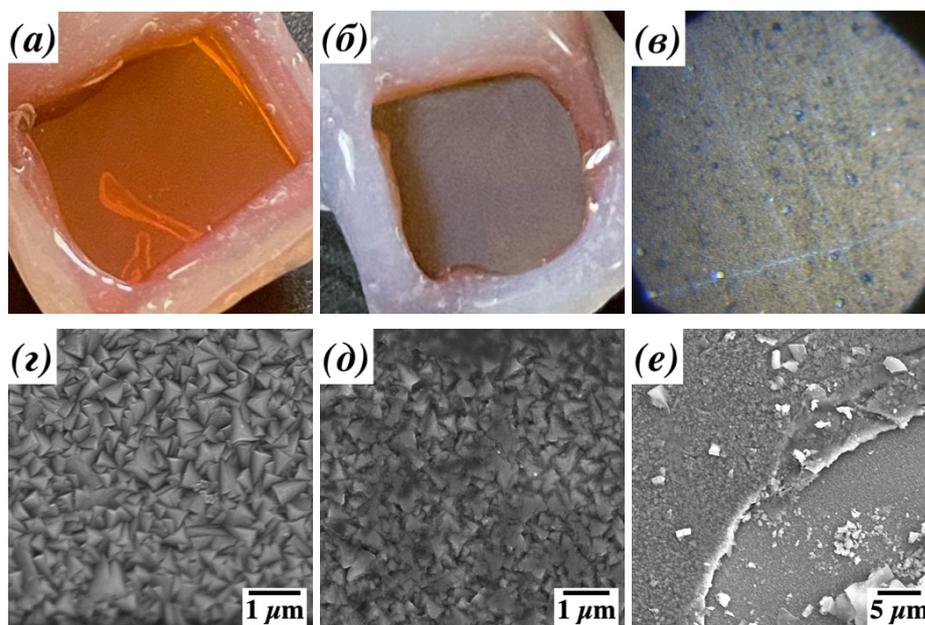


Рисунок 11. Оптические фотографии и изображения РЭМ исходного образца (а, з) и образца после работы в течение 25 минут при потенциале -0.6 В (Ag/AgCl) (б, в, д, е).

Согласно данным РФА не отмечено каких-либо фазовых изменений в составе использованных образцов в результате фотодеградации. Спектры КР 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. Наибольший вклад в окисление пленки вносит перекись водорода – побочный продукт, образующийся на противоэлектроде, что было установлено с использованием амперометрического анализа электролита.

В разделе 3.3 работы представлены результаты нанесения модифицирующих покрытий (ZnO, углеродные наночастицы, оксид графена) на поверхность Cu_2O . Использование данных материалов в качестве модифицирующего слоя способствует переносу фотогенерированных электронов от светопоглощающего слоя, тем самым уменьшая вероятность электрон-дырочной рекомбинации и фотодеградации слоя Cu_2O .

1. Для повышения эффективности работы фотокатода «ITO/ Cu_2O » на поверхность образца наносили слой оксида цинка диспергированием спиртовой суспензии наночастиц ZnO на поверхность Cu_2O . При первом цикле измерений исходный образец «ITO/ Cu_2O » и гетероструктура «ITO/ Cu_2O /ZnO» демонстрируют близкие величины плотности фототока с небольшим увеличением показателя для защищенных образцов: -1.41 mA/cm^2 и -1.44 mA/cm^2 соответственно. При повторных измерениях фотокатоды с нанесенным слоем оксида цинка демонстрируют заметно большие величины плотности фототока по сравнению с исходным образцом (рисунок 12).

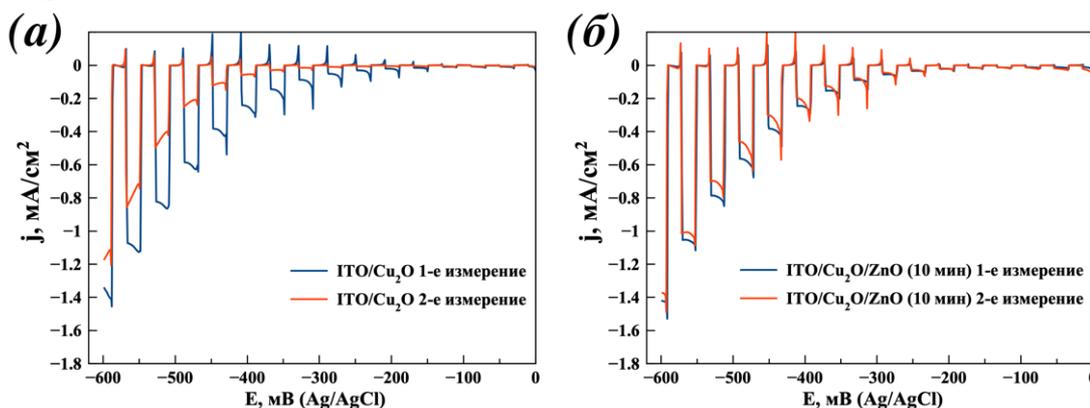


Рисунок 12. Зависимости плотности фототока от приложенного потенциала структур «ITO/ Cu_2O » (а) и «ITO/ Cu_2O /ZnO» (нанесение слоя ZnO в течение 10 минут) (б) при первом и втором измерениях.

Увеличение эффективности работы фотокатода связано с созданием *p-n* перехода на интерфейсе $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, который улучшает разделение и экстракцию фотогенерированных электронов и снижает вероятность участия электронов в процессе деградации слоя Cu_2O .

2. В качестве модифицирующих слоев в работе также были использованы углеродные материалы (УМ): углеродные наночастицы (УНЧ) и три образца оксида графена (ОГ) ($\text{ОГ}_{\text{ХАМ}}$, $\text{м-ОГ}_{\text{ЭХ}}$ и $\text{н-ОГ}_{\text{ЭХ}}$), которые различаются размером, морфологией и составом, что оказывает ключевое влияние на фотокаталитическую активность гетероструктур « $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{УМ}$ ».

Характеризация УМ. Согласно фотографиям РЭМ и ПЭМ образцы $\text{ОГ}_{\text{ХАМ}}$ и $\text{м-ОГ}_{\text{ЭХ}}$ (рисунок 13 *а, б*) представляют собой пластины со средним латеральным размером 7 мкм, и толщиной ~ 0.8 нм. Образец $\text{н-ОГ}_{\text{ЭХ}}$ состоит из наночастиц со средним диаметром ~ 3 нм (рисунок 13 *в*). Размер УНЧ составляет 8 нм [4].

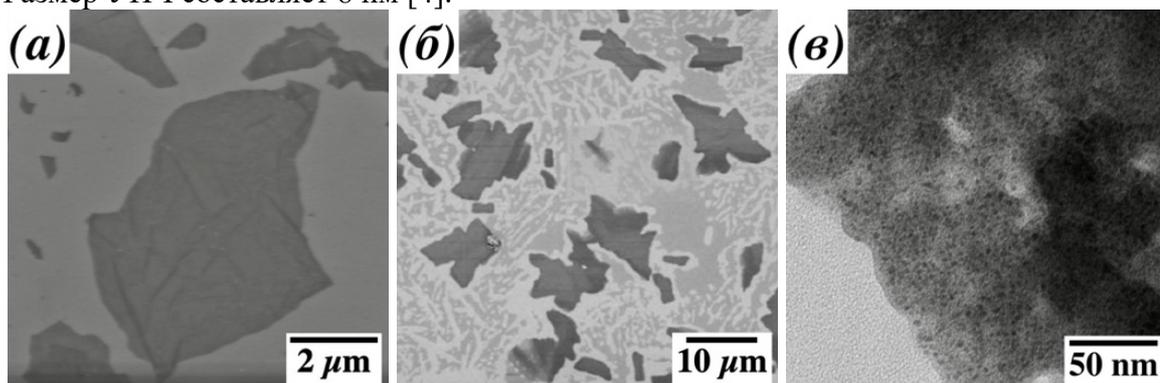


Рисунок 13. РЭМ-изображения образцов $\text{ОГ}_{\text{ХАМ}}$ (*а*), $\text{м-ОГ}_{\text{ЭХ}}$ (*б*) и ПЭМ-изображение $\text{н-ОГ}_{\text{ЭХ}}$ (*в*).

Основным параметром, характеризующим химические и физические свойства ОГ является степень окисленности. Данный параметр представляет собой отношение общего числа атомов углерода к числу кислородных групп (C:O). С уменьшением степени окисленности повышается электропроводность. По спектрам РФЭС и КР установлено, что степень окисленности образцов ОГ уменьшается в следующем ряду $\text{ОГ}_{\text{ХАМ}} < \text{н-ОГ}_{\text{ЭХ}} < \text{м-ОГ}_{\text{ЭХ}}$.

Выбор методики нанесения УМ. Нанесение слоя $\text{м-ОГ}_{\text{ЭХ}}$ в работе проводили двумя методами: 1) накапыванием водной суспензии с последующим высыханием и 2) намораживанием водной суспензии $\text{м-ОГ}_{\text{ЭХ}}$ с дальнейшей сублимационной сушкой. В первом случае образуются крупные агрегаты частиц $\text{м-ОГ}_{\text{ЭХ}}$, которые неравномерно распределены по подложке (рисунок 14 *а*). Намораживание слоя $\text{м-ОГ}_{\text{ЭХ}}$ на подложку с сублимационной сушкой препятствует агрегации частиц и способствует равномерному распределению модифицирующего покрытия по всей поверхности светопоглощающего слоя (рисунок 14 *б, в*).

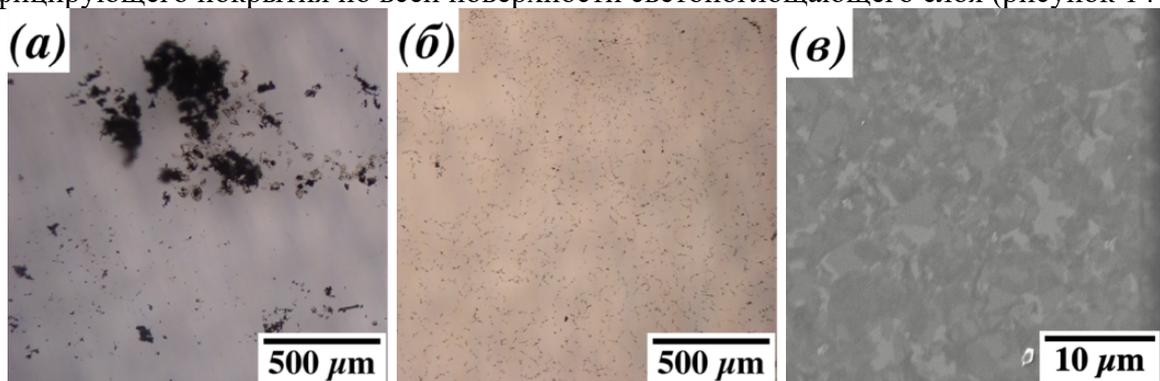


Рисунок 14. Фотографии и изображение РЭМ поверхности образцов, полученных: (*а*) накапыванием, (*б, в*) намораживанием суспензии $\text{м-ОГ}_{\text{ЭХ}}$.

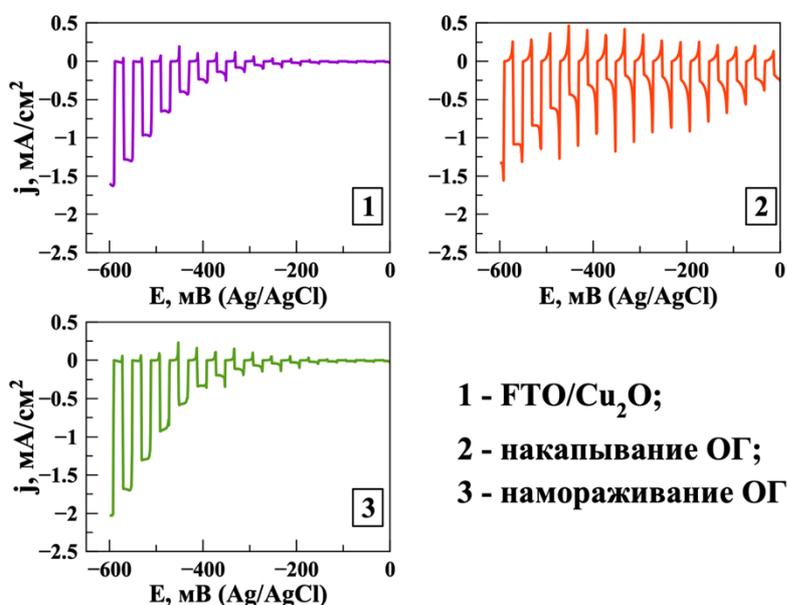


Рисунок 15. Зависимость плотности фототока от приложенного потенциала для «FTO/Cu₂O» и «FTO/Cu₂O» с накопыванием и намораживанием слоя м-ОГ_{ЭХ}.

сравнению с исходным образцом (рисунок 16). Снижение фотокаталитической активности структур «FTO/Cu₂O/УНЧ» связано с двумя основными факторами: 1) снижение интенсивности света, попадающего на светопоглощающий слой в результате поглощения света УНЧ; 2) высокая скорость электрон-дырочной рекомбинации на дефектах в УНЧ (поверхностных функциональных группах, которые могут выступать в качестве ловушек дырок и электронов).

б) Для всех образцов нанесение слоя ОГ приводит к значительному увеличению плотности фототока на всем диапазоне приложенного потенциала. Наибольшую эффективность демонстрирует гетероструктура «FTO/Cu₂O/м-ОГ_{ЭХ}».

На основании полученных данных установлено, что повышение фотокаталитической активности гетероструктур «FTO/Cu₂O/ОГ» коррелирует с уменьшением степени окисленности ОГ, что приводит к увеличению проводимости материала и ускоряет процесс переноса фотогенерированных зарядов к активным центрам. Таким образом увеличивается скорость фотолиза воды при одном и том же значении приложенного потенциала. Кроме того, увеличение фотокаталитической активности гетероструктур «FTO/Cu₂O/ОГ» относительно «FTO/Cu₂O» связано с повышением эффективности разделения и экстракции фотогенерированных электронов в результате межфазного

На графике зависимости плотности фототока от потенциала образца после накопывания суспензии (рисунок 15) присутствуют интенсивные спайки, что указывает на медленную кинетику переноса заряда через межфазную границу. Намораживание слоя м-ОГ_{ЭХ} позволяет повысить плотность фототока в процессе фоторазложения воды на всем диапазоне приложенного потенциала.

Фотокаталитическая активность гетероструктур «FTO/Cu₂O/УМ».

а) Нанесение УНЧ на поверхность образца «FTO/Cu₂O» привело к уменьшению плотности фототока по

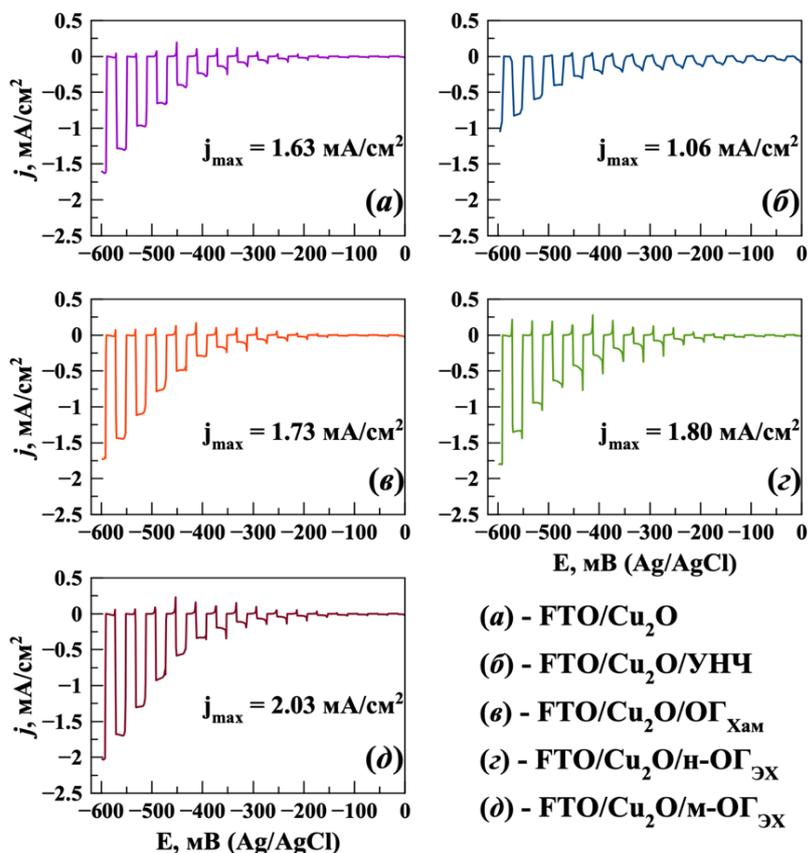


Рисунок 16. Графики зависимости плотности фототока для образцов «FTO/Cu₂O/УМ».

переноса на интерфейсе «Cu₂O/ОГ». Согласно модели химического строения ОГ (рисунок 17), можно формально выделить три различные по составу области: полностью окисленный графен, графеновые наноленты и полностью восстановленный ОГ.

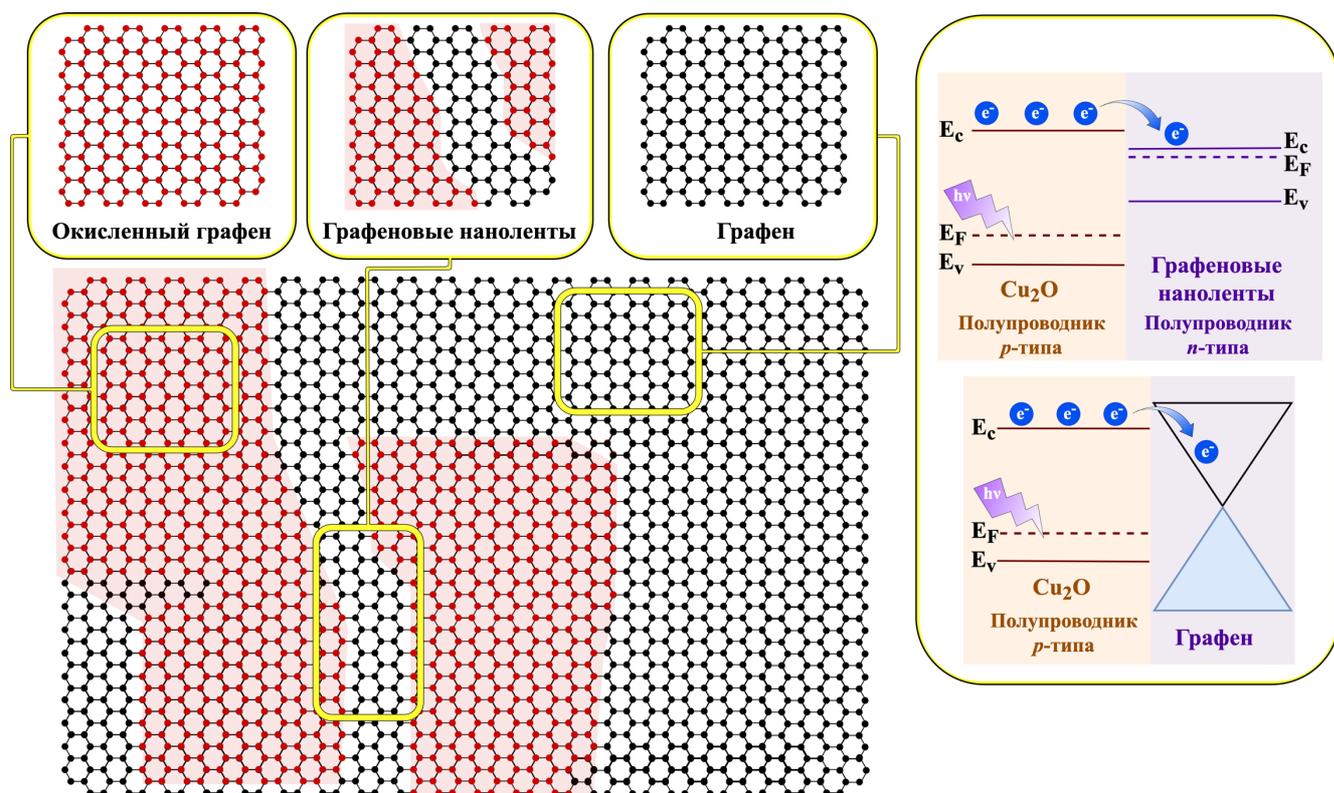


Рисунок 17. Общий вид микроструктуры ОГ и схематические диаграммы энергетических зон контактов Cu₂O/оксид графена (восстановленный) и Cu₂O/графен; E_c, E_v, E_F – дно зоны проводимости, потолок валентной зоны и уровень Ферми соответствующих компонентов.

Существование таких областей объясняется тем, что кислородные группы в частично восстановленном ОГ не располагаются равномерно по всей поверхности, а имеют тенденцию к группированию, что приводит к понижению энергии системы. Сильно окисленные локализованные участки имеют низкую проводимость и не участвуют в переносе фотогенерированных зарядов. Графеновые области большого поперечного размера (> 10 нм), наоборот, имеют высокую электрическую проводимость (электронную и дырочную) и меньшую работу выхода по сравнению с Cu₂O [5, 6], что способствует переходу фотогенерированных электронов на графеновую область. Узкие участки графена (< 10 нм) между окисленными областями являются полупроводниками, свойства которых зависят от поперечного размера и геометрии данных «дорожек». Графеновые наноленты могут обладать как *p* так и *n* типом проводимости [7]. В результате данные участки могут образовывать выпрямляющие *p-n* и *p-p* гетеропереходы.

При повторных измерениях плотности фототока (рисунок 18) гетероструктуры «FTO/Cu₂O/ОГ» демонстрируют увеличение данного параметра по сравнению с исходной «FTO/Cu₂O». Образец «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}» демонстрирует меньшее снижение плотности фототока при повторной работе относительно первого измерения.

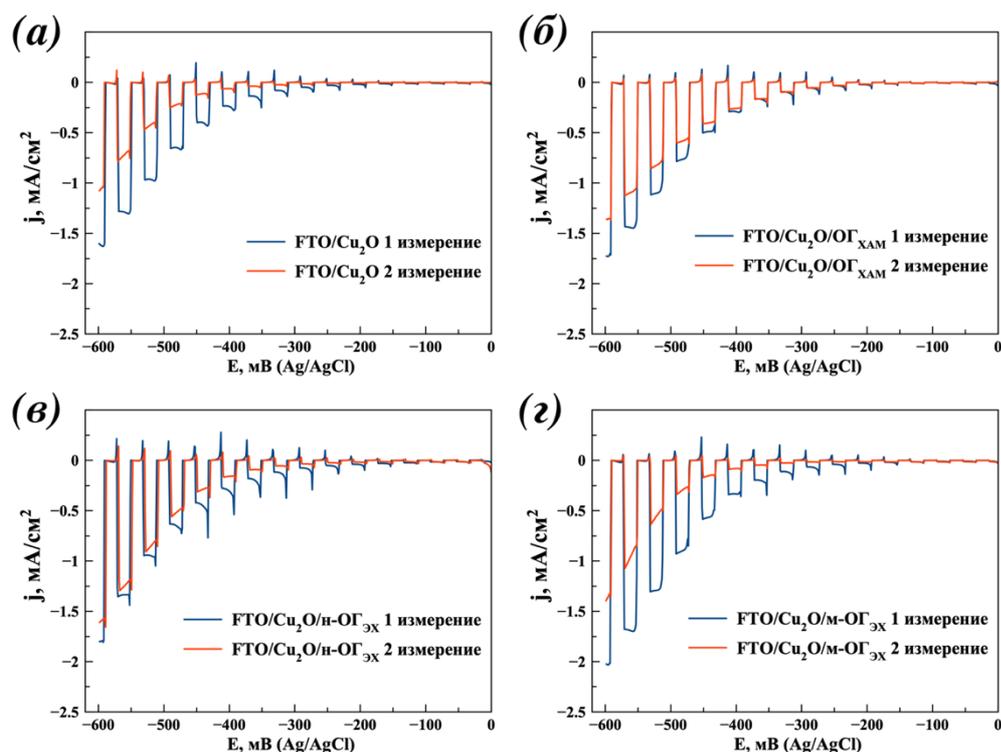


Рисунок 18. Зависимости плотности фототока от приложенного потенциала при первом и втором измерениях образцов: (а) «FTO/Cu₂O», (б) «FTO/Cu₂O/ОГ_{ХАМ}», (в) «FTO/Cu₂O/м-ОГ_{ЭХ}», (г) «FTO/Cu₂O/н-ОГ_{ЭХ}».

Таблица 5. Результаты измерения фотокаталитической активности полученных образцов «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 (при -0.6 В), 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
Относительное падение j, %		36	21	11	31

В результате исследования гетероструктур «FTO/Cu₂O» с различным типом нанесенного ОГ (ОГ_{ХАМ}, м-ОГ_{ЭХ}, н-ОГ_{ЭХ}) установлено, что наибольшую фотокаталитическую активность в процессе разложения воды демонстрирует образец с нанесенным слоем м-ОГ_{ЭХ}. Высокая эффективность этого материала связана с низкой степенью окисленности и планарной структурой частиц, что повышает кинетику переноса электронов от светопоглощающего слоя к адсорбированным молекулам воды. Показано, что нанесение на поверхность оксида меди (I) образца н-ОГ_{ЭХ} позволяет уменьшить относительное падение фотокаталитической активности при повторных измерениях, что, вероятно, связано с более равномерным нанесением ОГ в виде наночастиц по сравнению с планарными структурами.

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 C/O = 8.7 достигается максимальное значение плотности фототока -2.03 mA/cm^2 . Нанесение нанодисков оксида графена с латеральными размерами $\sim 3 \text{ nm}$ приводит к равномерному покрытию оксида меди (I) и повышению плотности фототока в 1.5 раза по сравнению с немодифицированным образцом при повторном цикле работы.

Список литературы

1. Chen Z., Dinh H.N., Miller E. Photoelectrochemical water splitting – standards, experimental methods, and protocols. NY : Springer, 2013. 126 p.
2. Bagal I.V., Chodankar N.R., Hassan M.A., Waseem A., Johar M.A., Kim D.H., Ryu S.W. Cu_2O as an emerging photocathode for solar water splitting – a status review // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 39. P. 21351–21378.
3. Cabrera N., Mott N.F. Theory of the oxidation of metals // Reports Prog. Phys. 1949. Vol. 12, № 1. P. 163–184.
4. 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.
5. Garg R., Dutta N.K., Choudhury N.R. Work function engineering of graphene // Nanomaterials. 2014. Vol. 4, № 2. P. 267–300.
6. 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.
7. Xiao Z., Durkan C. Size effects in the resistivity of graphene nanoribbons // Nanotechnology. 2019. Vol. 30, № 44.

Основные публикации по теме работы

1. 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.
2. Zimbovskiy D.S., Gavrilov A.I., Churagulov B.R. Synthesis of copper oxides films via anodic oxidation of copper foil followed by thermal reduction // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 347. P. 012010.
3. 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.
4. Zimbovskii D.S., Baranov A.N. One-step hydrothermal surface oxidation of copper foil for photocatalytic water splitting // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 525. P. 012018.
5. 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.

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.