

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова»

На правах рукописи



Ульянкина Анна Александровна

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФОТО- И ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Ti, Zn, Cu

02.00.05 – электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, доцент
Смирнова Нина Владимировна

Новочеркасск – 2020

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ	7
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	15
1.1 Современное состояние проблемы очистки воды.....	15
1.2 Механизм и процессы гетерогенного полупроводникового фотокатализа.....	20
1.3 Фотокаталитически активные материалы.....	27
1.3.1 Диоксид титана	27
1.3.2 Оксид цинка	29
1.3.3 Оксиды меди	30
1.4 Устройства и материалы электрохимической энергетики	32
1.5 Методы получения фото- и электроактивных материалов	34
1.6 Электрохимические способы получения наночастиц оксидов металлов	38
1.7 Особенности электрохимического поведения металлов в условиях нестационарного электролиза.....	44
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	49
2.1 Материалы	49
2.2 Инструментальные методы исследований	49
2.2.1 Рентгенофазовый анализ	49
2.2.2 Электронная микроскопия	50
2.2.3 Элементный анализ.....	50
2.2.4 Дифференциально-термический анализ	50
2.2.5 Исследование площади поверхности.....	51

2.2.6 Спектроскопия диффузного отражения.....	51
2.2.7 Инфракрасная Фурье-спектроскопия.....	51
2.2.8 Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.....	52
2.2.9 Фотолюминесцентная спектроскопия.....	52
2.2.10 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	52
2.2.11 Рентгеновская спектроскопия поглощения.....	52
2.2.12 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	53
2.3 Электрохимические методы исследований.....	53
2.4 Фотоэлектрохимические методы исследований.....	54
2.5 Исследование фотокаталитических свойств.....	55
2.5. 1 Исследование фотодеградациии органических соединений.....	55
2.5.2 Исследование минерализации ципрофлоксацина.....	56
2.5.3 Исследование механизма фотокаталитической реакции.....	57
2.5.4 Исследование селективного окисления 5-ГМФ.....	57
3 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА.....	59
3.1 Электрохимическое поведение титана под действием переменного импульсного тока.....	59
3.2 Физико-химические свойства продуктов окисления титана.....	66
3.3 Фотокаталитические свойства диоксида титана.....	74
3.3.1 Фотокаталитическое окисление органических красителей.....	74
3.3.2 Фотокаталитическое селективное окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа.....	77
3.4 Заключение по главе 3.....	80
4 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА.....	82

4.1 Электрохимическое поведение цинка в условиях нестационарного электролиза	82
4.2 Физико-химические свойства продуктов	86
4.3 Фотокаталитические свойства оксида цинка	101
4.4 Заключение по главе 4	112
5 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕДИ.....	115
5.1 Синтез оксидов меди в условиях нестационарного электролиза.....	115
5.1.1 Хлоридные электролиты	115
5.1.2 Влияние электролита на скорость и состав продуктов окисления меди	130
5.1.3 Фотокаталитические свойства оксидов меди.....	133
5.2 Электрокаталитические свойства оксидов меди.....	135
5.3 Исследование оксидов меди в качестве материалов суперконденсаторов	137
5.4 Заключение по главе 5	139
Заключение	141
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	144
ПРИЛОЖЕНИЕ А	172
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	173

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

HAADF-STEM - высокоугловая темнопольная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

АОП – анодная оксидная пленка

ГМФ – 5-гидроксиметилфурфурол

ДЭС – двойной электрический слой

ИТ – импульсный ток

КРС – комбинационное рассеяние света

ЛИА – литий-ионные аккумуляторы

МО – метиловый оранжевый

МС – метиленовый синий

н.в.э. – нормальный водородный электрод

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПИТ – переменный импульсный ток

ПМТЭ – прямой метанольный топливный элемент

ПНЗ – потенциал нулевого заряда

ПРЦ - потенциал разомкнутой цепи

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РБ – родамин Б

РФА – рентгенофазовый анализ

СДО – спектроскопия диффузного отражения

СК - суперконденсаторы

СКР – спектроскопия комбинационного рассеяния

СМ – степень минерализации

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТНЗ – точка нулевого заряда

УФ-ВИД – ультрафиолетовая-видимая

ФЛ – фотолюминесценция

ФХ – фторхинолоны

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЦФ - ципрофлоксацин

ЭД – электронная дифракция

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Концепция устойчивого развития человечества предусматривает достижение ряда целей, в том числе обеспечение наличия и рационального использования водных ресурсов и обеспечение всеобщего доступа к недорогим, надежным, устойчивым и современным источникам энергии, которое во многом будет обусловлено успехами в области создания новых материалов.

Проблема очистки воды от токсичных соединений в последнее время становится все более актуальной. В промышленных и коммунальных стоках растет содержание антибиотиков, красителей и других трудноокисляемых органических соединений, с полным удалением которых традиционные методы водоподготовки уже не справляются. Одним из наиболее перспективных и экологически чистых методов очистки воды является фотокаталитическое разложение органических соединений под действием света в присутствии полупроводниковых материалов. Применение фотокатализа для синтеза ценных химических соединений сегодня также очень актуально.

Развитие технологий возобновляемой и водородной энергетики, широкое внедрение в нашу жизнь различных носимых электронных устройств и гаджетов обуславливают рост потребности в мобильных устройствах накопления и генерации электроэнергии. Наиболее эффективными, легко масштабируемыми и технологичными являются устройства электрохимической энергетики (аккумуляторы, топливные элементы и суперконденсаторы), электроактивными материалами для создания которых являются, в том числе, различные оксидные структуры.

Фото- и электрохимические свойства наноматериалов определяются их составом, дисперсностью, структурой, которые, в свою очередь, зависят от способа получения. Электрохимические подходы к синтезу таких

материалов, когда формирование нанодисперсных полупроводниковых оксидных структур индуцировано прохождением через межфазную границу постоянного или переменного тока и не сопровождается использованием токсичных редокс систем и растворителей, в настоящее время рассматриваются как наиболее экологически безопасные. Установление закономерностей зачастую многостадийных процессов образования новых оксидных фаз в условиях нестационарного электролиза является актуальной научной задачей, решение которой будет способствовать расширению способов управления функциональными характеристиками материалов на стадии их синтеза.

Исследования по теме диссертационной работы соответствуют приоритетному направлению развития науки, технологий и техники РФ «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», плану научно-исследовательских работ ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова», и были поддержаны грантами Германской службы академических обменов (DAAD) и Минобрнауки России (программа «Михаил Ломоносов» проект № 4.12810.2018/12.2, Германия, ТУ г. Дрезден, 2018), РФФИ (проекты № 14-23-00078, № 16-13-10444), Минобрнауки России в рамках государственного задания (проект № 2019-0990), а также Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере («УМНИК» 2018-2020, «СТАРТ» 2020-2021).

Степень разработанности темы исследований

Переменный ток широко используется в электрохимии для изучения механизмов электродных процессов методом спектроскопии электрохимического импеданса; в гальванотехнике для электрохимической подготовки поверхности и улучшения качества покрытий; для интенсификации заряда аккумуляторов, растворения металлов и сплавов. В работах Кудрявцева Ю.Д., Килимника А.Б., Коробочкина В.В. и др. рассмотрены вопросы получения дисперсных оксидов металлов в условиях

нестационарного электролиза при поляризации синусоидальным переменным током. Это существенно снижает энергозатраты по сравнению с процессом на постоянном токе, но требует применения высоких (40-50%) концентраций электролитов, высокой температуры на электролизёре и сопровождается образованием гидратированных аморфных оксидов с широким размерным распределением, требующих дополнительной термической постобработки. В ЮРГПУ(НПИ) с использованием нестационарных режимов электролиза получены электроактивные материалы для устройств накопления и преобразования энергии. В ряде экспериментальных и теоретических исследований представлены обширные сведения о корреляции между химическим составом, физико-химическими, оптическими и электрохимическими параметрами нанодисперсных оксидов переходных металлов для применения их в фотокатализе и в электрохимической энергетике, что было учтено и использовано в данной диссертационной работе.

Цель работы. Установление закономерностей электрохимического синтеза фото- и электроактивных материалов на основе оксидов титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза.

Задачи исследования:

1. Исследовать электрохимическое поведение металлов (титана, цинка и меди) в электролитах различного состава в условиях нестационарного электролиза (импульсный и переменный импульсный ток) и установить закономерности, определяющие скорость и механизм процесса синтеза высокодисперсных оксидов металлов;

2. Получить фото- и электроактивные материалы на основе оксидов титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза; исследовать их состав, микроструктурные характеристики и оптические свойства с применением комплекса физико-химических методов;

3. Исследовать полученные материалы в фотокаталитических процессах окисления органических соединений и установить влияние параметров синтеза на фотокаталитическую активность;

4. Изучить перспективы применения оксидов меди в качестве электроактивных материалов в устройствах электрохимической энергетики.

Научная новизна работы

– Установлены закономерности электрохимического окисления титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза (импульсный и переменный импульсный ток) в зависимости от характера тока, концентрации и природы электролита, в том числе показано, что скорость электрохимического окисления исследованных металлов растет с увеличением средней плотности и асимметрии переменного импульсного тока и максимальна в нейтральных умеренно концентрированных хлоридсодержащих электролитах, а также предложены механизмы образования высокодисперсных оксидов Ti, Zn, Cu под действием переменного импульсного тока в нейтральных хлоридсодержащих электролитах.

– Установлено, что под действием переменного импульсного тока формируются негидратированные кристаллические (цинк, медь) или низкокристаллические (титан) оксиды, состав и размер кристаллитов, микроструктурные и оптические характеристики частиц которых определяется природой электролита, плотностью и асимметрией тока.

– Доказано, что применение переменного импульсного тока способствует формированию точечных дефектов (вакансий в катионной и анионной подрешетках) в структуре оксидов металлов (TiO_2 и ZnO).

– Исследована кинетика, механизм и определены оптимальные условия процесса фотодegradации трудноокисляемых органических соединений, в частности красителей на высокодисперсных оксидах титана, цинка и меди и

ципрофлоксацина на оксиде цинка, полученных в условиях нестационарного электролиза.

– Впервые исследован процесс фотокаталитического окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа до 2,5-диформилфурана на синтезированном в условиях нестационарного электролиза TiO_2 , установлена его повышенная селективность по сравнению с коммерческим аналогом, доказана возможность многократного использования без снижения каталитической активности.

Теоретическая и практическая значимость работы

Развиты теоретические представления о механизмах формирования высокодисперсных оксидов титана, цинка и меди в нейтральных хлоридсодержащих электролитах в условиях нестационарного электролиза (под действием переменного импульсного тока).

На примере оксидов титана, цинка и меди показано, что в условиях нестационарного электролиза химический и фазовый состав, морфология (размер, форма, степень анизотропии) и дефектность образующихся частиц оксидов металлов определяется характером (плотностью и асимметрией) переменного импульсного тока и составом электролита, что открывает возможности для разработки технологии управляемого электрохимического синтеза высокодисперсных оксидных материалов с заданными свойствами. Способы получения оксидов металлов (ZnO и Cu_2O) в условиях нестационарного электролиза запатентованы.

Эффективность применения полученного в условиях нестационарного электролиза ZnO для фотокаталитической очистки воды от органических соединений подтверждена результатами испытаний материала на ООО «Экофес» (г. Новочеркасск).

Обоснованы перспективы использования полученных в условиях нестационарного электролиза материалов на основе оксидов меди в устройствах электрохимической энергетики в качестве материалов

электродов суперконденсаторов и анодов метанольных топливных элементов, соответственно.

Результаты работы внедрены в учебный процесс ЮРГПУ (НПИ) для подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 – Химическая технология, учебные дисциплины «Технология катализаторов» и «Физическая химия».

Методология и методы диссертационного исследования

Методология проведенного исследования основывается на результатах аналитического обзора опубликованных материалов, выявлении факторов, определяющих формирование материалов с высокой фото- и электрохимической активностью. Для характеристики свойств разработанных и синтезированных материалов использован комплекс современных прецизионных физико-химических методов исследования, позволяющих выявить закономерности формирования и особенности структуры материалов.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Экспериментальные данные исследований процессов формирования высокодисперсных оксидов титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза (импульсный и переменный импульсный ток) в различных электролитах.
2. Механизмы образования высокодисперсных оксидов титана, цинка и меди под действием переменного импульсного тока в хлоридсодержащих электролитах.
3. Корреляции «параметры нестационарного электролиза – состав/микроструктура – фото/электроактивность» высокодисперсных оксидов титана, цинка, меди.
4. Режимы нестационарного электролиза (параметры переменного импульсного тока и составы электролитов) электрохимического синтеза высокоэффективных фотоактивных материалов на основе оксидов титана и цинка для процессов фотоокисления трудноокисляемых органических

веществ (красителей и антибиотиков), и оксидов меди для устройств электрохимической энергетики (метанольные топливные элементы и суперконденсаторы).

5. Кинетические данные процессов фотодегradации трудноокисляемых органических соединений (ципрофлоксацина и/или органических красителей) на высокодисперсных оксидах титана, цинка и меди, а также селективного фотокаталитического окисления 5-гидроксиметилфурфурола до 2,5-диформилфурана на диоксиде титана, полученных в условиях нестационарного электролиза.

Личный вклад соискателя

Соискателем проведена систематизация литературных данных по тематике исследований; выполнена основная экспериментальная часть работы по синтезу, частично по охарактеризованию полученных материалов, исследованию фото- и электроактивности и проведена обработка и интерпретация экспериментальных данных, а также подготовлены основные публикации по теме работы.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на 7 научных конференциях, в том числе на 43th International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Krasnodar, 2017), 2nd international conference of young scientists on «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science» (Московская область, 2017), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design (Moscow, 2018), XXXV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2018).

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 16 печатных работах общим объемом 6,32 п.л. (вклад соискателя 4,566 п.л.), в том числе в 5 работах, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в наукометрические базы данных Scopus и

Web of Science; 2 патента на изобретение РФ; 3 работах в периодических научных изданиях; 6 работах в материалах международных и всероссийских конференций.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние проблемы очистки воды

В последние годы в связи с бурным развитием промышленности, ростом населения и колоссальным расходом водных ресурсов, перед человечеством все острее встает экологическая проблема загрязнения воды химическими соединениями различной природы. Такие химические соединения попадают в воду вместе с городскими и промышленными стоками, а также отходами сельского хозяйства [1].

Важность удаления органических загрязнений из сточных вод возникает в связи с их высокой токсичностью и способностью накапливаться в водных организмах и дальше двигаться по пищевой цепи. Только по официальной статистике, 39% сточных вод, сброшенных в водные объекты России, не соответствуют требованиям установленных нормативов содержания вредных веществ, в том числе органических соединений [2]. Установлено, что растворенные в воде органические соединения, которые трудно удаляются методами традиционной очистки, представляют особую опасность для биосферы. К наиболее токсичным органическим соединениям относят пестициды, стероидные гормоны, лекарственные препараты и красители, которые оказывают негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека.

Стоит отметить, что загрязнение окружающей среды синтетическими красителями часто недооценивается. Известно, что более 100000 различных типов коммерческих красителей массой более 1000000 тонн ежегодно используется в текстильной, целлюлозно-бумажной, кожевенной и полиграфической промышленности. Некоторое количество находит применение в фармацевтической, косметической и пищевой отраслях. От 5 до 50 % от общего объема красителей, используемых в различных процессах крашения, сбрасываются в сточные воды [3]. При этом такие стоки обладают

токсичными свойствами, а также могут оказывать канцерогенный, мутагенный, аллергенный и дерматологический эффект [3].

Синтетические органические красители образуют большую группу соединений, различающихся по своим химическим и физическим свойствам, таким как структура хромогена, растворимость и стабильность. По структуре хромогена синтетические красители делятся на акридиновые, антрихиноновые, азо-, азин-, ди-(три-)фенилметановые, индигоидные, нитро - , нитрозо-, оксазиновые, тиазиновые, метиновые, фталоцианиновые и ксантеновые красители [3]. Сообщается, что эти красители были детектированы в сточных водах различной природы. Так метиленовый синий, относящийся к группе тиазиновых красителей, в концентрациях от 360 до 1530 мкг/л был обнаружен в стоках бумажных, текстильных и полиграфических производств, а родамин Б (ксантеновый краситель) в концентрациях 0,037 – 0,062 мкг/л и 0,0015 мкг/л в стоках очистных сооружений и реках, соответственно. К тому же, ряд красителей находят в иловых отложениях, а также в почве около водоемов, в результате их осаждения [3].

К другой группе опасных загрязнений относят фармацевтические препараты, среди которых важное место занимают антибиотики, производство и применение которых сопряжено с большим количеством отходов, их содержащих. Из-за своей высокой стабильности и сложности удаления традиционными биологическими методами, антибиотики часто присутствуют в окружающей среде [4], включая реки [5] и почву, а также в подземных [6], поверхностных [7] и питьевых [8] водных источниках. Среди большого количества антибиотиков значительную нишу занимают фторхинолоны (ФХ), на их долю приходится около 17% общего рынка продаж антибиотиков [9]. Главными источниками ФХ являются госпитали, больницы, фермы, предприятия фармацевтической промышленности. Присутствие ФХ было зафиксировано в стоках очистных сооружений, реках,

поверхностных (49 мкг/л) и грунтовых водах (770 нг/л). По некоторым данным, концентрация ФХ в сточных водах фармацевтических предприятий может варьироваться в интервале от 6 нг/л до 31 мг/л [10]. Ципрофлоксацин (ЦФ), входящий в группу ФХ, является антибиотиком второго поколения и используется в медицине для лечения многих инфекций, так как обладает широким спектром действия. Однако более 75 % ципрофлоксацина из человеческого организма попадает в воду в неметаболизируемом виде [11]. Сообщается, что ципрофлоксацин склонен накапливаться в живых организмах и, таким образом, влиять на функционирование экосистемы. Его отрицательное воздействие также проявляется в антибиотикорезистентности некоторых штаммов бактерий, что вызывает риск для здоровья человека.

В связи с ограниченностью природных водных ресурсов и ужесточением требований в сфере защиты окружающей среды, исследования ученых направлены на очистку загрязненной воды от токсичных органических соединений. В настоящее время используют ряд традиционных методов - физических, химических и биологических.

Первичная очистка сточных вод служит для удаления органических и неорганических твердых соединений путем измельчения, осаждения и коагуляции/флокуляции. Биологическая очистка, обычно являющаяся второй стадией очистки, предусматривает удаление органических соединений в аэробных или анаэробных условиях микроорганизмами. Разложение органики осуществляется при протекании биологических процессов, таких как биологическое окисление и биосинтез. В результате биологического окисления, конечные продукты (неорганические), суспендированные в водном растворе, сбрасываются в составе сточных вод. Протекание биосинтеза ведет к трансформации растворенных органических соединений в твердую биомассу (активный ил), которая удаляется осаждением. Однако стоит отметить, что биологический метод имеет ряд недостатков, связанных с устойчивостью к биологической очистке многих

органических соединений, а также их адсорбцией на активном иле в исходном виде. Большое количество активного ила трудно поддается последующей переработке. Поэтому, в основном, все традиционные процессы носят недеструктивный характер, что влечет за собой образование большого количества шлама. При этом скорости удаления загрязнений традиционными методами относительно низкие, что приводит к необходимости использования больших резервуаров [12]. К тому же, применение только методов биологической очистки недостаточно.

В качестве третичной очистки воды рассматривают различные физико-химические методы, такие как адсорбция, ионный обмен, обратный осмос и усовершенствованные окислительные технологии, разработка которых направлена на удаление стойких органических и токсичных загрязнений. Усовершенствованные окислительные процессы относят к наиболее эффективным методам деградации трудно разлагаемых загрязнений, таких как ароматические соединения, пестициды, антибиотики и синтетические красители. Такие процессы разделяют на процессы с участием (фотолиз, фотокатализ) и без участия (озонирование, процесс Фентона, сонолиз, электрохимические методы) излучения. Их механизм основан на генерировании высокорективных окислителей, главным образом, гидроксильных радикалов, которые принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях, а также процессах дегидрирования или гидроксильирования [13]. В электрохимических технологиях используются различные подходы, такие как анодное окисление интермедиатами выделения кислорода, анодное непрямоое окисление активными окислителями, генерирующимися на аноде, и катодные процессы. Однако, несмотря на все свои достоинства, недостатки электрохимических методов связаны с использованием дорогих анодов с высокими перенапряжениями выделения кислорода и высокими затратами на электрическую энергию [14].

В последнее время стремление к разработке энергоэффективных методов очистки воды способствовало развитию фотокаталитической технологии как перспективного энергосберегающего метода. Данный метод, основанный на использовании солнечной энергии и кислорода воздуха, не требует особых условий протекания процесса (повышенных давлений и температур) и позволяет проводить очистку воды от трудноразлагаемых токсичных органических загрязнений даже в нано- и микроколичествах [15]. Несмотря на то, что направление фотокатализа исследуется уже десятки лет, интерес к нему не утихает и количество публикаций, посвященных исследованию перспектив его применения в промышленности с каждым годом только растет (рисунок 1.1). Большое количество научных работ посвящено проблемам удаления из воды органических красителей: метилового оранжевого (МО) [16], метиленового синего (МС) [17, 18], родамина Б (РБ) [19, 20] и антибиотиков [21, 22]. При этом работы, посвященные фото- и/или электроактивности полупроводниковых материалов на основе оксидов Ti, Zn, Cu составляют значительную долю общего количества исследований в этой области.

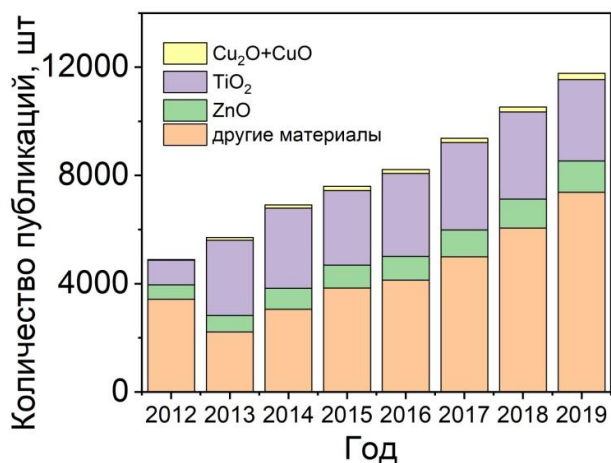


Рисунок 1.1 – Количество публикаций по годам, посвященных материалам на основе оксидов Ti, Zn, Cu для фото- и фотокаталитических приложений, в базе данных Scopus

1.2 Механизм и процессы гетерогенного полупроводникового фотокатализа

Основную роль в фотокаталитических технологиях играет полупроводниковый фотокатализ, так как используемые материалы - фотокатализаторы, обладающие полупроводниковыми свойствами, нетоксичны, относительно дешевы, характеризуются высокой площадью поверхности и широким спектром абсорбции света от УФ до видимой области [12]. Фотокаталитические методы основаны на взаимодействии молекул органического вещества с мощными окислительными или восстановительными частицами, генерируемыми на поверхности фотокатализатора под действием УФ или видимого света.

В фотокаталитическом процессе в присутствии полупроводникового фотокатализатора и кислорода (воздуха) происходит окисление органических соединений и в конечном счете их полная минерализация до диоксида углерода (CO_2), воды (H_2O) и соответствующих неорганических ионов. Схематически процесс фотокаталитического окисления органических соединений показан на рисунке 1.2. Фотореакция начинает протекать, когда полупроводниковая частица абсорбирует фотоны с энергией, превышающей энергию ее запрещенной зоны. При этом происходит перескок фотоиндуцированных электронов из валентной зоны в зону проводимости полупроводника с образованием вакансии («дырки») в валентной зоне. В дальнейшем фотогенерированные электроны и «дырки» могут рекомбинировать с излучением энергии в виде тепла либо вступить в реакцию с донорами или акцепторами электронов, адсорбированными на поверхности полупроводника или находящимися в двойном электрическом слое заряженных частиц. Таким образом, при условии наличия в системе частиц для захвата электрона или дырки, возможно предотвращение процесса рекомбинации. При этом, дырки валентной зоны являются мощными окислителями (от +1,0 до +3,5 В (н.в.э.) в зависимости от типа

полупроводника и значения рН), в то время как электроны рассматривают в качестве хороших восстановителей (от +0,5 до -1,5 В (н.в.э.)). В литературе [23] известны примеры фотодеградации органических соединений путем их прямого или непрямого окисления в присутствии дырок h^+ , так как они обладают чрезвычайно высоким положительным окислительным потенциалом и могут окислять практически все продукты. Их виртуальный положительный заряд химически обеспечивается поверхностными или объемными анионами в решетке полупроводникового оксида O^- . Эти фотогенерированные вакансии также отвечают за образование гидроксильных радикалов $OH\cdot$ в присутствии адсорбированных молекул воды или гидроксид-ионов [24].

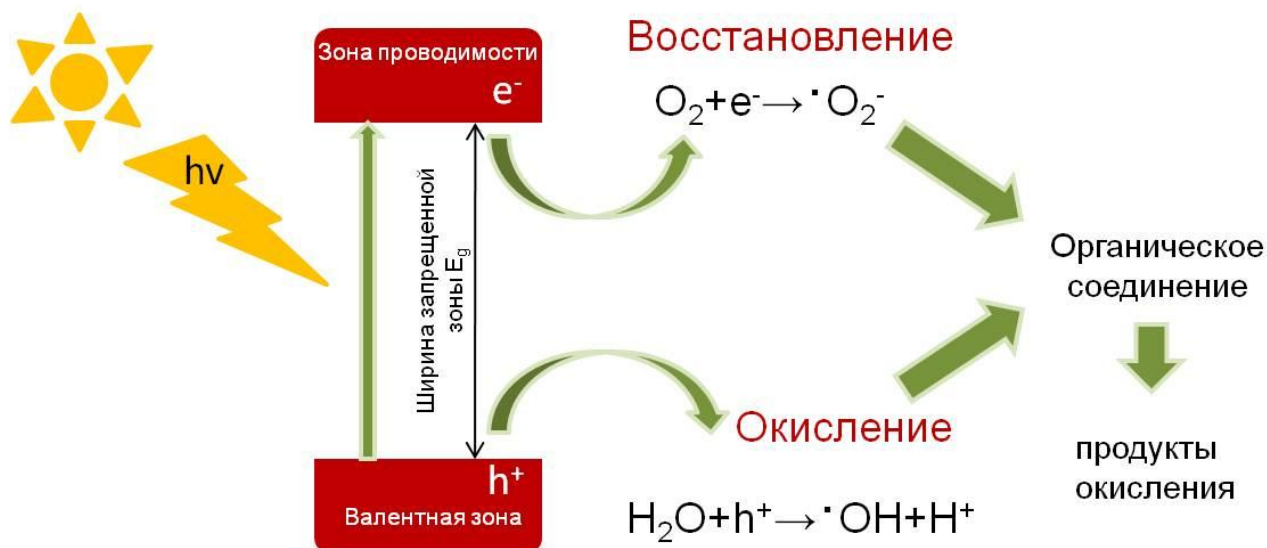
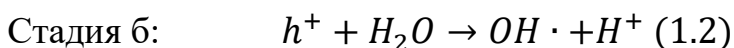
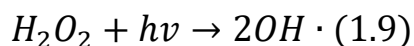
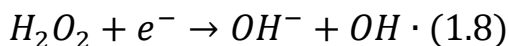
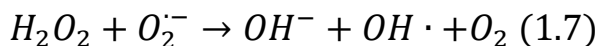
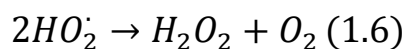
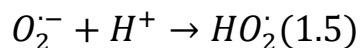
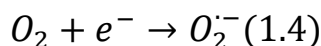
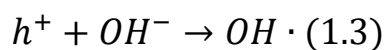


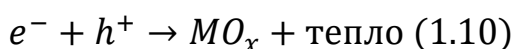
Рисунок 1.2 – Общий механизм фотокатализа

Таким образом, в общем виде фотокаталитическая реакция включает в себя 4 главные стадии [25]: (а) образование носителей заряда (1.1), (б) захват носителей заряда (1.2 – 1.9), (в) рекомбинация носителей заряда (1.10) и (г) разложение органического вещества (1.11).

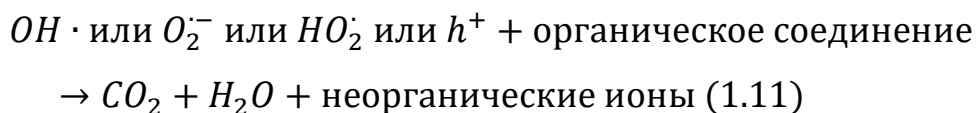




Стадия в: Рекомбинация фотогенерированных зарядов как на поверхности, так и в объеме фотокатализатора:



Стадия г:



Стоит отметить, что эффективность фотокаталитической системы в целом включает в себя большое количество факторов. При этом исследование их влияния представляет собой сложную и комплексную задачу. J.-M. Herrmann [26] описывает влияние пяти физических параметров на эффективность фотокаталитического процесса: массы катализатора, длины волны, начальной концентрации реагента, температуры и потока излучения. Скорость реакции пропорциональна массе m фотокатализатора до достижения ею плато в результате полной абсорбции света поверхностью фотокатализатора. Линейная зависимость с характерным плато наблюдается вне зависимости от дизайна фотореактора и условий проведения эксперимента (рисунок 1.3а), и ее определение в каждом отдельном случае необходимо для нахождения оптимальной массы фотокатализатора, соответствующей максимальной абсорбции фотонов, достигающих его слоя. В работе [16] было показано, что в реакции фотодеградациии красителя MO в присутствии нанопроволок ZnO при увеличении загрузки фотокатализатора до оптимального значения 0,8 г/л скорость реакции растет, а затем падает.

Кривая зависимости константы скорости от длины волны облучения идентична кривой абсорбции света твердым телом, которая позволяет определить ширину запрещенной зоны полупроводника E_g (рисунок 1.3б).

В качестве кинетической модели для описания гетерогенного фотокаталитического процесса, в литературе часто используется механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда, согласно которому скорость реакции пропорциональна степени заполнения поверхности θ (рисунок 1.3в):

$$r = k\theta = \frac{k_r K_e C}{1 + K_e C} \quad (1.12),$$

где r – скорость фотокаталитической реакции, k_r – константа скорости реакции, K_e – равновесная константа адсорбции молекул органического соединения на поверхности катализатора, C – концентрация органического соединения в растворе.

При низкой концентрации органического соединения ($<10^{-3}$ М) $K_e C \ll 1$, фотокаталитическую реакцию относят к реакциям псевдопервого порядка, тогда

$$r \approx k_r K_e C \quad (1.13).$$

Произведение $k_r K_e$ принимают за кажущуюся (наблюдаемую) константу скорости ($k_{\text{каж}}$), тогда

$$r \approx k_{\text{каж}} C \quad (1.14).$$

Большинство исследователей для описания кинетических закономерностей фотодеградации органических соединений в присутствии полупроводниковых фотокатализаторов использует упрощенное уравнение первого порядка 1.14 в линейной форме:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{\text{каж}} t \quad (1.15).$$

Наконец, скорость фотокаталитической реакции зависит также от интенсивности излучения φ ($\text{Вт}/\text{м}^2$). При определенных значениях интенсивности, скорость пропорциональна φ до максимального значения, выше которого отклоняется от пропорциональности (рисунок 1.3 г). Это

говорит о том, что при слишком высоких интенсивностях одинаково увеличивается концентрация электронов и дырок, и, соответственно, по параболическому закону увеличивается скорость их рекомбинации. Авторы [27] продемонстрировали, что скорость реакции пропорциональна потоку излучения до величины 25 мВт/см^2 , но выше этого значения изменяется пропорционально интенсивности в степени $1/2$. При более высоких интенсивностях света, скорость фотодеградации от нее не зависит, а определяется только массопереносом в фотокаталитической системе. Поэтому использование ламп высокой мощности не продуктивно, особенно для небольших по объему фотореакторов, что часто можно увидеть в литературе.

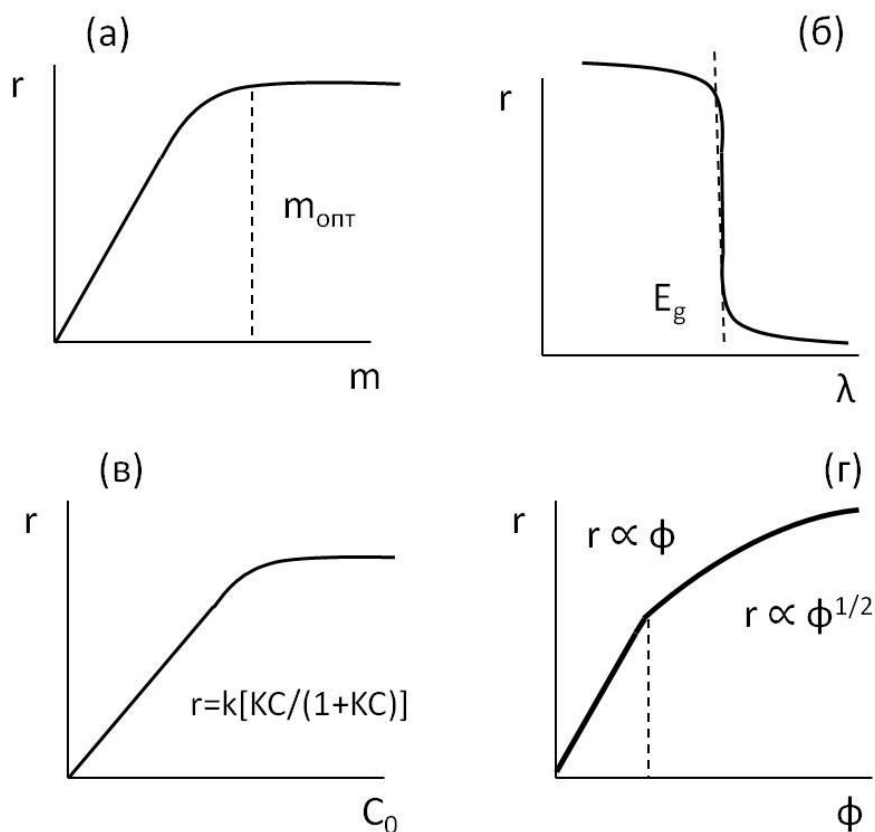
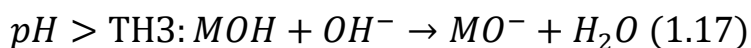
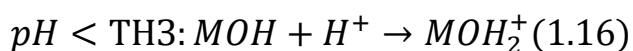


Рисунок 1.3 – Влияние различных физических параметров на скорость фотокаталитической реакции r : массы фотокатализатора (а), длины волны λ (б), начальной концентрации органического соединения C_0 (в) и интенсивности излучения ϕ (г) [26]

Значения pH сточных вод различных отраслей промышленности, в том числе текстильной и фармацевтической, обычно варьируются в широком интервале. Между тем, pH является важнейшей характеристикой сточных вод, содержащих органические соединения и параметром, влияющим на фотоокислительный процесс. При различных значениях pH существует определенное электростатическое взаимодействие (притяжение или отталкивание) между поверхностью фотокатализатора и молекулами органического соединения, что, в свою очередь увеличивает или уменьшает скорость фотореакции. В зависимости от значения pH точки нулевого заряда (ТНЗ) поверхности катализатора в кислых и щелочных средах (при значениях pH ниже или выше ТНЗ) может происходить его протонирование и депротонирование в соответствии со следующими реакциями:



При $pH < pH_{\text{ТНЗ}}$ поверхность адсорбента заряжена положительно, что способствует электростатическому притяжению анионов, а при $pH > pH_{\text{ТНЗ}}$ вероятно протекание обратных процессов. В работе [19] отмечена высокая степень фотодегradации метилового оранжевого при $pH=2$, что связано с электростатическим притяжением между положительно заряженной поверхностью фотокатализатора и молекулами метилоранжа, которые имеют анионную природу. Однако, в случае красителя родамина Б, максимум эффективности наблюдали при $pH=6$, а при уменьшении и увеличении pH значение эффективности фотодегradации падало.

Действительно, в классической теории фотокатализа основную роль играют адсорбционные свойства фотокатализатора, так как процесс фотодегradации органических молекул протекает через последовательные стадии их адсорбции на поверхности материала, собственно фотокаталитической реакции и десорбции продуктов их окисления. Поэтому в подавляющем количестве работ сообщается, что адсорбция органических

загрязнений на поверхности фотокатализатора является необходимым условием эффективной фотокаталитической реакции. Однако в ряде исследований сообщается об отсутствии корреляций между скоростью фотодеградациии и количеством адсорбированного органического соединения [28, 29].

В последнее время фотокаталитические процессы находят применение не только для деструктивного неселективного разложения органических соединений, но и для их селективного окисления до ценных продуктов. Использование таких процессов, в отличие от каталитического окисления в присутствии органических растворителей, повышенных давлений и температур, базируется на принципах «зеленой химии». При этом ключевой проблемой является повышение селективности фотокаталитических процессов, решение которой связывают с созданием материалов с определенной структурой [30]

Таким образом, эффективность функционирования фотокаталитической системы в целом определяется многими параметрами, но активность фотокатализатора рассматривается как определяющий фактор. Несмотря на постоянный поиск новых фотокаталитически активных материалов, интерес к полупроводниковым фотокатализаторам не угасает уже более 50 лет в связи с их распространенностью, низкой стоимостью и уникальными функциональными характеристиками. Последние работы в этой области, процитированные в обзоре [31], подтверждают, что полупроводниковые фотокатализаторы более перспективны для коммерческого использования при условии разработки подходов к увеличению их эффективности. Одними из наиболее исследуемых фотокаталитически активных материалов являются оксиды переходных металлов, таких как титан, цинк и медь [32].

1.3 Фотокаталитически активные материалы

1.3.1 Диоксид титана

Наиболее распространенным и промышленно производимым фотокатализатором является диоксид титана, который обладает отличной химической (устойчив к действию кислот и щелочей) и фотохимической стабильностью, относительно дешев и нетоксичен, благодаря чему находит применение в медицинской и пищевой промышленности [33]. TiO_2 – полупроводник n-типа, который может существовать в трех полиморфных фазах: анатаз, рутил и брукит. Анатаз и рутил имеют различные пространственные группы, но обладают одинаковой кристаллической структурой. Значения ширины запрещенной зоны непрямозонного диоксида титана составляют 3,2 эВ и 3,02 эВ для анатаза и рутила, соответственно. Фаза рутила является термодинамически стабильной при высокой температуре. Повышение температуры термической обработки вызывает фазовый переход из аморфного материала в анатаз и рутил [34]. Применение наноразмерного диоксида титана во многом определяется его кристаллической структурой, морфологией, размером частиц, площадью поверхности, объемом и структурой пор, фазовым составом [35]. Диоксид титана в форме анатаза – важнейший полупроводник для различных приложений, таких как литий-ионные батареи, фильтры, антиотражающие и высокоотражающие покрытия. Он также перспективен в эффективном использовании солнечной энергии в устройствах фотовольтаики и разложения воды. Благодаря своим физическим и химическим свойствам, TiO_2 активно исследуется в фотокаталитических процессах в области защиты окружающей среды [36, 37]. Известно, что фотокаталитическая активность фазы анатаза намного выше активности более стабильного рутила, что связано с повышенной плотностью локализованных состояний, и, как следствие, поверхностно-адсорбированных гидроксильных радикалов, и более медленной рекомбинацией носителей заряда в анатазе по сравнению с

рутилом [38]. Однако, следует отметить, что широкое применение анатаза ограничено низкой квантовой эффективностью и чувствительностью только к УФ свету. С целью преодоления этих барьеров рассматривают несколько подходов, таких как допирование и создание гетероструктур [35]. Несмотря на большое количество исследований в этой области, эти стратегии имеют некоторые недостатки, такие как химическая и термическая нестабильность получаемых материалов в водной среде, и далеки от коммерческого использования. В последнее время одним из перспективных направлений в области синтеза нанокристаллических структур является целенаправленный синтез материалов определенной морфологии, самодопирование диоксида титана с целью внедрения дефектов в его кристаллическую структуру, а также поверхностная модификация. Это связано с тем, что поверхность рассматривают как важный параметр твердого тела, определяющий его свойства. Последние достижения в области дизайна структур анатаза и их применения в фотокаталитических процессах подробно описаны в обзоре [39]. Одной из современных стратегий повышения фотоактивности диоксида титана является синтез самодопированных структур $Ti^{3+}-TiO_2$ [40]. Присутствие в структуре TiO_2 ионов Ti^{3+} позволяет расширить спектральную область его поглощения. Считается, что высокая концентрация ионов Ti^{3+} вызывает сужение запрещенной зоны и, как следствие, возникновение активности в видимом свете. К тому же, при самодопировании происходит более эффективное разделение электрон-дырочных пар и увеличение проводимости [41]. В качестве другого подхода к повышению фотоактивности диоксида титана в солнечном свете является создание разупорядоченных наноструктур TiO_2 путем его гидроксирования, что приводит к появлению синей или черной окраски порошка [42]. Считают, что влияние гидроксильных групп заключается в повышении эффективности процесса переноса зарядов по поверхности TiO_2 в форме гидроксильных радикалов ($\{>TiOH\cdot\}^+$), увеличении пути обратного переноса электронов, а

также более эффективному протеканию процессов адсорбции молекул органических соединений и кислорода на поверхности фотокатализатора.

1.3.2 Оксид цинка

Несмотря на ограничения применения TiO_2 и поиск новых материалов, обладающих высокой стабильностью и фотоактивностью в видимом свете, диоксид титана часто рассматривают в качестве идеального фотокатализатора. Однако в ряде работ показано, что оксид цинка демонстрирует более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с TiO_2 , что делает его перспективной альтернативой диоксиду титана [17]. ZnO – мультифункциональный широкозонный полупроводниковый материал (ширина запрещенной зоны $\sim 3,3$ эВ), наиболее распространенной кристаллической модификацией которого является гексагональная структура вюрцита [27]. ZnO привлекает внимание исследователей благодаря его уникальным физическим и химическим свойствам. Более того, поскольку ZnO дешевле TiO_2 , его использование в больших масштабах экономически выгоднее. Преимуществом оксида цинка также является его способность абсорбировать свет в более широком диапазоне длин волн, а также более высокий квантовый выход [43]. Более высокая подвижность электронов ($200 - 300 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) в ZnO по сравнению с TiO_2 ($0,1 - 0,4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) способствует ускорению их переноса, таким образом повышая общую квантовую эффективность. К тому же, положение валентной зоны оксида цинка ниже, чем у диоксида титана, поэтому окислительный потенциал гидроксильных радикалов, генерируемых в присутствии ZnO , выше [44]. Оксид цинка широко исследуют в качестве фотокатализатора в процессах деградации большого количества органических соединений, таких как красители, пестициды, гербициды, фармацевтические препараты, органические красители, отходы нефтепереработки, поверхностно-активные вещества и другие [27].

Известны нуль- (0D), одно- (1D), двух- (2D) и трех- (3D) мерные структуры оксида цинка, характеризующиеся различной морфологией, такой как наноцветы (3D), нанолисты (2D), нанопровода (1D), нановолокна (1D), нанопроволоки (1D), нанотрубки (1D) и т.д. [32]. При этом морфология ZnO оказывает значительное влияние на его фотоактивность, что было показано в ряде работ [45, 46]. Одной из стратегий повышения фотоактивности оксида цинка является модификация его электронной и оптической структуры путем введения в нее внутренних дефектов, таких как межузельные ионы цинка (Zn_i) и кислорода (O_i), а также вакансии цинка (V_{Zn}) и кислорода (V_O) [46, 47].

1.3.3 Оксиды меди

Cu_2O и CuO – типичные полупроводники p-типа, синтезу и исследованию свойств которых за последние годы было посвящено большое количество работ [48-50]. Cu_2O имеет кубическую кристаллическую структуру, в которой каждый атом меди окружен двумя атомами кислорода. CuO обладает моноклинной кристаллической решеткой, при этом каждый атом меди находится в окружении четырех атомов кислорода. Ширина запрещенной зоны Cu_2O и CuO составляет 2,1 – 2,4 эВ и 1,0 – 2,0 эВ, соответственно, и сильно зависит от метода их получения. Помимо их хорошо известных преимуществ, таких как доступность, распространенность, простота получения, возможность управлять физикохимическими свойствами путем синтеза кристаллов оксидов меди с различной архитектурой привлекает большое внимание исследователей. Использование Cu_2O и CuO в различных областях конверсии и хранения энергии, катализа, создания сенсоров стимулировали развитие технологий оксидов меди с контролируемыми размерами, формой, набором кристаллографических плоскостей, дефектами, а также различных гетероструктур на его основе.

В настоящее время сообщается о синтезе разнообразных микро/нанокристаллов Cu_2O с управляемой архитектурой: трех-размерные, полые и пористые и низкоразмерные. Среди них формирование кристаллов оксида меди, ограненных плоскостями с кристаллографическими индексами, контролируемые в процессе синтеза, все еще является одной из актуальнейших тем в науке. Были получены частицы оксиды меди, ограненные низко-индексными, в том числе $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$, и высоко-индексными плоскостями, такими как $\{2\ 1\ 1\}$, $\{3\ 1\ 1\}$, $\{5\ 2\ 2\}$, $\{3\ 3\ 2\}$, $\{5\ 4\ 4\}$, $\{1\ 0\ 4\}$ и $\{7\ 4\ 4\}$ [48].

Как узкозонные полупроводниковые материалы оксиды меди рассматривают в качестве перспективных фотокатализаторов, активных в видимом свете. В последнее время значительные усилия исследователей сосредоточены на поиске зависимостей активности материалов от их структуры. Авторами [51] было показано, что кристаллы оксида меди (I), ограненные плоскостями $\{110\}$, проявляют повышенную фотокаталитическую активность в реакции фотодеградации метилового оранжевого по сравнению с кристаллами, ограненными плоскостями $\{111\}$ и $\{100\}$, что связано с большей плотностью поверхностных атомов меди. Однако в реакции фотокаталитического восстановления ионов четырехвалентного хрома под действием видимого света, плоскости $\{111\}$ оказались более активными в ряду $\{111\} > \{110\} > \{100\}$ [52]. В работе [53] были синтезированы Cu_2O -октаподы, которые проявили лучшую активность в реакции фотокаталитического выделения водорода. Поэтому, для получения зависимостей между структурой кристалла и его активностью необходим синтез кристаллов Cu_2O с различной морфологией, в том числе сферической [54], кубической [55] и октаэдрической [56]. Известны также иерархические структуры, такие как наноцветы [57], звезды [58] и другие. Большое количество работ посвящено синтезу и исследованию свойств оксидов меди со структурой «ядро-оболочка» и гетероструктур $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$

[59]. Сообщается, что создание таких композитов позволяет повысить фотокаталитическую активность по сравнению с чистыми оксидами благодаря более эффективному разделению электрон-дырочных пар.

Стоит также справедливо отметить, что данные о фотокаталитической активности оксидов меди в реакциях деградации органических соединений весьма противоречивы. Известны работы, в которых авторы демонстрируют высокую фотокаталитическую активность Cu_2O и CuO в реакции разложения красителей [20, 60, 61] под действием УФ и солнечного света. Однако, по данным ряда исследований, приведенных в обзоре [62], CuO , Cu_2O и $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ не проявляют фотокаталитических свойств без добавления пероксида водорода, что может быть связано с более отрицательным значением потенциала валентной зоны по сравнению с редокс потенциалом, необходимым для образования гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$.

1.4 Устройства и материалы электрохимической энергетики

Сегодня постоянный рост потребления энергии из невозобновляемых источников, приводящий к усугублению экологических проблем, все больше стимулирует разработку альтернативных чистых технологий использования/преобразования и хранения энергии

Электрохимические устройства преобразования и хранения энергии, включающие в себя топливные элементы, литий- и натрий-ионные батареи и суперконденсаторы, рассматриваются в качестве перспективных систем портативной электроники, электрических транспортных средств и др. [63].

Топливные элементы (ТЭ) относят к «зеленым» системам генерирования электрической энергии из энергии химических превращений топлива, так как на выходе происходит образование лишь воды, углекислого газа (в случае использования углерод-содержащего топлива), тепла и электричества. ТЭ классифицируют по типу используемого в них электролита, среди которых самыми распространенными являются

топливные элементы с протонообменной мембраной, в свою очередь, подразделяющиеся на водородные ТЭ, топливные элементы прямого окисления спиртов. Среди разных типов ТЭ, прямой метанольный топливный элемент (ПМТЭ) обладает достаточно высоким потенциалом благодаря простоте использования [64]. Несмотря на тот факт, что плотность энергии в ПМТЭ на порядок ниже, чем в водородных ТЭ с полимерной мембраной, их главным преимуществом является простота хранения и доставки топлива. Наилучшей активностью в качестве электрокатализаторов в ПМТЭ обладают благородные металлы, такие как Pt, Ru и Pd. Однако, высокая стоимость и склонность к отравлению интермедиатами окисления метанола ограничивает их применение в больших масштабах. Поэтому в последние годы в качестве электроактивных материалов для окисления метанола и восстановления кислорода рассматривают различные биметаллические структуры [65], а также катализаторы на основе оксидов переходных металлов, в том числе CuO/Cu₂O [66-68]. Диоксид титана часто используется как носитель наночастиц благородных металлов, действие которого проявляется в синергетическом эффекте их взаимодействия [69].

К другим устройствам электрохимической энергетики, привлекающим большое внимание исследователей, относят суперконденсаторы (СК) или электрохимические конденсаторы, которые характеризуются высокой удельной мощностью, быстрым временем заряда, высокой эффективностью циклирования и длительным сроком службы по сравнению с батареями. Они также обладают повышенной удельной мощностью по сравнению с диэлектрическими конденсаторами. Несмотря на их еще сравнительно низкую плотность энергии (0,5 – 10 Вт ч кг⁻¹) по сравнению с батареями, предпринимаются попытки улучшить их характеристики. Одной из таких стратегий является создание псевдоконденсаторов, в которых накопление заряда на электродных материалах происходит за счет протекания обратимых окислительно-восстановительных (фарадеевских) процессов. В качестве

перспективных материалов для псевдоконденсаторов рассматривают определенные оксиды и гидроксиды металлов (чаще - переходных), среди которых широко исследуются оксиды меди (Cu_2O и CuO) [70-72].

1.5 Методы получения фото- и электроактивных материалов

Физические методы получения фото- и электроактивных материалов основаны на использовании механических воздействий, высокоэнергетического излучения, термической или электрической энергии для осуществления процессов истирания материала, его плавления, испарения/конденсации и т.д. По типу формирования наноструктур эти методы относят к методам синтеза по принципам «сверху-вниз». Физические методы, такие как механохимический синтез, лазерная абляция, физическое осаждение из паровой фазы достаточно привлекательны с точки зрения получения чистых монодисперсных материалов [73]. Однако часто физические процессы сопряжены с более высокими затратами и сложностью управления морфологическими характеристиками образующихся частиц по сравнению с химическими методами.

Химические подходы «снизу-вверх» очень популярны в связи со своей простотой и возможностью более эффективно контролировать размер, морфологию и состав материалов. В частности, к наиболее популярным химическим методам относят жидкофазные методы с использованием водной или неводной среды, среди которых самыми распространенными являются золь-гель и гидро- (сольво)термальный синтез [74]. Золь-гель процесс включает в себя переход золя в гель, который затем подвергается термообработке с образованием конечного продукта. Золи являются растворами соединений-предшественников, таких как неорганические соли (хлориды, нитраты, сульфаты, ацетаты) и водные или спиртовые смеси металл-органики (алкоксидов). Через серию химических или термических реакций происходит образование твердого каркаса металло-кислородных

связей (М-О-М) в жидкой фазе (геле). В процессе золь-гель синтеза, главным образом, формируются аморфные или низкокristаллические материалы. Поэтому, для получения конечного продукта сухой гель подвергают термической обработке. Известен золь-гель способ получения наночастиц TiO_2 с высокой фотокаталитической активностью с использованием изопророксида титана в качестве соединения-предшественника и метанола в качестве растворителя в условиях противотока при температуре 80°C с последующим прокаливанием при температуре 450°C [73].

Другим весьма распространенным методом является гидротермальный синтез, который заключается в кристаллизации при повышенных температурах и давлениях (>1 атм) в результате протекания гетерогенной реакции в водной среде (NaOH , KOH , HCl , HNO_3 , H_2SO_4) в специальных автоклавах [75]. В случае неводной среды процесс называют сольвотермальным. При этом возможно проведение процесса при более высоких температурах синтеза, чем при использовании водной среды.

Часто в жидкофазных процессах роль агента, контролирующего форму образующихся частиц, играют амфифильные поверхностно-активные вещества (ПАВ) с гидрофобными и гидрофильными группами. Гидрофобные группы таких ПАВ селективно адсорбируются на заряженной поверхности фотокатализатора посредством нековалентных взаимодействий, таких как водородные связи, π - π и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, в то время как гидрофильные группы находятся в контакте с молекулами воды в водном растворе. Таким образом, молекулы ПАВ пассивируют поверхность наночастиц и, как следствие, оказывают влияние на их морфологию путем контролирования скорости их роста в определенных кристаллографических направлениях и определяют ориентации при формировании кристалла. Адсорбция ПАВ на поверхности частиц ведет к формированию упорядоченных структур с большой площадью поверхности и большим количеством высокоактивных плоскостей [76]. На сегодняшний день, для

синтеза оксидов металлов используются такие ПАВ, как цетилтриметиламмоний бромид, додецилсульфат натрия, поливинилпирролидон, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [77]. Помимо ПАВ также применяют другие связывающие агенты – полимеры, аминокислоты, полисахариды и био-экстракты, что подробно описано в обзоре [78].

Для повышения производительности процесса синтеза, а также равномерного распределения тепла в реакционной смеси, часто используют микроволновое излучение, которое позволяет сократить продолжительность синтеза и дает возможность получать мелкие частицы. Так, авторы синтезировали ряд оксидов металлов, в том числе ZnO, в течение нескольких минут золь-гель методом в неводной среде под действием микроволнового излучения [79]. Также сообщается о синтезе нанокристаллического диоксида титана с различной морфологией и большой удельной площадью поверхности [80]. По данным авторов [47] фотоактивность оксида цинка, синтезированного методом химического осаждения, зависит от типа используемого предшественника. При этом его тип влияет на природу структурных дефектов в оксиде. В свою очередь, сообщается, что присутствие кислородных вакансий в фотокатализаторе приводит к увеличению его активности в реакции дегградации фенола, тогда как присутствие вакансий цинка – к обратному эффекту.

Сравнение основных физических и химических методов синтеза наноразмерных частиц оксидов металлов (титана, цинка, меди) приведено в таблице 1.1. Анализ приведённых данных показывает, что каждый подход к синтезу наноматериалов имеет свои достоинства и недостатки, оптимального метода еще не создано, что подтверждает актуальность исследований в данной области.

Таблица 1.1 – Сравнительный анализ методов синтеза нанодисперсных фото- и электроактивных оксидов металлов [80-83]

Подход	Метод	Преимущества	Недостатки
Физический	Металлургический	Получение наноматериалов в больших количествах	Быстрая агломерация Загрязнение продуктов
	Лазерная абляция	Высокая чистота продуктов	Высокие затраты Сложность контроля формы и размеров Агломерация
	Твердофазный	Быстрота, отсутствие токсичных реагентов/растворителей	Загрязнение продуктов, возможная аморфизация продуктов
Химический	Гидротермальный	Чистота продуктов, низкая агломерация, контроль морфологии и размеров	Необходимость использования автоклава, закрытая реакционная система, опасность работы
	Сольвотермальный	Возможность растворения материалов в подходящем растворителе при соответствующих давлениях и температурах	Высокая стоимость, необходимость использования органических растворителей, необходимость использования автоклава, закрытая реакционная система
	Золь-гель	Высокая чистота продуктов, контроль формы, размеров, пористости, низкие температуры синтеза	Времязатратность, использование органических растворителей
	Микроэмульсионный	Простота, низкая агломерация	Требует больших количеств сурфактантов в высоких концентрациях, сильное влияние внешних факторов на стабильность микроэмульсий
	Микроволновой синтез	Сокращение времени синтеза, низкая агломерация, возможность проведения поверхностной модификации частиц	Высокая стоимость микроволновых реакторов, сложность масштабирования

1.6 Электрохимические способы получения наночастиц оксидов металлов

Электрохимические подходы рассматриваются как отдельная большая группа эффективных методов синтеза оксидов металлов. При этом в последнее время они демонстрируют огромный потенциал в направлении создания материалов с заданной морфологией и составом в отсутствие ПАВ и других структурообразующих агентов. Стоит отметить, что электрохимические методы привлекают внимание исследователей в связи со своей простотой, экологичностью, возможностью проводить процесс при температурах и давлениях окружающей среды, что делает их привлекательными для коммерческого применения [84, 85].

Электрохимические технологии синтеза нанодисперсных оксидов металлов включают в себя катодную коррозию, гальваническое замещение, электрохимическое осаждение и анодное окисление [85, 86].

Метод катодной коррозии основан на наложении больших по величине катодных переменных токов на металлический рабочий электрод, помещенный в раствор проводящего электролита. При этом происходит образование высокоактивных нестабильных интермедиатов и их химическое окисление в присутствии кислород-содержащих частиц в растворе с образованием наночастиц оксидов металлов. В частности, этот метод был использован авторами [86] для синтеза нанопроволок диоксида титана.

Для получения дисперсных частиц электрохимическими методами электролиз часто проводят в системе, состоящей из растворимого (жертвенного) анода и электролита, изначально не содержащего солей металлов [85]. Например, для получения наночастиц оксидов металлов (ZnO, CuO, NiO и др) методом электрохимического осаждения в окислительных условиях, металл растворяется в процессе электролиза в спиртовой среде, восстанавливается на катоде и стабилизируется путем добавления ПАВ, а затем окисляется в токе воздуха. Нано/микрочастицы

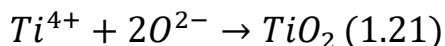
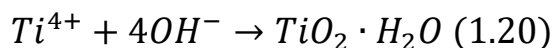
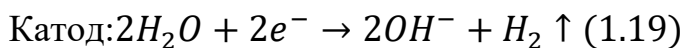
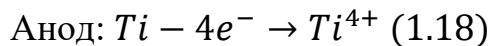
оксида цинка также могут быть получены в смеси органических растворителей ацетонитрил: тетрагидрофуран при плотности тока 10 mA/cm^2 . Однако синтез частиц оксидов этими методами не обеспечивает достаточных скоростей их образования. Для увеличения производительности процесса несмотря на слабые возможности контроля морфологии и размеров частиц в отсутствие стабилизаторов часто используют так называемые гибридные электрохимические/термические методы. В литературе [85] также известен метод электросинтеза наночастиц оксидов металлов, особенно ZnO, в водной среде (кислой и щелочной) при чрезвычайно высоких потенциалах (до 100 В).

Важной особенностью анодного поведения титана является его склонность к пассивации, что препятствует его быстрому растворению. Титан достаточно термодинамически «активный» металл, его стандартный электродный потенциал $-1,63 \text{ В (н.в.э.)}$. В атмосфере воздуха и при контакте с водными растворами титан взаимодействует с кислородом с образованием оксидной пленки, которая защищает металл от его дальнейшего окисления. В целом, описывая электрохимическое поведение титана, следует отметить, что в определенных условиях титан может существовать в (а) активном состоянии, окисляясь в растворе с образованием ионов Ti (III) , (б) пассивном состоянии, покрытом оксидной пленкой (часто нестехиометрического состава) и (в) активно-пассивном состоянии, соответствующем процессу пассивации (переходу в пассивное состояние). В литературе существует несколько точек зрения на природу пассивного состояния на титане. Одна из них заключается в объяснении пассивного состояния титана образованием на его поверхности адсорбционного монослоя, другая - пленки из фазовых оксидов, третья – гидридной фазы [87]. В частности, представление о термодинамической устойчивости титана в рамках теории о гидридной пассивации титана было развито А.М.Сухотиным [88].

Авторами [88] был представлен обширный анализ исследований коррозионной стойкости титана в различных средах. В обзоре [89] приводятся данные о пассивном состоянии титана в широком интервале потенциалов между потенциалом разомкнутой цепи (ПРЦ), который в случае NaCl, близок к 0,244 В (н.в.э.) и потенциалом нарушения пассивности (E^*), при которых АОП обладает высоким сопротивлением. При этом большая часть приложенного анодного потенциала расходуется на преодоление сопротивления в самой пленке. При анодных потенциалах (E_a), превышающих E^* происходит утолщение пассивной пленки. К тому же, к процессам роста оксидной пленки добавляется реакция выделения кислорода. Параллельно с ростом АОП на пассивном титане в растворе NaCl, происходит его растворение с низкой скоростью, которая увеличивается с уменьшением pH. Нарушение пассивности (расширение активных питтингов) и активированное растворение происходит в некоторых точках титанового электрода, а затем начинает растворяться вся поверхность электрода, в результате чего в межэлектродном пространстве образуется коллоидный раствор гидратных форм TiO_2 . Основным подходом к преодолению пассивности металла и достижения высоких скоростей его анодного растворения является использование так называемых активирующих электролитов, главным образом, водных растворов неорганических солей (бромидов и хлоридов щелочных металлов). Активирующий эффект заключается в точечной (питтинговой) коррозии, как следствие нарушения пассивного состояния в отдельных точках поверхности металла [90].

В литературе широко используют способы синтеза наночастиц диоксида титана с размерами частиц от 5 до 40 нм путем окисления титана в стационарных условиях в водных и спиртовых растворах бромидов тетраметил- или тетрабутиламмония [85, 91, 92], а также в среде ионной жидкости [93] с последующим отжигом аморфного продукта.

Авторами [91] было установлено, что гидратированный диоксида титана образуется в растворе, а не в результате отрыва пористой пленки от поверхности электрода в виду их различного фазового состава, и был предложен следующий механизм образования наночастиц диоксида титана:



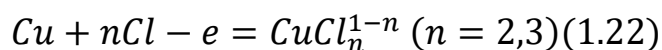
Электрохимическое поведение цинка широко изучалось при исследовании процессов его коррозии в различных водных средах, в том числе содержащих ионы Cl^- , Br^- , I^- , Ac^- , SO_4^{2-} , NO_3^- [94], и состава образующихся продуктов. Установлено, что анодное окисление цинка в хлоридных растворах протекает в две стадии, которые заключаются в активном растворении цинка с образованием коррозионной пленки при потенциалах больших $E_{\text{сонт}}$ и дальнейшем его постепенном растворении. Большинство ученых считает, что пленка, формируемая на поверхности цинка в хлоридных растворах псевдо-пассивная, а не компактная. Она пористая и сильно гидратированная [95].

Большое число работ, посвященных синтезу нано/микро частиц оксида цинка, основано на окислении цинка в стационарных условиях в системах с жертвенным анодом. При этом на состав и морфологию образующихся продуктов влияют плотность тока, среда электролита и температура [96]. В качестве растворов электролитов в литературе встречаются водные растворы солей, такие как хлорид, гидрокарбонат, нитрат натрия [96-98], а также этанольные растворы хлорида лития с добавлением воды [99]. При этом часто эти электрохимические методы являются гибридными, так как образующиеся гидроксиды или гидроксоли, требуют последующей термообработки [96, 97]. Например, такой метод может быть использован для получения наночастиц ZnO в растворе гидрокарбоната натрия с

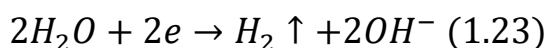
последующей термообработкой при 300°C [85]. В работе [98] был предложен механизм образования ZnO в результате электрохимического растворения цинка на аноде и генерации щелочи на катоде и последующего образования Zn(OH)₂ и комплексов Zn(OH)₄²⁻ при высоких значениях pH. Существование в хлорид-содержащих растворах в области pH от 9 до 13 гидроксида или оксида цинка, а при pH>13 тетраэдрических гидроксокомплексов Zn(OH)₄²⁻ описывается диаграммой химической стабильности комплексных соединений цинка [100].

Большое количество работ в области электрохимического поведения меди посвящено кинетике и механизму ее анодного растворения, в том числе в хлоридных растворах [101], а также идентификации коррозионных продуктов на ее поверхности в разных средах [102]. Разработки в области электрохимического синтеза оксидов меди ведутся с 1940-х годов. Известен гальваностатический способ получения оксида меди (I) [103], в котором в качестве анода использовалась медная пластина, а в качестве катода титановые перфорированные пластины. Оптимальные условия синтеза с разделением катодного и анодного пространства диафрагмой: концентрация NaCl 250 г/л, концентрация гидроксида натрия 0,1 – 1,0 г/л (pH=11,1 – 12,1), температура 80°C, анодная плотность тока 500 – 1500 А/м². В ячейке без диафрагменного разделения в качестве эффективных добавок, предотвращающих осаждение порошка меди на катодах, использовали хромат и дихромат натрия, глюконат кальция. При этом для описания процессов образования оксида меди (I) путем электрорастворения меди в щелочных растворах хлорида натрия авторы [103] предлагают следующий механизм:

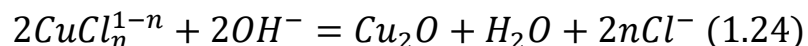
Анодное растворение меди:



Катодная реакция выделения водорода:



Гидролитическое осаждение (химическая реакция):



Таким образом, гидроксид ионы, необходимые для протекания химической реакции генерируются на катоде и мигрируют в анодное пространство путем диффузии и конвекции. Восстановление оксида меди (I) до металлической меди на катоде не происходит при проведении процесса в диафрагменной ячейке или в присутствии добавок, предотвращающих осаждение порошка меди на катодах. По данным [104], продукт электрохимического анодного окисления меди в щелочном растворе хлорида натрия с добавлением $K_2Cr_2O_7$ представлял собой Cu_2O с размером частиц 35 нм, а плотность тока в исследуемом интервале не оказывала влияния на размер, форму и состав полученного оксида. Авторы предположили, что формирование Cu_2O протекает через стадию образования адсорбированных комплексов $CuCl_n^{1-n}$. В [105] было установлено, что при увеличении давления в процессе электрохимического синтеза при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ в $0,1 \text{ M}$ растворе $NaCl$ увеличивается размер частиц Cu_2O . Стоит отметить, что частицы имеют нерегулярную структуру (агломераты).

В целом, анионы электролитов были разделены на три группы по механизму их влияния на анодное растворение меди [106]. Так, в растворах, содержащих галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-) наблюдалось активное анодное растворение меди с образованием солей меди (I) на поверхности металла, находящимися в равновесии с комплексами $CuA_n^{(n-1)-}$ в растворе. При этом растворимость этих солей низкая, а растворение меди вызвано, главным образом, комплексообразованием. По данным [107] CuO был синтезирован электрохимическим методом в системе с медным анодом и стальным катодом при плотностях тока в интервале $5 - 20 \text{ mA/cm}^2$. При этом при использовании в качестве электролита водного раствора $Cu(NO_3)_2$ наблюдалось осаждение меди на поверхности катода без образования CuO . Однако в водном растворе $0,2M \text{ NaNO}_3$ происходило образование CuO по

схеме $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$. Для электрохимического синтеза CuO в гальваностатическом режиме ($1,0 \text{ А/дм}^2$) в качестве электролита помимо NaNO_3 , был также использован NaHCO_3 . Во второй группе, к которой относят Na_2SO_4 , NaNO_3 и NaClO_4 , активное растворение меди наблюдается в результате образования ионов Cu^{2+} , которые затем осаждаются в виде оксидов и гидроксидов. В третьей группе электролитов, таких как гидроксиды, фосфаты и карбонаты медь сохраняет свою пассивность в щелочной среде.

Обобщая, можно отметить следующие особенности получения оксидов в процессе электролиза на постоянном токе:

- гидратированные формы продуктов и необходимость их термической постобработки;
- необходимость использования оборудования для выпрямления переменного тока, что увеличивает размеры производственных площадей и расход электрической энергии;
- интенсификация процессов электролиза возможна путем повышения плотности тока, что повышает не только производительность, но и энергозатраты.

1.7 Особенности электрохимического поведения металлов в условиях нестационарного электролиза

Переменный ток достаточно широко применяется для изучения свойств электрохимической системы, таких как строение ДЭС, потенциалы нулевого заряда и т.д. [108]. Метод фарадеевского импеданса, основанный на измерении и анализе зависимости электрического сопротивления от частоты переменного тока, позволяет изучать кинетику и механизм электродных процессов. Большое количество методов исследования базируется на изучении отклика электрохимической системы на воздействие переменным/импульсным током/потенциалом [109]. Однако особенности электрохимических процессов, протекающих на электродах в условиях

нестационарного электролиза (реверсивный, импульсный или переменный ток), все еще не достаточно изучены.

С использованием нестационарного электролиза осуществляют разнообразные электрохимические процессы в растворах с участием или без участия материала электродов [110, 111]. Режимы реверсивного, импульсного, однополупериодного тока, используемые при получении прочных, гладких покрытий и для подготовки поверхности электрода, способствуют их деполяризации, снижению напряжения на ванне и диффузионных ограничений в электролите.

Переменный ток различной формы способствует интенсификации процессов анодного растворения/диспергирования металлов, устранению пассивации электрода, а значит, снижению энергозатрат и упрощению технологической схемы производства наноразмерных частиц [111-115]. При этом параметры НЭ (плотность переменного тока, состав и концентрация электролита) и режимы последующей обработки оказывают значительно влияние на размер и морфологию частиц [110, 114]. Более того, возможность образования оксидных продуктов с различной степенью окисления металлов и дефектностью обусловлена изменением электродного потенциала в условиях далеких от состояния равновесия [111].

Килимник А.Б. в работе [116] высказал предположение, что циклическое изменение поляризующего напряжения в условиях синусоидального переменного тока способствует протеканию на поверхности электрода двух последовательных процессов: образование оксидных зародышей в анодный полупериод тока и разряд протонов с выделением водорода, который способствует отрыву частицы от поверхности, в катодный. При этом частота изменения полярности электродов ограничивает стадию роста зародышей, что способствует формированию высокодисперсных структур. В результате различия скоростей прямой и обратной реакции, частицы, образующиеся на

поверхности электрода, не успевают полностью восстановиться в катодный полупериод и удаляются в раствор электролита.

Влияние частоты переменного тока на скорость растворения металлов определяется наличием емкостного тока, медленными процессами диффузии ионов металла в коррозионную среду и ограниченным временем образования и разрушения пассивирующих слоев, что было показано Михайловским Ю.Н. [117, 118]. Ранее было продемонстрировано, что скорость растворения титана и его сплавов и меди в кислых растворах при наложении переменного тока [119, 120] и цинка в NaCl при смене полярности тока [121] протекает интенсивней, чем при постоянном токе.

В.В. Коробочкиным [112] исследованы процессы электрохимического синтеза ряда оксидов металлов, в том числе титана, цинка и меди, при действии синусоидального переменного тока. При использовании синусоидального переменного тока промышленной частоты скорость окисления титана в концентрированном растворе NaOH (46,5%) составляет $0,027 \text{ г/см}^2 \text{ ч}$ при плотности тока $1,5 \text{ А/см}^2$. Полученные продукты аморфны и кристаллизуются с образованием анатаза в интервале температур $350 - 450^\circ\text{C}$. Максимальная скорость окисления цинка ($0,016 \text{ г/см}^2 \text{ ч}$) наблюдалась в 3% растворе NaCl. При этом происходило образование смеси оксида цинка и рентгеноаморфного гидроксида цинка. Было высказано предположение, что в результате электрохимического синтеза с использованием синусоидального переменного тока образуется аморфный гидроксид цинка, который частично дегидратируется в процессе электролиза с образованием ZnO. При этом содержание Zn(OH)_2 в конечном продукте может достигать 50%; частицы имели форму сросшихся у основания стержней. Скорость окисления меди при плотности переменного тока $1,5 \text{ А/см}^2$ была максимальна ($0,011 \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$) в растворе NaOH с концентрацией 46,5 %. При этом продукт окисления меди представлял собой смесь Cu_2O и CuO . Агломерированные частицы Cu_2O имели округлую форму, а CuO

иглообразную. Также известны способы получения оксидов металлов в условиях переменного напряжения, например, оксида меди (II) (11 В, 50Гц) в растворе 2М NaOH [122]. Таким образом, применение синусоидального переменного тока, позволяет получать, главным образом, гидратированные многофазные продукты с относительно низкой скоростью.

В ЮРГПУ(НПИ) традиционно ведутся работы по исследованию нестационарных режимов электролиза для синтеза активных материалов для различных приложений. Так было показано, что метод электрохимического диспергирования в нестационарном режиме позволяет получать Pt/C катализаторы для твердополимерных топливных элементов, которые характеризуются высокой электроактивностью и повышенной стабильностью по сравнению с коммерческим аналогом [123]. Методом электрохимического диспергирования также были синтезированы гибридные носители MeO_x -C ($Me=Sn, Ni$) для частиц Pt [124], а также SnO_2 [125], NiO [126] и композиты SnO-SnO₂ [127] для применения в качестве электродов суперконденсаторов, ЛИА и фотокатализаторов.

Выводы и постановка задачи

В связи с сохранением тенденции к ухудшению экологической ситуации по всему миру, научные разработки в области направленного синтеза неорганических фото- и электроактивных материалов на основе оксидов металлов (Ti, Zn, Cu) актуальны и активно проводятся. Анализ литературных данных подтверждает, что одним из перспективных направлений в производстве оксидов металлов является электрохимический способ в связи с его экологичностью, простотой реализации и масштабирования. Применение нестационарных режимов электролиза открывает широкие возможности для синтеза нанодисперсных оксидных материалов, морфологию, состав и свойства которых можно варьировать, изменяя режимы электролиза. Однако, закономерности электрохимических

процессов, протекающих под действием переменного импульсного тока, сложны и требуют дальнейшего изучения, особенно с учетом современных требований к качеству получаемых продуктов.

Для установления закономерностей электрохимического синтеза фото- и электроактивных материалов на основе оксидов титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза, необходимо:

- исследовать электрохимическое поведение металлов (титана, цинка и меди) в электролитах различного состава в условиях нестационарного электролиза (импульсный и переменный импульсный ток) и установить закономерности, определяющие скорость и механизм процесса синтеза высокодисперсных оксидов металлов;
- получить фото- и электроактивные материалы на основе оксидов титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза; исследовать их состав, микроструктурные характеристики и оптические свойства с применением комплекса физико-химических методов;

Для установления функциональных характеристик полученных материалов необходимо:

- исследовать полученные материалы в фотокаталитических процессах окисления органических соединений, в том числе реакций фотодеградации трудноокисляемых органических соединений (красителей и антибиотиков) и реакций селективного окисления полученных из растительного сырья фурановых производных, с целью выявления влияния параметров синтеза материалов на их фотокаталитическую активность;
- изучить перспективы применения оксидов меди в качестве электроактивных материалов в устройствах электрохимической энергетики.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Материалы

В работе использовались следующие реактивы: хлорид натрия (NaCl), хлорид калия (KCl), хлорид лития (LiCl), сульфат натрия (Na₂SO₄), фторид натрия (NaF), гидроксид натрия (NaOH), метиленовый синий (МС), родамин Б (РБ), метиловый оранжевый (МО), ципрофлоксацин (ЦФ), 1,4-бензохинон (БХ), пероксид водорода (H₂O₂), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), изопропанол (ИПС), метанол (CH₃OH), нитрат серебра (AgNO₃), карбонат натрия (Na₂CO₃), 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO). Растворы готовили на бидистиллированной воде.

Для синтеза наноматериалов использовали металлические пластины Zn, Ti, Cu (100мм×10мм×0,2мм). Композиционный материал на основе оксида меди готовили с использованием углеродной сажи Vulcan XC-72 (Cabot Corporation).

2.2 Инструментальные методы исследований

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных материалов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific (геометрия съемки θ - θ , Cu(K α) излучение, твердотельный детектор, шаг сканирования 0,02°, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), а также на дифрактометре на Швейцарско-Норвежской линии Европейского центра синхротронного излучения (SNBL ESRF) с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0,7121 \text{ \AA}$. Детектор излучения – 2D Pilatus2M (Dectris). Аппроксимация рентгеновских рефлексов производилась методом Ритвельда при помощи программы Winplotr, входящей в пакет FullProf, аналогично [123].

2.2.2 Электронная микроскопия

Микроскопические исследования медных электродов до и после электрохимического синтеза и продуктов их окисления были проведены методом сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопов ZEISS Supra 25 и Philips CM20, соответственно. ПЭМ фотографии продуктов окисления цинка были получены на микроскопах Hitachi HT 7700 и JEM-2100 (JEOL). Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) для оксидов цинка была проведена на микроскопе FEI Talos F200x, снабженного высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (STEM-NAADF). ПЭМ фотографии продуктов окисления титана были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL). Метод ПЭМ также использовали для получения дифракционных картин (электронограмм) полученных материалов. К исследуемому образцу добавляли изопропиловый спирт, затем каплю суспензии наносили на тонкую углеродную пленку, полученную путем вакуумного напыления на кристалл хлорида натрия. После отделения от кристалла с помощью водяной бани пленку с образцом переносили на медную сетку и высушивали при комнатной температуре.

2.2.3 Элементный анализ

Элементный анализ образцов оксидов цинка и меди был проведен с помощью энергодисперсионного микроанализатора EDX Zeiss EVO 40, снабженного X Flash 1106 EDX детектором, и сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 25 с EDX детектором, соответственно.

2.2.4 Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ проводили с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F5-A. Скорость нагрева 10 К/мин.

2.2.5 Исследование площади поверхности

Удельная площадь поверхности продуктов окисления цинка и титана была исследована методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К на приборе Quantachrome Autosorb-1 и рассчитана с помощью модели адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) в интервале значений относительного давления (P/P_0) 0,05–0,3.

2.2.6 Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения (СДО) были получены с использованием УФ-ВИД-БИК спектрофотометра Cary 5000 (Agilent Technologies) с интегрирующей сферой и УФ-ВИД спектрофотометра UV-2600 (Shimadzu), для калибровки использовались фторопластовый диск и $BaSO_4$, соответственно.

При расчете ширины запрещенной зоны использовали метод Тауца. Сначала на основе данных о диффузном отражении по уравнению Кубелки-Мунка (2.1) находили коэффициент поглощения $F(R)$:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.1)$$

где R – отражение образца.

Затем строили кривые в координатах Таука ($F(R)E^n$ от E), где $n=2$ и $1/2$ для прямых и непрямых переходов, соответственно.

2.2.7 Инфракрасная Фурье-спектроскопия

Инфракрасные (ИК) спектры были получены на спектрометре Varian 640 FTIR. Для подготовки образца к анализу был использован метод прессования таблеток, по которому тонкоизмельченный образец оксида тщательно перемешивали с порошком KBr в агатовой ступке в соотношении 1:100, а затем прессовали.

2.2.8 Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

ЭПР спектры исследуемых образцов регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker ELEXSYS-500 (рабочая частота 9,5 ГГц) в кварцевых ампулах диаметром 3,0 мм. Количество парамагнитных центров определяли методом двойного интегрирования спектров и их сравнением со стандартом – спектром монокристалла $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с известным числом спинов.

2.2.9 Фотолюминесцентная спектроскопия

Фотолюминесцентные (ФЛ) спектры были записаны при комнатной температуре при возбуждении He-Cd лазером ($\lambda=325$ нм) на спектрометре снабженном охлаждаемым воздухом CCD-детектором (Hamamatsu).

2.2.10 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния (рамановские спектры) образцов оксидов цинка и титана были получены при комнатной температуре на микро-Раман спектрометре Renishaw, оснащенный аргоновым лазером (514,5 нм, максимальная мощность $P_{\text{ex}}=10\text{мВт}$), в интервале $50 - 1000 \text{ см}^{-1}$. Рамановские спектры были разложены на компоненты с использованием функции Лоренца.

2.2.11 Рентгеновская спектроскопия поглощения

Спектры XANES (международный термин – X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) Cu 1s снимали путем регистрации выхода рентгеновской флуоресценции на станции КМС-2 синхротронного центра BESSY II (HZB, Германия, Берлин). Величина щели составила 800 мкм, ток в кольце поддерживался ~ 280 мА. Размер сфокусированного пятна на образце составлял $\sim 0.2 \times 0.1$ мм. Одновременно со спектрами поглощения

наночастиц и композитов записывались спектры медной фольги. Обработка спектров (вычитание фона, нормировка) производилась в программе Athena.

2.2.12 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС-исследования проводили на электронном спектрометре Kratos Axis Ultra DLD, давление в аналитической камере составляло $10^{-9} - 10^{-10}$ торр. В качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовали линию Al K α с энергией фотона $h\nu = 1486,6$ эВ. Обработку спектров РФЭС выполняли с помощью программы CasaXPS с вычитанием фона по Ширли и Гаусс-Лоренцевым разложением линий.

2.3 Электрохимические методы исследований

Электрохимическое поведение металлов, в том числе исследование потенциалов, устанавливающихся на металлических электродах, выполненных из титана, цинка и меди под действием переменного импульсного и импульсного тока изучали с использованием источника переменного импульсного тока в электрохимической ячейке объемом 100 мл, снабженной рубашкой водяного охлаждения.

Для исследования электрохимического поведения металлических электродов использовался метод циклической вольтаметрии (ЦВА) и линейной вольтамперометрии. Вольтамперограммы снимали в растворе электролита в трехэлектродной ячейке, в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (3,5 М Ag/AgCl), в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку.

Для исследования электрокаталитической активности оксида меди в реакции окисления метанола снимали ЦВА рабочего электрода в фоновом растворе 0,1 М NaOH и растворе 0,1 М NaOH+0,25 М CH₃OH в интервале потенциалов 0 – 0,8 В при скорости развертки 50 мВ/с.

Для исследования электрохимической удельной емкости оксидов меди снимали кривые заряда/разряда в гальваностатическом режиме в растворе 1 М Na₂SO₄ в интервале потенциалов от -0,5 до 0,5 В при плотности тока 0,5 А/см². Рабочий электрод представлял собой стеклоуглеродную пластину с нанесенным на нее активным материалом, который готовили в виде суспензии частиц CuO_x и сажи в растворе Nafion (10%) и изопропиловом спирте в соотношении 80:5:15. Все электрохимические исследования проводили на потенциостатах Elins P-30J и P-45X (Elins).

2.4 Фотоэлектрохимические методы исследований

Для проведения фотоэлектрохимических исследований готовили рабочий электрод по следующей методике. Проводящее стекло FTO промывали дистиллированной водой и ацетоном в ультразвуковой ванне. Пасту на основе ZnO готовили путем смешивания 0,2 г ZnO с 0,1 мл этиленгликоля. Затем пасту наносили на FTO субстрат с площадью 1 см² и отжигали при температуре 300 °С 30 минут. Фотоэлектрохимические измерения проводили на потенциостате-гальваностате P-45X (Elins) в трехэлектродной ячейке в растворе 0,1М КОН. Перед тестированием раствор электролита продували аргоном в течение 40 минут. Интенсивность УФ излучения составила 1000 мВт/см² (LC8, Hamamatsu Photonics, Япония).

Эффективность фотоконверсии световой энергии в химическую была рассчитана по формуле (2.2):

$$\eta = j_p [E_{rev}^0 - |E_{app}|] \times \frac{100}{I_0} \quad (2.2),$$

где j_p плотность фототока (мА/см²), I_0 интенсивность света (мВт/см²), $E_{rev}^0 = 1,23$ В и $E_{app} = E_{meas} - E_{ocp}$, где E_{meas} потенциал рабочего электрода (vs. Ag/AgCl) и E_{ocp} потенциал рабочего электрода при разомкнутой цепи (vs. Ag/AgCl).

2.5 Исследование фотокаталитических свойств

2.5.1 Исследование фотодеградации органических соединений

Для исследования фотокаталитической активности синтезированных образцов в процессах фотодеградации органических соединений готовили водные растворы следующих веществ: метиленовый синий, родамин Б, метиловый оранжевый и антибиотик ципрофлоксацин. Структурные формулы органических соединений, используемых в работе, представлены на рисунке 2.1. Концентрации варьировали в интервале 5 – 15 мг/л. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

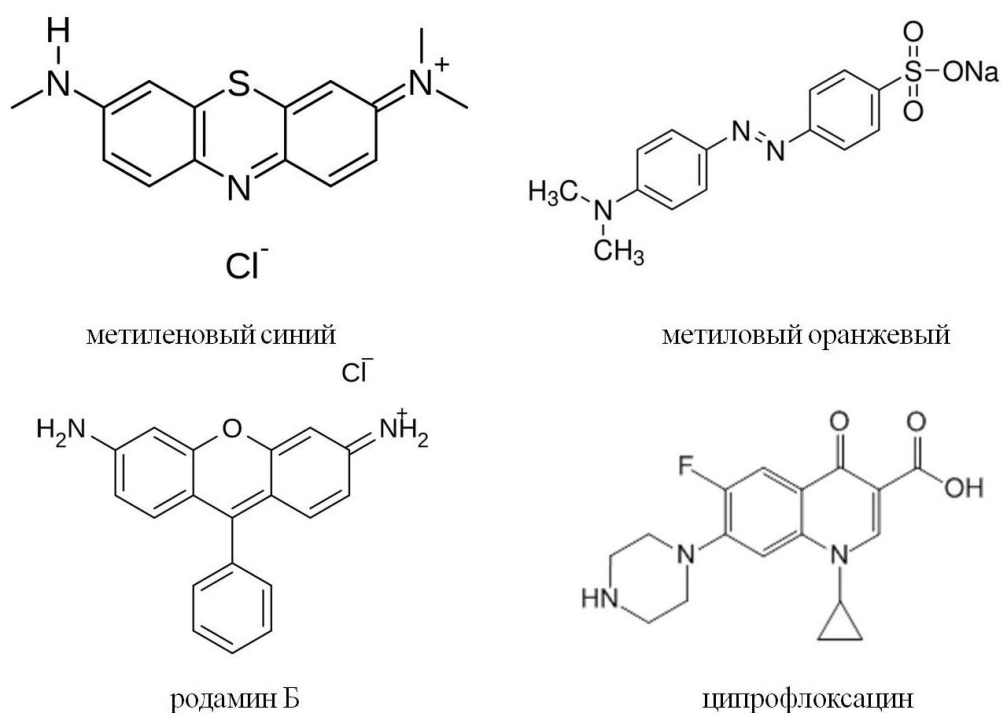


Рисунок 2.1 – Структурные формулы органических соединений, использованных в работе

Раствор ЦФ с концентрацией 50 мг/л готовили следующим образом: в колбе на 500 мл растворяли 25 мг ЦФ в 1 мл 0,1 М HCl, затем доводили до метки бидистиллированной водой. Для приготовления раствора ЦФ с концентрацией 5 мг/л брали аликвотную часть раствора 50 мг/л, переносили в мерную колбу, доводили до метки бидистиллированной водой. Значение pH регулировали добавлением 0,1 М NaOH. Растворы органических

красителей заданных концентраций готовили разбавлением концентрированного раствора красителя (50 мг/л) в бидистиллированной воде

В качестве источника излучения использовали УФ лампу, оборудованную ртутными флуоресцентными трубками мощностью 8 Вт (Philips) и точечный источник излучения LC8 (Hamamatsu Photonics) с максимальной длиной волны 365 нм. В качестве источника видимого излучения использовали LED лампу (цветовая температура 3500 К). Интенсивность УФ и видимого света измеряли с помощью UV34 Lux Meter (PCE) и PCE-SPM1, соответственно. Интенсивность УФ света варьировали в диапазоне 2 – 20 мВт/см², а интенсивность видимого света (LED) составила 30 мВт/см².

Навеску порошка оксида металла (титана, цинка, меди) помещали в кварцевый стакан, заполненный раствором органического соединения (50 мл) необходимой концентрации и диспергировали в ультразвуке в течение 5 минут. Затем суспензию перемешивали в темноте в течение 30 минут для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. После этого включали источник света и облучали суспензию при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки времени проводили отбор пробы объемом 1 мл и отделяли частицы от раствора центрифугированием (15000 об⁻¹).

Изменение концентрации органических соединений во времени определяли методом УФ-ВИД спектрофотометрии (спектрофотометр Varian Cary 100 Bio UV-VIS и Shimadzu UV 1800, микрокюветы кварцевые Hellma Suprasil 1400 мкл, 10 мм) при максимуме их поглощения.

2.5.2 Исследование минерализации ципрофлоксацина

Анализатор общего органического углерода Multi N/C 2100 TOC, производитель - Analytic Jena (Германия), был использован для определения степени минерализации органического углерода в процессе фотодеградаци.

Принцип метода заключается в последовательном определении параметров $C_{\text{общ}}$ (общий углерод) и $C_{\text{неорг}}$ (общий неорганический углерод) и вычислении величины параметра $C_{\text{орг}}$: $C_{\text{орг}} = C_{\text{общ}} - C_{\text{неорг}}$. Для определения $C_{\text{общ}}$ проба вкальвается непосредственно в реактор, где происходит ее сжигание при температуре около 800°C . Для определения параметра $C_{\text{неорг}}$ проба вводится в реактор, где происходит ее подкисление фосфорной кислотой, после чего образовавшийся CO_2 , прошедший несколько стадий осушки и очистки, поступает на ИК-детектор. Степень минерализации (СМ) определяли по формуле:

$$\text{СМ} = \frac{(C_{\text{орг}})_{\text{нач}} - (C_{\text{орг}})_{\text{кон}}}{(C_{\text{орг}})_{\text{нач}}} * 100 \quad (2.3),$$

где $(C_{\text{орг}})_{\text{нач}}$ и $(C_{\text{орг}})_{\text{кон}}$ – концентрация общего органического углерода в начале и конце эксперимента.

2.5.3 Исследование механизма фотокаталитической реакции

Исследование механизма фотокаталитической реакции заключалось в установлении роли фотогенерированных носителей заряда в процессе фотодеградации органических соединений. Для этого в реакционную систему добавляли реагенты, обладающие электронно-донорными (скавенджеры «дырок» h^+) и электронно-акцепторными (скавенджеры электронов e^-) свойствами. Кроме того, роль активных окислительных частиц – гидроксильных ($\text{OH}\cdot$) и супероксидных анион-радикалов ($\text{O}_2\cdot^-$) – устанавливали с помощью скавенджеров радикалов. В качестве скавенджеров h^+ использовали ЭДТА и метанол; $\text{OH}\cdot$ - изопропиловый спирт и Na_2CO_3 ; $\text{O}_2\cdot^-$ - 1,4-бензохинон и ТЕМПОЛ; e^- - AgNO_3 и H_2O_2 .

2.5.4 Исследование селективного окисления 5-ГМФ

Исследование фотокаталитической активности диоксида титана в реакции селективного окисления 5-гидрокси-метилфурфурола (ГМФ) с

концентрацией 0,4 ммоль проводили в кварцевом стакане (100 мл) в присутствии наночастиц TiO₂ (1,0 г/л) под действием УФ света при продувке кислородом со скоростью 3 мл/мин. Перед включением лампы суспензию помещали в ультразвуковую ванну на 5 минут, перемешивали в темноте 5 минут, а затем облучали УФ светом (365 нм, точечный источник Hamamatsu, LC8) с интенсивностью в интервале 3 – 10 мВт/см². Через определенные промежутки времени отбирали пробы и центрифугировали (15000 об⁻¹) перед проведением анализа.

Реакционную смесь анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Agilent 1260 LC, снабженном колонкой C18. Состав мобильной фазы: 70% ацетонитрила и 30% воды. Скорость потока подвижной фазы 0,5 мл/мин. Концентрации ГМФ и 2,5 – диформилфурана (ДФФ) определяли по калибровочным кривым, полученным с использованием стандартных растворов этих соединений. Селективность по ДФФ рассчитывали по формуле (2.4):

$$Select. (\%) = \frac{M_{t,DFP}}{M_{o,HMF} - M_{t,HMF}} \times 100\% \quad (2.4)$$

где $M_{t,HMF}$ и $M_{t,DFP}$ количество молей ГМФ и ДФФ в момент времени t , соответственно, и $M_{o,HMF}$ количество молей исходного раствора ГМФ.

3 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА

Анализ современной научно-технической литературы показал, что наиболее перспективным материалом для различных фотохимических реакций является диоксид титана. В данной главе исследованы перспективы синтеза диоксида титана в условиях нестационарного электролиза, а также изучены физико-химические и фотокаталитические свойства полученных материалов. Основные положения, изложенные в главе 3, опубликованы соискателем лично и в соавторстве в работах [128-130].

3.1 Электрохимическое поведение титана под действием переменного импульсного тока

Титан относится к термодинамически неустойчивым металлам ($E_{Ti^{2+}/Ti}^0 = -1,63$ В (н.в.э.)) и должен был бы активно растворяться в воде с выделением водорода, но, благодаря исключительно высокой пассивируемости, он обладает высокой коррозионной стойкостью во многих средах. На рисунке 3.1 представлены анодные поляризационные и тафельские кривые титанового электрода в щелочном (2М NaOH) и нейтральных растворах (1М Na₂SO₄ и 2М NaCl), на которых четко видны участки растворения (коррозии) титана и последующей пассивации вплоть до пробоя при $E > 4$ В.

Было исследовано влияние природы электролита на поведение титановых электродов в условиях нестационарного электролиза при наложении переменного импульсного тока (ПИТ) с разной степенью симметрии импульсов. В щелочных растворах (2М NaOH) и нейтральных растворах некоторых неорганических солей (1М Na₂SO₄ и 1М NaF) не происходит образования продуктов окисления титана в растворе ни при каких соотношениях импульсов. Однако, в литературе имеются сведения [131], что при наложении переменного синусоидального тока скорость окисления титана достигает максимальных значений (0,05 мг/см² ч) в

высококонтрированных растворах NaOH (около 50% масс). При этом образование оксидного слоя идет чрезвычайно медленно.

Для сравнения проводили электрохимическое окисление титана под действием переменного импульсного тока (1,0:0,2 А/см²) в NaOH с повышенными концентрациями в интервале 4 – 6 моль/л. Установлено, что титан разрушается с образованием светло-голубого осадка со скоростью 81 ± 2 мг/см² ч, которая не зависит от концентрации щелочи.

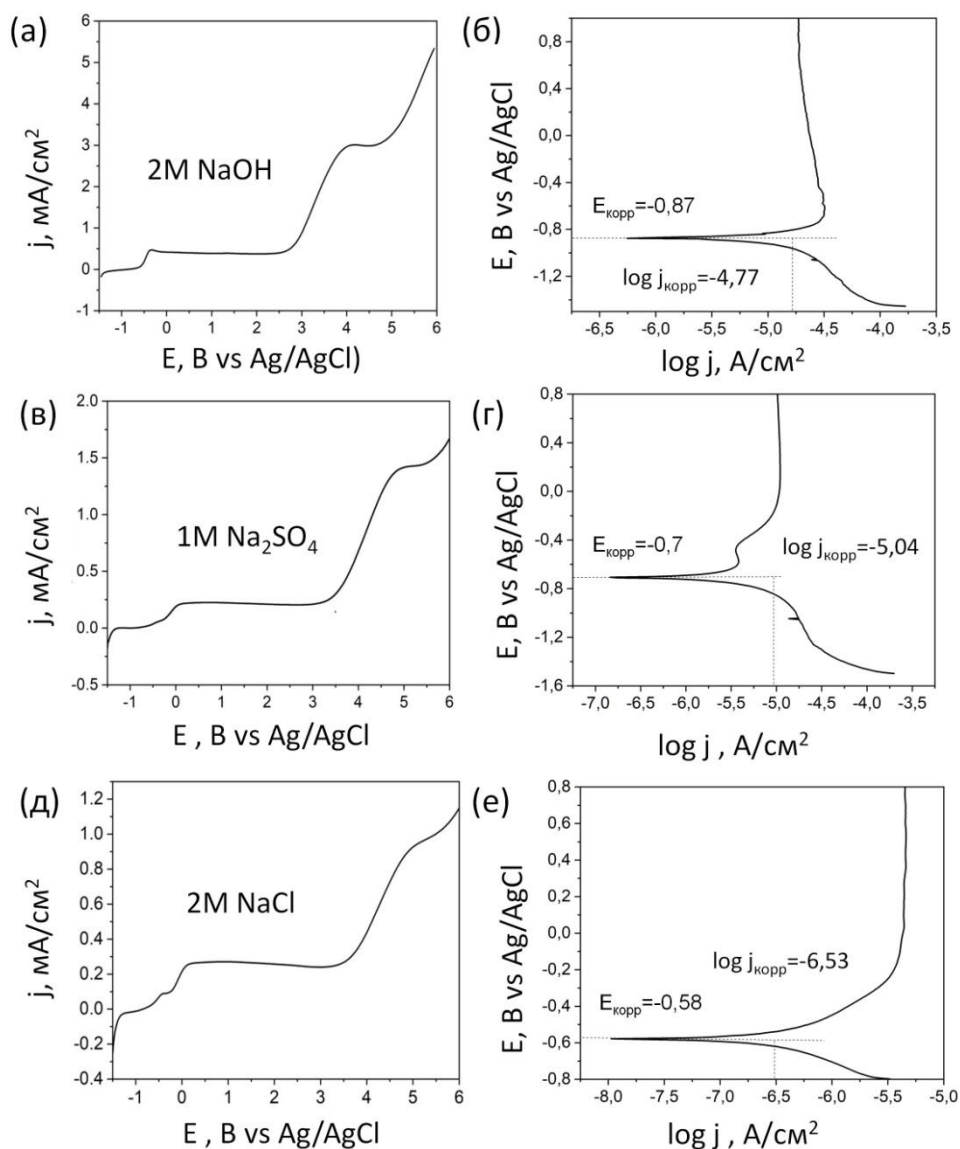


Рисунок 3.1 – Анодные поляризационные кривые (а,в,д) и тафелевские зависимости (б,г,е) титанового электрода, полученные при скорости развертки потенциала 50 мВ/с (а,в,д) и 2 мВ/с (б,г,е)

Активное растворение титана при наложении ПИТ наблюдалось в хлоридных растворах щелочных металлов (NaCl, KCl). Известно, что растворы галогенидов металлов оказывают активирующее влияние на пассивную пленку титана, которое заключается в локальном нарушении пассивности [132]. В процессе электрохимического синтеза масса рабочего электрода убывает (он окисляется), при этом его поверхность покрыта рыхлой оксидной пленкой синего цвета (рН приэлектродного слоя ~1). На противоположном (вспомогательном) электроде бурно выделяется газ (щелочная среда, рН~12), его масса не изменяется.

При использовании симметричного тока $j_a:j_k = 1,0 : 1,0 \text{ A/cm}^2$ масса рабочего электрода практически не изменяется (рисунок 3.2), рН приэлектродного слоя для обоих электродов ~3. С увеличением асимметрии тока скорость окисления титана увеличивается и максимальна (~225 мг/см² ч) при отсутствии на рабочем электроде катодных импульсов. Стоит отметить, что поверхность разрушающегося электрода в этом случае не покрыта пористой пленкой, электрод остается блестящим и разрушается в основном по краям.

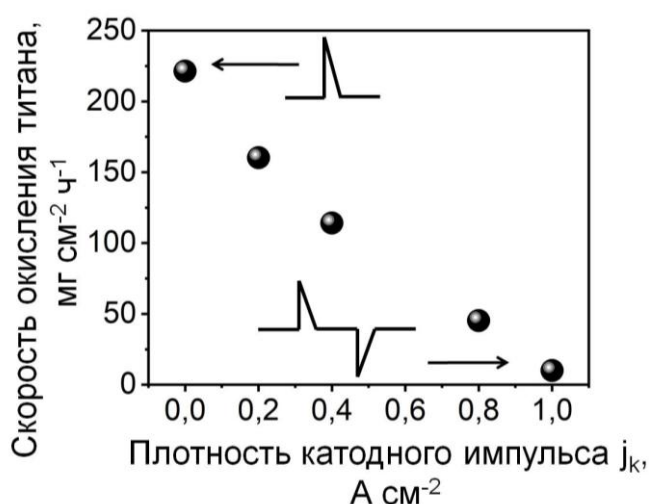


Рисунок 3.2 – Влияние величины средней плотности тока катодного импульса на скорость окисления титанового электрода при одинаковом анодном импульсе (1 А/см²) в 2М NaCl

Скорость окисления титана в растворе KCl на ~30% ниже, чем в растворе NaCl при одинаковой концентрации и асимметрии тока, поэтому в дальнейших исследованиях использовался раствор хлорида натрия.

На СЭМ изображениях электрода после синтеза видно, что при подаче только анодных импульсов электрод покрыт плотной оксидной пленкой и разрушается в основном по краям и в нескольких локальных участках пробоя пассивной оксидной пленки (рисунок 3.3 а, г). Под воздействием асимметричного импульсного тока так же формируется пассивная пленка, но по-видимому более тонкая, со множественными мелкими очагами разрушения (рис.3.3 б,д).

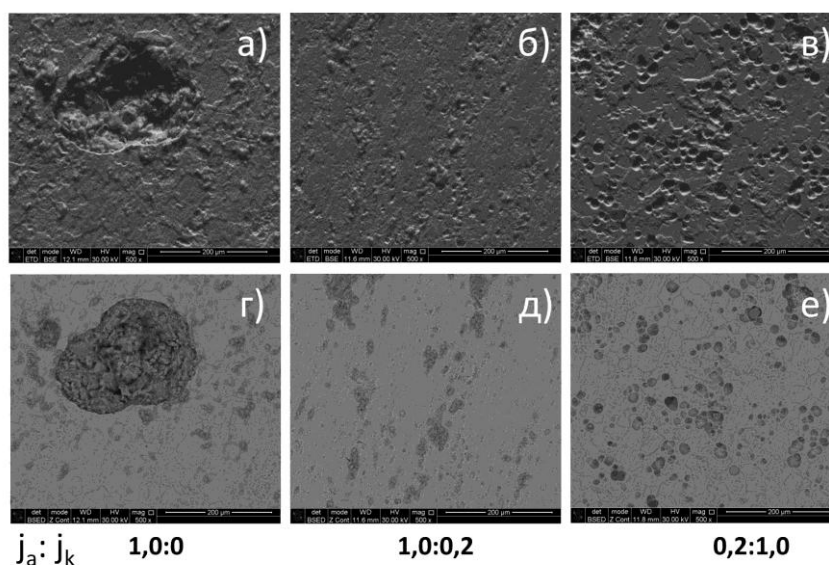


Рисунок 3.3 – СЭМ-изображения титановых электродов после воздействия импульсного тока при соотношении плотностей анодного и катодного импульсов $j_a: j_k, \text{ A/cm}^2$ - 1,0:0 (а,г); 1,0:0,2 (б,д); 0,2:1,0 (в, е) с использованием детектора отраженных электронов (а-в) и стандартного детектора вторичных электронов (г-е)

Для установления механизма окисления титана под действием переменного импульсного тока были измерены потенциалы, устанавливающиеся на электродах в различные периоды синтеза (рисунок 3.4). Высокие значения потенциалов в анодный импульс связаны с

формированием плотной пассивирующей пленки с низкой проводимостью на поверхности титана. Следует отметить, что в случае использования симметричного тока пленка может частично восстанавливаться в катодный импульс, при этом ее проводимость возрастает, что и отражается на форме зависимости тока и потенциала от времени. В катодный период тока бурное выделение водорода в результате разряда молекул воды приводит к обеднению ионами и высокому газонаполнению приэлектродной области электролита и соответственно к повышению его сопротивления и росту измеряемого потенциала электрода.

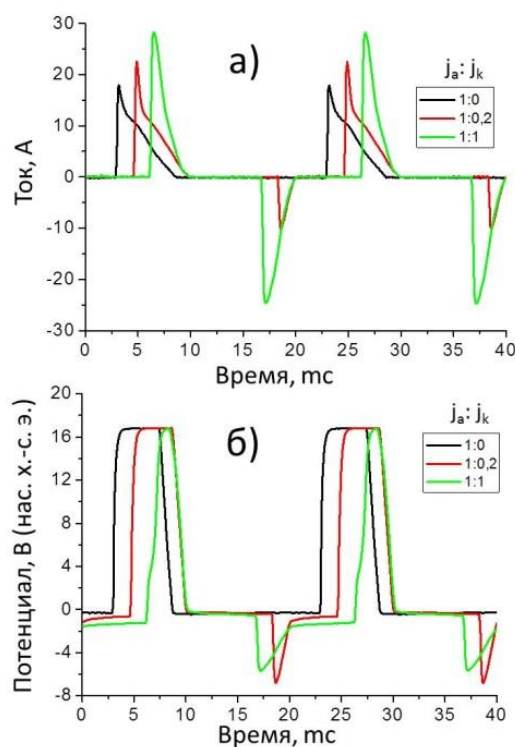


Рисунок 3.4 – Профили тока (а) и потенциала (б), устанавливающиеся на рабочем электроде во время синтеза, при различном характере поляризующего тока. Соотношения плотностей тока в анодные и катодные периоды $j_a:j_k$, А/см², приведены на рисунке; электролит 2М NaCl

В периоды пауз, которые составляют от 60 до 70 % всего времени синтеза, потенциал электрода лежит в области $-1,2 \div -0,5$ В (рисунок 3.5 а), в которой возможно протекание различных химических и электрохимических

процессов на поверхности титана. Анализ явлений, происходящих на титане в этой области потенциалов, может быть выполнен на основании зависимости потенциала от pH (диаграммы Пурбе), наиболее полное описание которой приведено в [88] (рисунок 3.5 б).

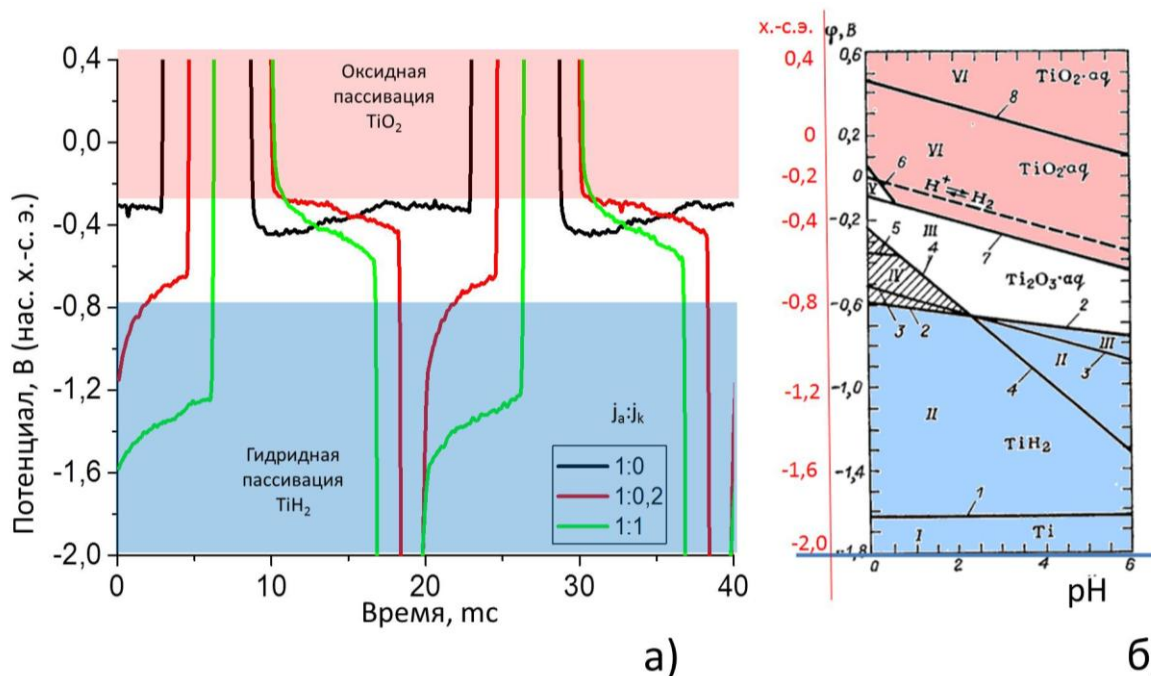


Рисунок 3.5 – Профиль потенциала, устанавливающегося на рабочем электроде во время синтеза, при различном характере поляризующего тока. Соотношения плотностей тока в анодные и катодные периоды $j_a:j_k$, А/см², приведены на рисунке, электролит 2М NaCl (а); диаграмма потенциал – pH титанового электрода [133] (б)

В работе [87] подробно рассматривается электрохимическое поведение титана, однако все внимание авторы уделяют кислым средам, в которых возможно нарушение пассивности и коррозия титана. Процессы окисления и пассивации титана сложны и не могут быть описаны в рамках простой модели образования пассивирующего слоя при взаимодействии атомов титана с водой. Поверхность титана всегда покрыта слоем гидроксида титана, поэтому в реакциях с водой участвует не сам титан, а его гидрид. В таблице 3.1 [133] представлены основные электрохимические реакции с участием соединений титана и зависимость их потенциалов от pH среды. На рисунке

3.5 области гидридной и оксидной пассивации выделены соответственно голубым и розовым цветом. Хотя образование TiH_2 по реакции (8) может происходить везде ниже линии 8, но только в области ниже линии 2 гидридная фаза термодинамически устойчива. При более анодных потенциалах гидридная фаза может растворяться по реакции (2). Пассивирующая пленка Ti_2O_3 образуется по реакциям (3) и (4), на рисунке 3.5 этим процессам соответствует неокрашенная часть диаграммы. Заштрихованный треугольник соответствует области активного состояния титанового анода и является единственным местом, где все окислы и гидриды неустойчивы, но при $pH \geq 2,3$ активного состояния титана не наблюдается. При потенциалах выше линии 7, соответствующих равновесию Ti_2O_3 и TiO_2 (реакция 7), область максимальной пассивности титанового анода.

Таблица 3.1 – Электрохимические реакции, определяющие основные особенности диаграммы потенциал-pH для титана [133]

Номер реакции	Электрохимическая реакция	E^0 (н.в.э.), В	Уравнение зависимости потенциала от pH при 25°C
1	$Ti \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2e^-$	-1,63	-
2	$TiH_2 \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2H^+ + 4e^-$	-0,59	$E = E^0 - 0,0295 pH$
3	$2TiH_2 + 3H_2O \rightleftharpoons Ti_2O_3_{гидр} + 10H^+ + 10e^-$	-0,52	$E = E^0 - 0,059 pH$
4	$2Ti^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Ti_2O_3_{гидр} + 6H^+ + 2e^-$	-0,248	$E = E^0 - 0,177 pH$
5	$Ti^{2+} \rightleftharpoons Ti^{3+} + e^-$	-0,368	-
6	$Ti^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2_{гидр} + 4H^+ + e^-$	+0,029	$E = E^0 - 0,236 pH$
7	$Ti_2O_3_{гидр} + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2_{гидр} + 2H^+ + 2e^-$	-0,091	$E = E^0 - 0,059 pH$
8	$TiH_2 \rightleftharpoons Ti + 2H^+ + 2e^-$	+0,45	$E = E^0 - 0,059 pH$
9	$TiH \rightleftharpoons Ti^{3+} + H^+ + 4e^-$	-0,73	-
10	$TiH_2 \rightleftharpoons Ti^{3+} + 2H^+ + 5e^-$	-0,54	-
11	$TiH \rightleftharpoons Ti^{3+} + 1/2H_2 + 3e^-$	-0,99	-
12	$TiH_2 \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2 + 3e^-$	-0,91	-

Как видно из рисунка 3.5.а, а также учитывая значения pH приэлектродной области ~1, в периоды пауз после анодного импульса при симметричном и асимметричном токе потенциалы лежат именно в области

образования оксида титана (III) по реакции (3). Возможно также протекание реакций 5 и 6 с образованием TiO_2 . Однако учитывая очень малую разницу в потенциалах электрода и потенциалах формирования TiO_2 , возможную погрешность измерений, следует предположить, что в периоды пауз также идет окисление титана (III) до титана (IV) (реакция 7).

В период катодного импульса оксиды могут частично восстанавливаться по реакциям (1,2,8-12). С другой стороны бурно выделяющийся водород способствует разрыхлению пленки на поверхности электрода и ее частичному удалению. При симметричном токе, т.е. длительных катодных импульсах, потенциал в паузе после импульса лежит в области гидридной пассивации (зеленая линия на рисунке 3.5а), что свидетельствует о глубоком восстановлении пассивирующей оксидной пленки. По-видимому, поэтому в данных условиях электрод практически не разрушается (рисунок 3.2).

В случае использования только анодных импульсов рН у поверхности электрода несколько выше ~ 3 , что может быть обусловлено преимущественным протеканием реакций (4-6) с образованием TiO_2 , сопровождающихся образованием меньшего количества H^+ -ионов.

3.2 Физико-химические свойства продуктов окисления титана

Данные РФА свидетельствуют о том, что продукты окисления титана в растворе 2М NaCl при различной асимметрии тока представляют собой низкокristаллический диоксид титана (рисунок 3.6а). Однако, цвет продукта (вставка в рисунок 3.6а), полученного при окислении титана под действием ПИТ со средними плотностями тока $j_a:j_k$ 1,0:0,2 А/см² по сравнению с образцом, полученным при воздействии анодного ИТ ($j_a:j_k$ 1,0:0 А/см²) имеет более насыщенный синий оттенок, что может свидетельствовать о наличии в структуре большего количества дефектных состояний титана Ti^{3+} [134]. После термической обработки (отжига) при температуре 400°C в течение 3

часов продукта, полученного при средних плотностях тока $j_a:j_k$ 1,0:0,2 А/см², происходит кристаллизация диоксида титана в форме анатаза (рисунок 3.6б). Одновременно с повышением кристалличности TiO₂ при отжиге в атмосфере воздуха происходит исчезновение его синей окраски. Однако при отжиге в инертной атмосфере окраска сохраняется (рисунок 3.6в). Температура перехода аморфного титана в кристаллическое состояние согласуется с результатами, полученными в работе [135].

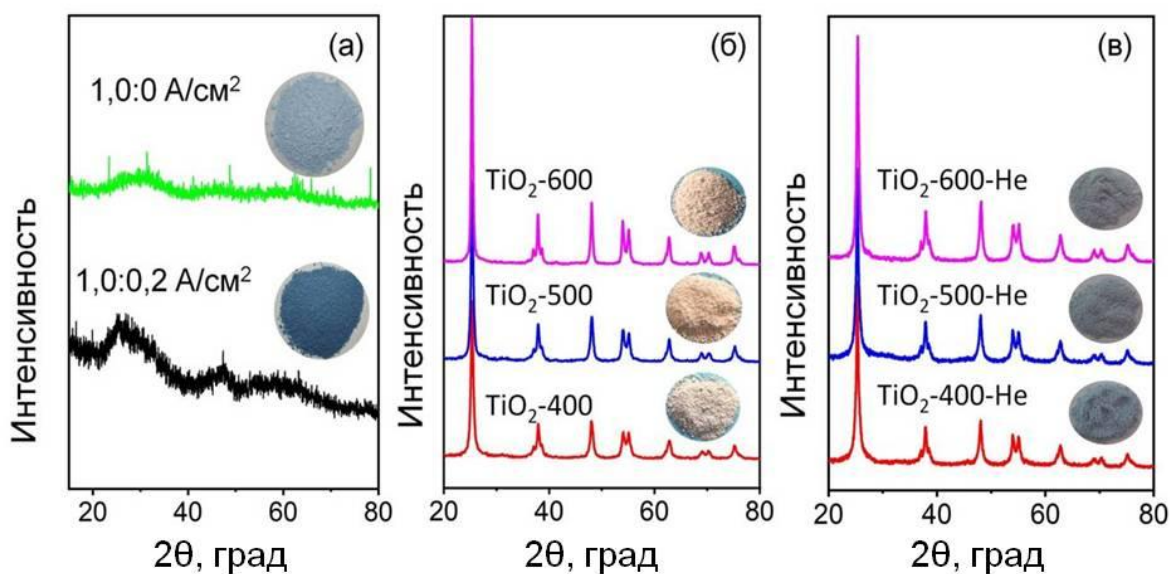


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы образцов, полученных в процессе окисления титана в 2М NaCl под действием импульсного тока (а) и образца, полученного при средних плотностях тока $j_a:j_k$ 1,0:0,2 А/см² и отожженного при температурах 400°С, 500°С и 600°С в атмосфере воздуха (б) и гелия (в)

Дальнейшее увеличение температуры термообработки (500°С и 600°С), вероятно, вызывает повышение степени кристалличности полученного анатаза без его фазового перехода в рутил. Следует отметить, что температура перехода анатаз-рутил может значительно варьироваться в интервале 400 - 1200°С в зависимости от способа ее определения, сырья и метода получения [38]. В работе [136] фазовый переход анатаза в рутил, полученного золь-гель методом, наблюдается между 500°С и 600°С, а термообработка при 600°С соответствует его полному превращению.

Средний размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера на основании данных РФА, представлен в таблице 3.2. Видно, что при увеличении температуры отжига увеличивается размер частиц и уменьшается удельная площадь поверхности частиц, рассчитанная по методу БЭТ.

Таблица 3.2 – Геометрические параметры продуктов окисления титана в 2М NaCl под действием переменного импульсного тока $j_a:j_k$ 1,0:0,2 А/см² в зависимости от температуры термообработки

Образец	Средний размер кристаллитов (РФА), нм	Средний размер частиц (ПЭМ), нм	Удельная площадь поверхности (БЭТ), м ² /г
полученный TiO ₂ (А-TiO ₂)	-	-	120,3
TiO ₂ -400	16,2	10,1	90,5
TiO ₂ -500	17,4	15,3	58,6
TiO ₂ -600	22,3	19,2	35,4

Данные ПЭМ и электронной дифракции с выделенных областей (электронограмм) хорошо согласуются с результатами РФА (рисунок 3.7). Дифракционная картина свежеполученного образца А-TiO₂, представляющая собой размытые (диффузные) кольца, свидетельствует о его низкокristаллическом строении (вставка в рисунок 3.7а). На электронограммах образцов, отожженных при различных температурах (вставки в рисунки 3.7в, д, ж), присутствует набор концентрических колец, что свидетельствует об их поликристаллической природе [137]. В соответствии с данными ПЭМ, после прокаливания образцы TiO₂ состоят из закristаллизованных монокристаллических частиц со средними размерами от 10,1 до 19,2 нм в зависимости от температуры. Значения средних размеров частиц, рассчитанных по ПЭМ фотографиям, также приведены в таблице 3.2. Межплоскостное расстояние в диоксиде титана модификации анатаза, определенное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) (рисунок 3.8), соответствует грани (101): $d_{101}=0,35$ нм.

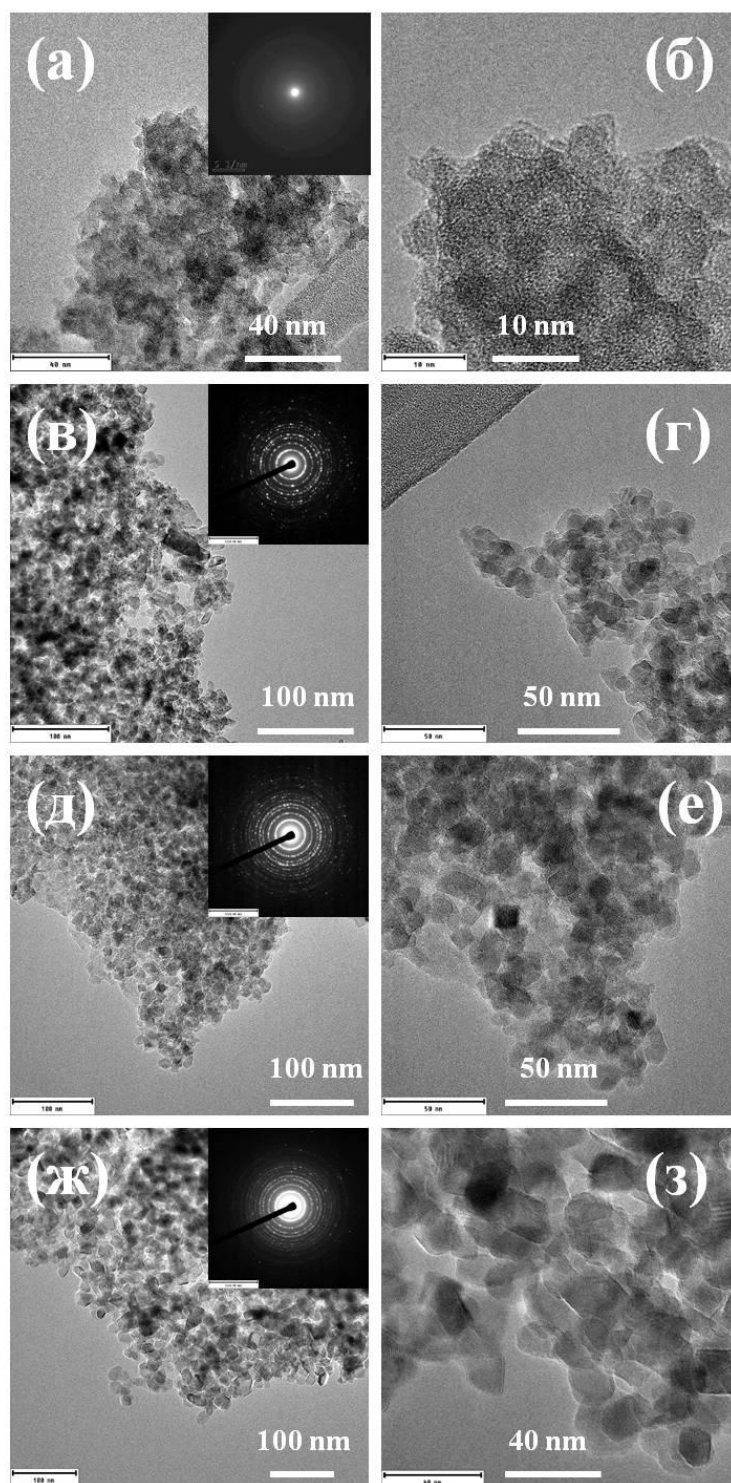


Рисунок 3.7 – ПЭМ изображения наночастиц диоксида титана, полученных при средних плотностях ПИТ $j_{a:j_k}$ 1,0:0,2 А/см² в растворе 2М NaCl (а, б) и отожженных при температуре 400 °С (в,г), 500°С (д,е) и 600°С (ж,з) и соответствующие электронограммы (вставки в рисунки а, в, д, ж)

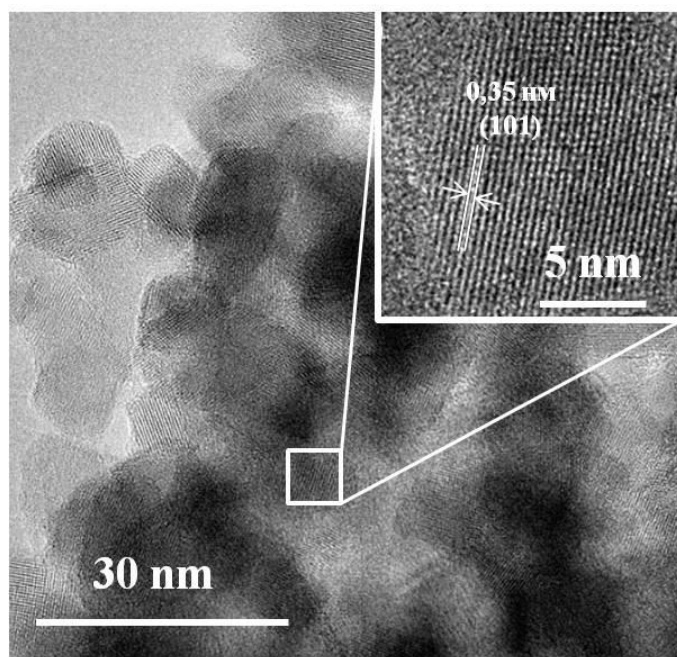


Рисунок 3.8 – Микрофотография высокого разрешения образца TiO_2 -500

Структурные изменения в процессе отжига были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рисунок 3.9а). На спектрах КР неотожженного образца можно наблюдать ряд уширенных пиков, характерных для Раман-активных мод анатаза: 3 пика E_g при 140, 207 и 630 cm^{-1} , пик B_{1g} при 404 cm^{-1} и пик A_{1g} при 553 cm^{-1} (оранжевые линии)[138]. Пунктирные синие линии могут быть связаны с ИК-активными модами той же самой фазы, вызванные беспорядком (A_{2u} при 339 и 740 cm^{-1} , E_u при 269, 471 и 854 cm^{-1}) [139]. При этом почти все наблюдаемые пики сдвинуты в красную область по отношению к литературным данным для чистого анатаза [138, 139]. Уширение и сдвиг пиков можно объяснить низкой степенью кристалличности исходного образца. В случае отожженных образцов мы наблюдаем все пики, характерные для спектра КР анатаза при комнатной температуре (при 144, 198, 397, 518 и 640 cm^{-1}) [138].

ИК спектроскопия широко используется для исследования поверхностных гидроксильных групп катализаторов. На ИК спектрах всех образцов TiO_2 присутствуют широкая полоса поглощения в интервале 2600 – 3700 cm^{-1} и пик с максимумом 1630 cm^{-1} (рисунок 3.9б), которые связаны с

наличием химически и физически адсорбированных на поверхности оксида молекул воды, соответственно. Широкий пик можно разложить на два компонента (рисунок 3.9в), один из которых с максимумом около 3400 см^{-1} (пик 1), а второй с максимумом 3200 см^{-1} (пик 2). Пик 1 обычно связывают со «слабыми» активными состояниями на поверхности, которые принимают участие в образовании водородных связей $((H_2O)_n)$. Пик 2 соответствует формированию комплексов $H_2O \cdots HO - Ti$ и $HON \cdots O(H) - Ti$, прочно связанных с поверхностью титана [140].

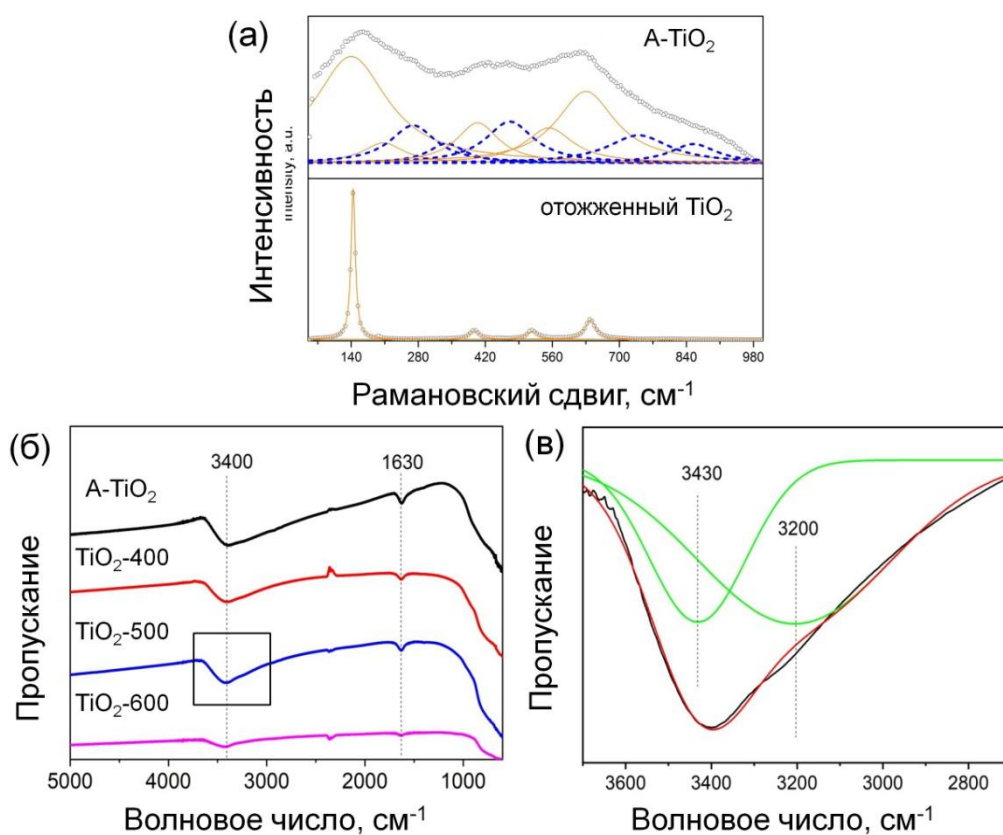


Рисунок 3.9 – КР (а) и ИК (б) спектры диоксида титана, полученного при средних плотностях тока $1,0;0,2\text{ А/см}^2$ в 2М NaCl и отожженного при температурах 400, 500 и 600 °С; разложение на компоненты полосы ИК спектра образца $\text{TiO}_2\text{-500}$ в интервале $2700 - 3700\text{ см}^{-1}$ (в)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) была использована для исследования валентных состояний элементов и поверхностных дефектов. РФЭ спектры $\text{Ti } 2p$, показанные на рисунке 3.10а, имеют два характеристических дублета $\text{Ti } 2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ при энергиях связи

458,1 эВ и 463,8 эВ, соответственно. Разложение пика Ti 2p на компоненты дает пики 458,1 эВ и 463,8 эВ, соответствующие степени окисления титана 4+, и пики 456,9 эВ и 462,2 эВ, соответствующие степени окисления титана 3+ [141]. Стоит отметить, что в зависимости от условий синтеза черного или темно-синего диоксида титана, присутствие Ti³⁺ ионов детектировали не во всех случаях. К примеру, на РФЭ спектрах диоксида титана, полученного электрохимическим восстановлением [142] и окислением TiH₂ [143], присутствовали пики, соответствующие Ti³⁺. Однако, после отжига в атмосфере воздуха появляется пик около 459,4 эВ, который может соответствовать образованию TiO фракции в отожженных образцах [144]. Спектр высокого разрешения O1s (рисунок 3.10б) состоит из двух составляющих: решеточный кислород (Ti-O) при 529,4 эВ и кислород в составе групп OH или воды при 531,3 эВ [145]. При этом, соотношение кислорода, входящего в состав гидроксильных групп к решеточному кислороду увеличивается в интервале 32,2 – 52,7% при увеличении температуры отжига. Похожая зависимость также наблюдалась в работе [146].

Фотолюминесцентная спектроскопия часто служит для оценки эффективности переноса и разделения носителей заряда в полупроводниковой частице. При облучении УФ светом, диоксид титана генерирует широкий пик ФЛ в видимой области, интенсивность которого зависит от скорости рекомбинации фотогенерированных электрон-дырочных пар (рисунок 3.11а)[147]. Как следует из рисунка, фотолюминесцентная эмиссия не наблюдалась для синтезированного аморфного диоксида титана. К тому же, ФЛ образца, отожженного при температуре 400°C значительно подавлена по сравнению с образцами, отожженными при более высоких температурах. Это явление было также описано в литературе для синего или черного аморфного диоксида титана [148-150]. Подавление эмиссии ФЛ может быть связано с низкой степенью кристалличности материала и его

дефектной структурой, что вызывает рост безызлучательной рекомбинации фотогенерированных зарядов [150]. Образцы, отожженные при температуре 500°C и 600°C показали более интенсивную фотолюминесценцию в зеленой области спектра с максимумом около 515 нм. Однако, более высокая интенсивность ФЛ может свидетельствовать о более низкой эффективности разделения e^-/h^+ .

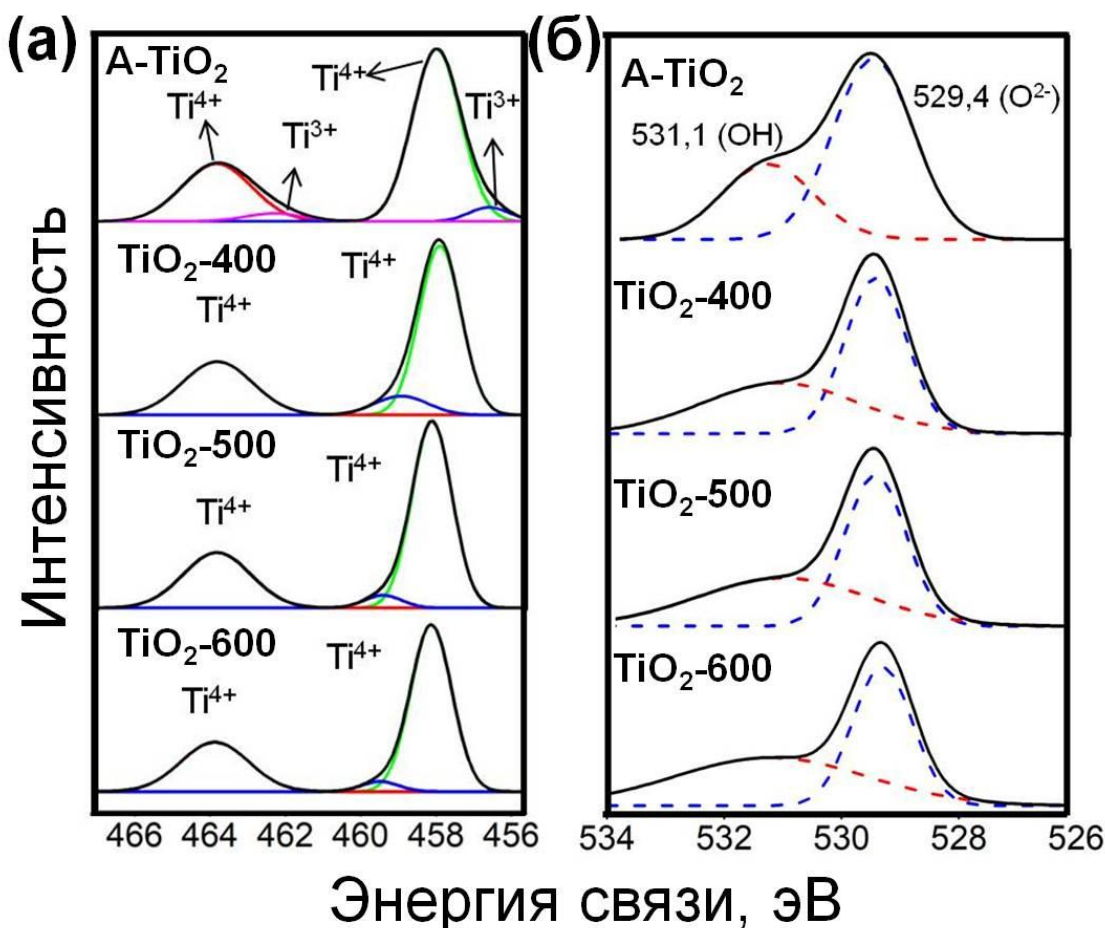


Рисунок 3.10 – Ti 2p (a) и O1s (б) РФЭ-спектры свежеполученного и отожженного при различных температурах диоксида титана

Для лучшего охарактеризования оптических свойств синтезированных образцов была использована спектроскопия диффузного отражения (СДО). Спектры диффузного отражения, записанные для четырех образцов диоксида титана, представлены на рисунке 3.11б. На спектрах отчетливо видно присутствие поглощения от УФ до видимой области спектра для синтезированного низкокristаллического диоксида титана. Это может быть

связано с наличием структурных дефектов Ti^{3+} . При этом образцы TiO_2 -400 и TiO_2 -500 характеризуются более интенсивным поглощением в УФ области. Данные спектроскопии отражения в комбинации с модифицированной функцией Кубелки-Мунка были использованы для определения ширины запрещенной зоны для полупроводника с непрямым переходом (E_g). Значения E_g были определены путем экстраполяции касательной к кривой $[F(R)hv]^{1/2}$ до пересечения с осью hv [151] и составили 3,12; 3,20; 3,16 и 3,16 для образцов A- TiO_2 , TiO_2 -400, TiO_2 -500, TiO_2 -600 (вставка в рисунок 3.11б). Полученные результаты согласуются с литературными данными для самодопированного и чистого TiO_2 [152].

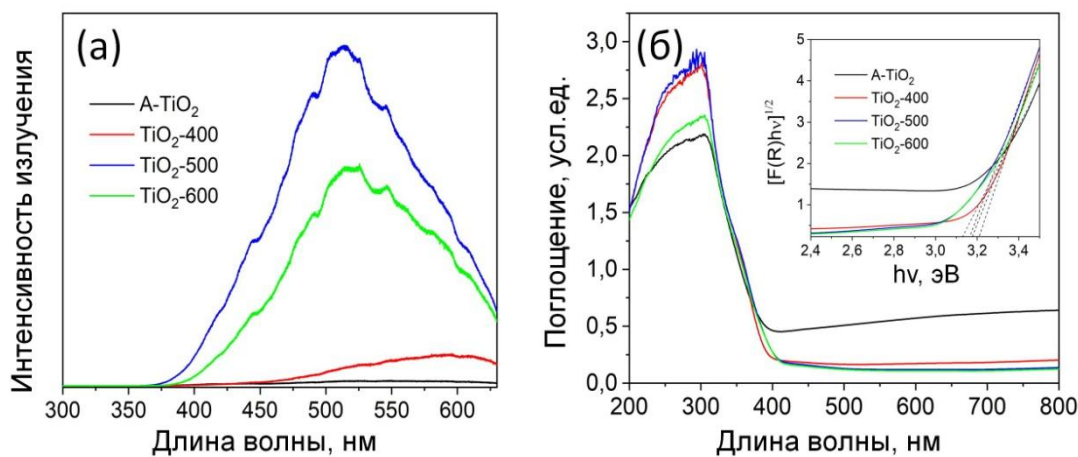


Рисунок 3.11 – Фотолюминесцентные спектры (а); спектры диффузного отражения (б) с графическим определением ширины запрещенной зоны (вставка) свежеполученного и отожженного при различных температурах диоксида титана

3.3 Фотокаталитические свойства диоксида титана

3.3.1 Фотокаталитическое окисление органических красителей

Наночастицы диоксида титана, полученного под действием переменного импульсного тока со средней плотностью $1,0; 0,2 \text{ A/cm}^2$ в растворе хлорида натрия и отожженного при различных температурах (400°C , 500°C , 600°C), были исследованы в реакции окисления водных растворов органических красителей (метиленового синего и родамина Б).

Кривые фотодегradации РБ и МС и соответствующие линеаризованные кинетические кривые показаны на рисунке 3.12 а,б и 3.12 в,г, соответственно. Константы скорости реакции, рассчитанные для каждого случая, приведены в таблице 3.3.

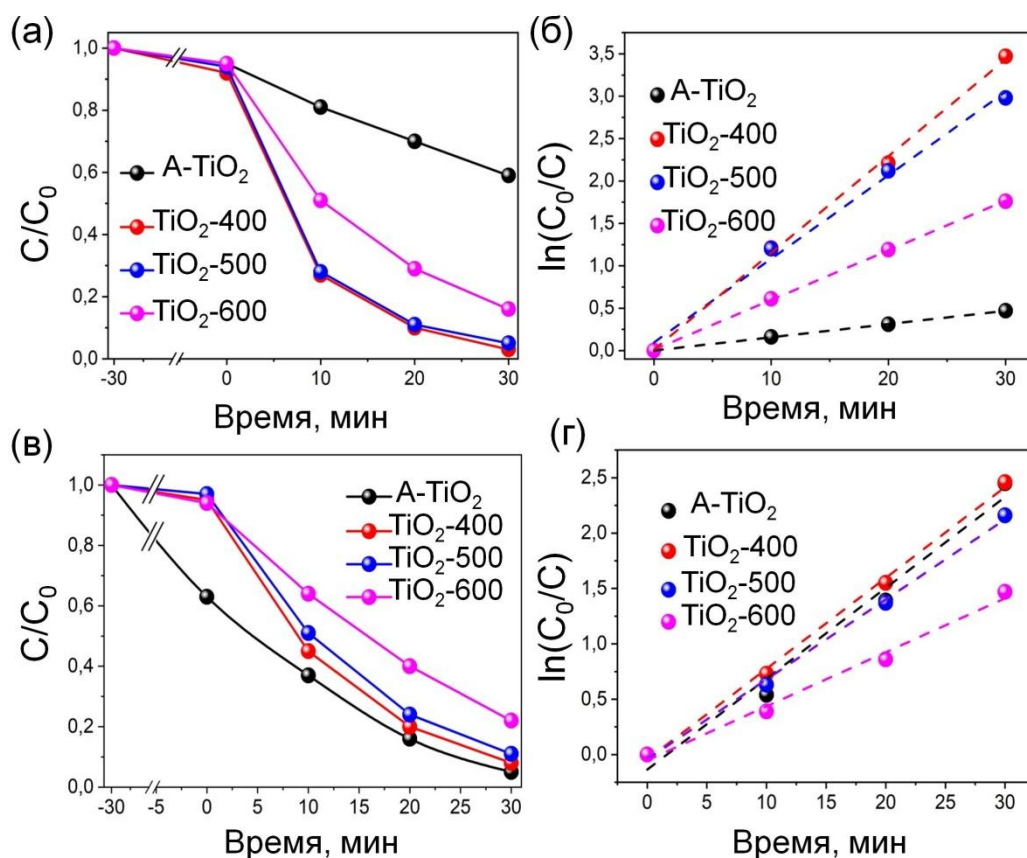


Рисунок 3.12 – Фотокаталитическая активность диоксида титана в реакции окисления красителей РБ (а,б) и МС (в,г)

Видно, что фотокаталитическая активность TiO₂ в реакции фотодегradации родамина Б (РБ) увеличивается в следующем порядке: A-TiO₂ < TiO₂-600 < TiO₂-500 < TiO₂-400.

Ранее сообщалось, что температура отжига влияет на фотокаталитическую активность диоксида титана [153]. Максимальное значение константы скорости фотодегradации РБ было получено для TiO₂, термообработанного при 400°C, что свидетельствует об оптимальном соотношении кристалличности и значения удельной площади поверхности

исследуемого образца. При увеличении температуры отжига, фотоактивность TiO_2 уменьшалась в связи с увеличением удельной площади поверхности оксида. Полученные данные согласуются с результатами исследования фотоактивности диоксида титана, синтезированного гидротермальным методом и отожженного при температурах в интервале 200 – 600 °С, при этом оптимальная температура отжига составила 400°С [153]. Ранее в [135] было показано, что наилучшую фотокаталитическую активность показали образцы, отожженные при температуре 500°С и 600°С, и характеризующиеся хорошей кристалличностью, состоящие из чистого анатаза или содержащего 4% рутила. Интересно, что неотожженный диоксид титана проявил улучшенные адсорбционные свойства по отношению к МС по сравнению с РБ.

Таблица 3.3 – Константы скорости окисления МС и РБ в присутствии диоксида титана

Образец	Константа скорости ($\cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$)	
	МС	РБ
А- TiO_2	82	15,6
TiO_2 -400	82	114,1
TiO_2 -500	72	98,6
TiO_2 -600	48	58,6

Преимущественную адсорбцию молекул МС на неотожженном диоксиде титана можно объяснить электростатическим взаимодействием между молекулами красителя катионной природы и поверхностью синтезированного диоксида титана, вероятно, заряженного отрицательно благодаря поверхностным гидроксильным группам. Родамин Б, для которого $\text{pK}_a=3,7$, в условиях эксперимента находится в форме цвиттер-иона, практически не адсорбируется на поверхности свежеполученного TiO_2 . Преимущественная адсорбция МС из смеси МС и РБ также наблюдалась в работе для диоксида титана, обогащенного гидроксильными группами [154].

3.3.2 Фотокаталитическое селективное окисление 5-гидроксиметилфурфура

В последнее время фотокаталитические процессы находят применение не только для деструктивного неселективного разложения органических соединений, но и для их селективного окисления до ценных продуктов. Фотокаталитические свойства образца диоксида титана, полученного при средних плотностях тока $1,0:0,2 \text{ А/см}^2$ и отожженного при температуре 500°С , были исследованы в реакции окисления 5-гидроксиметилфурфура (ГМФ) под действием УФ света. Установлено, что в темноте и в отсутствие фотокатализатора не образуются продукты окисления ГМФ, что свидетельствует о протекании фотокаталитической реакции только в присутствии света и частиц диоксида титана. Основным продуктом фотоокисления ГМФ является 2,5-диформилфуран (ДФФ), что согласуется с литературными данными [155]. Видно, что ГМФ практически полностью окисляется в течение 360 минут под действием УФ света с интенсивностью 3 мВт/см^2 (черная кривая на рисунке 3.13а). При этом максимальная селективность составила 10%. К тому же, необходимо учитывать фотолиз ГМФ (зеленая кривая на рисунке 3.13а). Однако следует отметить, что вклад фотолиза в присутствии фотокатализатора менее значителен из-за экранирующего эффекта суспендированного порошка.

Для увеличения селективности частичного окисления ГМФ, в систему были добавлены метанол и карбонат натрия (Na_2CO_3) для выведения из реакции фотогенерированных дырок h^+ и гидроксильных радикалов $\text{OH}\cdot$. Видно, что в присутствии метанола повышение селективности по ДФФ сопровождается уменьшением конверсии ГМФ (рисунок 3.13б). При этом добавление Na_2CO_3 оказывает незначительное влияние на селективность ДФФ. По-видимому, в фотокаталитической системе, содержащей метанол, молекулы спирта играют роль донора электронов, тем самым предотвращают глубокую минерализацию ГМФ в результате реакции с h^+ .

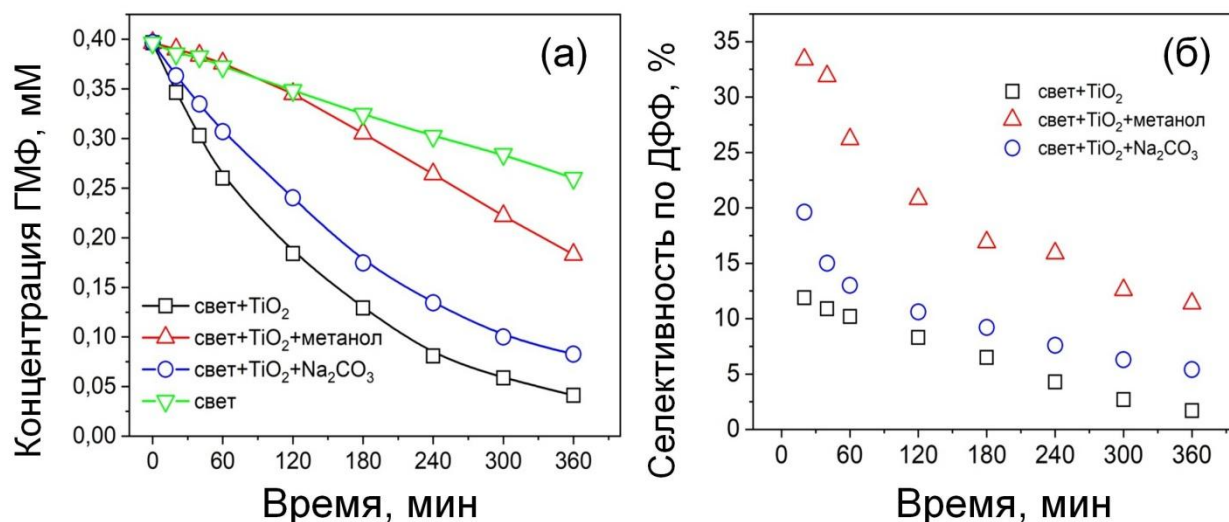


Рисунок 3.13 – Влияние типа «скавенджера» на фотоокисление ГМФ (а) и селективность по ДФФ (б). Экспериментальные условия: интенсивность УФ облучения $3,0 \text{ мВ/см}^2$, концентрация фотокатализатора 1 г/л, концентрация ГМФ 0,4 мМ, продувка O_2 (3 мл/мин)

Похожую зависимость наблюдали для низкокristаллического TiO_2 в работе [30]. Со временем селективность по ДФФ уменьшается, что связано с его последующим окислением.

Также было исследовано влияние интенсивности УФ света на селективность по ДФФ. Увеличение интенсивности света ведет к увеличению общей эффективности процесса деградации ГМФ (рисунок 3.14а), но уменьшению селективности по ДФФ (рисунок 3.14б), что, вероятно, связано с большим вкладом процессов фотолиза при более высоких интенсивностях [156]. Значения селективности по ДФФ (до 33%), полученные для TiO_2 , синтезированного под действием переменного импульсного тока, выше, чем для коммерческого образца и образцов, описанных в литературе [30, 157]. Стоит отметить, что коммерчески доступный диоксид титана TiO_2 Evonik P25 оказался более активным в реакции фотодegradации ГМФ, но ДФФ был обнаружен лишь в следовых количествах, что свидетельствует о низкой селективности коммерческого фотокатализатора.

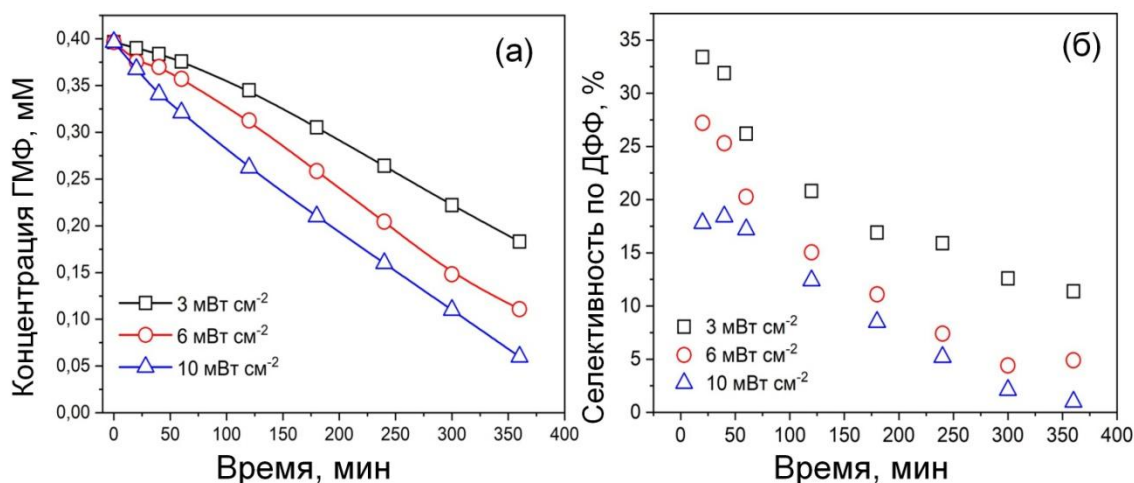


Рисунок 3.14 – Фотокаталитическое окисление ГМФ (а) и селективность по ДФФ (б) в зависимости от интенсивности излучения в присутствии диоксида титана и метанола. Экспериментальные условия: концентрация фотокатализатора 1 г/л, концентрация ГМФ 0,4 мМ, концентрация метанола 50 мМ, продувка O₂ (3 мл/мин)

Возможность повторного использования синтезированного TiO₂ была исследована при его циклировании в реакции фотоокисления ГМФ. Обнаружено, что селективность по ДФФ не падает, а в третьем цикле даже незначительно возрастает (рисунок 3.15а). Это вероятно связано с уменьшением кристалличности TiO₂ в процессе циклирования, что подтверждается данными дифрактограммы TiO₂ после реакции (рисунок 3.15б).

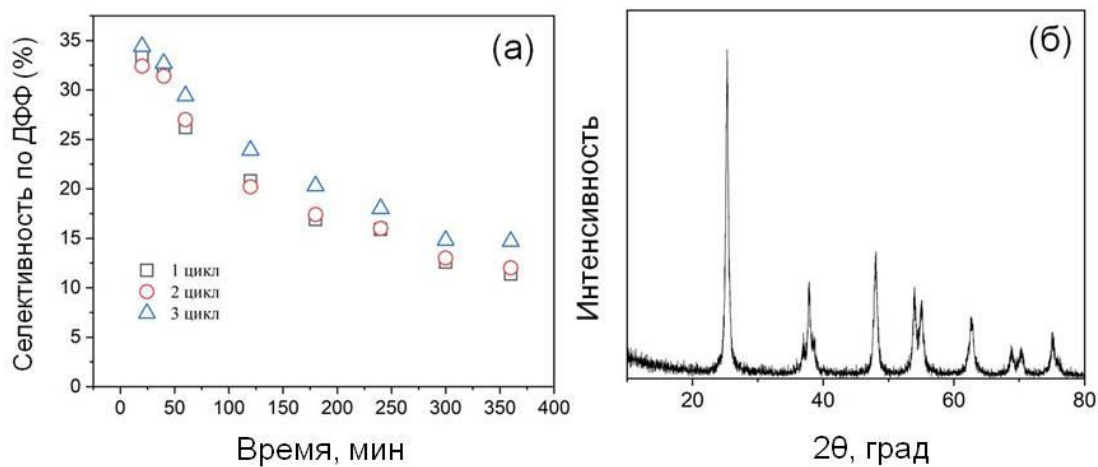


Рисунок 3.15 – Селективность по ДФФ в процессе циклирования (а) и дифрактограмма образца диоксида титана после 3 цикла (б)

3.4 Заключение по главе 3

Исследовано влияние катионного (Na^+ , K^+) и анионного (OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) состава электролита на окисление титана в условиях НЭ. Показано, что:

- в растворах 1М Na_2SO_4 , 1М NaF , 2М NaOH титан не окисляется не при каких соотношениях импульсов тока;
- при повышении концентрации NaOH до 4 – 6 М титан окисляется под действием ПИТ тока со скоростью $80 \pm 1 \text{ мг/см}^2 \text{ ч}$;
- активное окисление титана при наложении асимметричного ПИТ и анодного ИТ наблюдалось в растворах хлоридов щелочных металлов (NaCl , KCl);
- при одинаковой концентрации скорость окисления титана в растворе KCl ~на 30 % ниже, чем в растворе NaCl .

С увеличением асимметрии тока (уменьшением плотности катодного импульса) скорость окисления титана в 2М NaCl увеличивается и достигает максимального значения $225 \pm 5 \text{ мг/см}^2 \text{ ч}$ при наложении анодного импульсного тока (средняя плотность тока $j_a 1 \text{ А/см}^2$).

На основании анализа состава и морфологии продуктов окисления титана, потенциалов, устанавливающихся в различные периоды синтеза, и литературных данных предложен механизм окисления титана в условиях НЭ в зависимости от характера используемого тока.

Показано, что использование асимметричного ПИТ (соотношение средних плотностей тока $j_a:j_k 1,0:0,2 \text{ А/см}^2$) способствует увеличению кристалличности образующихся оксидов, формированию дефектных состояний титана Ti^{3+} и кислородных вакансий.

Исследовано влияние условий постобработки продуктов окисления титана в условиях НЭ. Показано, что вне зависимости от температуры обработки вплоть до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется чистый TiO_2 кристаллической модификации анатаз, которая характеризуется повышенной

фотоактивностью по сравнению с другими кристаллическими модификациями; рост температуры обработки способствует росту размера частиц от 10 до 19 нм при 400 и 600 °С соответственно.

Исследована фотокаталитическая активность (УФ излучение) по отношению к трудноокисляемым органическим соединениям TiO_2 , полученного под действием ПИТ при соотношении средних плотностей тока $j_a:j_k$ 1,0:0,2 А/см²; установлены факторы, определяющие фотоактивность материалов, и кинетические параметры процессов. Показано, что:

- в реакции фотодеградации красителя метиленового синего А- TiO_2 без дополнительной термообработки проявляет более высокую адсорбционную и фотокаталитическую активность по сравнению с термообработанными продуктами;
- в реакции фотодеградации красителя родамина Б максимальную фотоактивность имеет TiO_2 -400, термообработанный при температуре 400°С; с ростом температуры термообработки фотоактивность материалов снижается.
- в процессах окисления 5-гидроксиметилфурфурола до 2,5-диформилфурана TiO_2 -500, термообработанный при температуре 500°С, обладает селективностью, превышающую аналогичные параметры для коммерческого и описанных в литературе фотоактивных образцов TiO_2 ; доказана возможность его многократного использования без снижения каталитической активности.

4 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА

Оксид цинка является дешевым, экологически безопасным перспективным материалом для различных фотохимических приложений. В данной главе исследованы перспективы синтеза оксида цинка в условиях нестационарного электролиза, а также изучены физико-химические и фотокаталитические свойства полученных материалов. Основные положения, изложенные в главе 4, опубликованы соискателем в соавторстве в работах, в том числе получен патент на изобретение [158-160].

4.1 Электрохимическое поведение цинка в условиях нестационарного электролиза

На рисунке 4.1 представлены ЦВА цинкового электрода в растворе 2М NaCl. На анодном ходе при потенциале -1,05 В начинается окисление цинка, на катодном ходе кривой наблюдается небольшой пик восстановления гидроксида цинка при потенциале -1,15 В. Выделение водорода со значительным перенапряжением начинается при более катодных потенциалах $E < -1,5$ В.

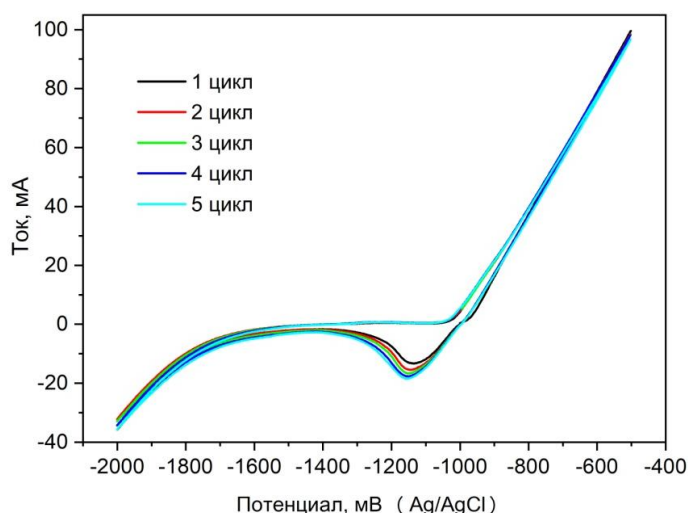


Рисунок 4.1 – ЦВА Zn электрода в растворе 2М NaCl при скорости развертки потенциала 50 мВ/с

Важнейшими технологическими параметрами, определяющими скорость образования оксидов цинка, их свойства и состав в условиях нестационарного электролиза, являются характер тока (плотность и асимметрия тока), а также природа и концентрация электролита.

Установлено, что с увеличением асимметрии импульсов, т.е. уменьшением катодной составляющей тока, скорость окисления цинка возрастает (рисунок 4.2 а). При этом при одном и том же соотношении величины анодных и катодных импульсов 2:1 с увеличением плотности тока скорость окисления цинка также растет (рисунок 4.2 б).

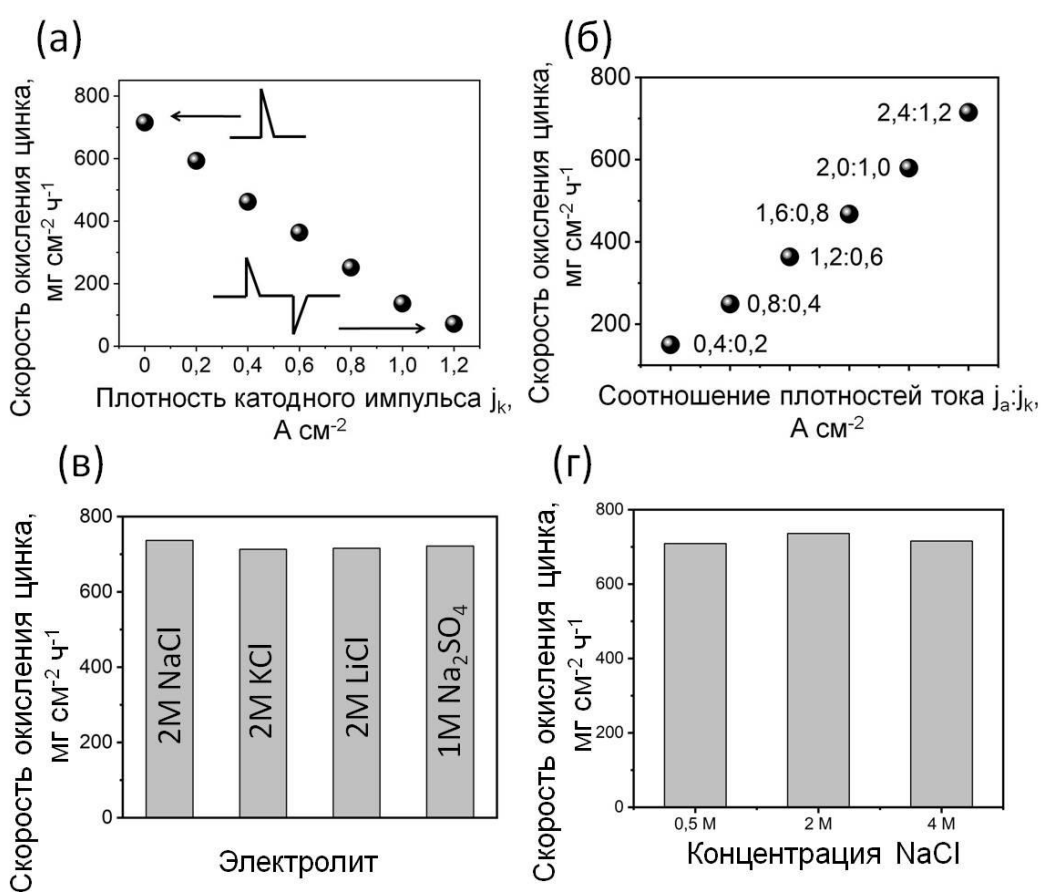


Рисунок 4.2 – Влияние плотности катодного импульса j_k при плотности анодного импульса j_a 1,2 А/см² (а) и плотности анодного и катодного импульсов при соотношении 2:1 (б) на скорость окисления цинка в растворе 2М NaCl; влияние природы электролита (в) и концентрации NaCl на скорость окисления цинка при средних плотностях ПИТ $j_a:j_k$ 2,4:1,2 А/см²

В растворах хлоридов (NaCl, KCl, LiCl, BaCl₂) и Na₂SO₄ цинк окисляется практически с одинаковой скоростью 700-740 мг/см² ч (рисунок 4.2 в). Однако в растворе 1М NaF окисление цинка происходит лишь в первые минуты синтеза с образованием небольшого количества дисперсного порошка, а затем, вероятно, происходит пассивация электрода. Концентрация NaCl в интервале 0,5 – 4,0 М практически не влияет на скорость окисления цинка (рисунок 4.2 г).

Профиль изменения потенциала электродов во время синтеза (рисунок 4.3) показал, что в периоды анодных импульсов достигаются высокие положительные значения потенциалов.

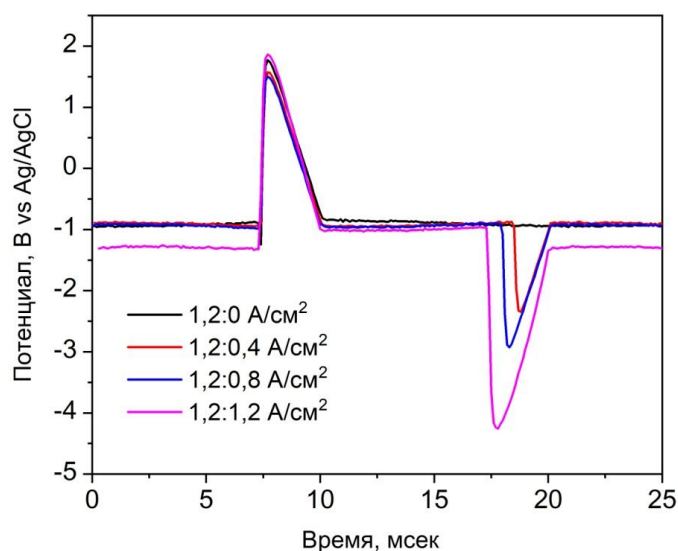
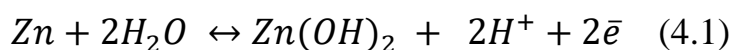


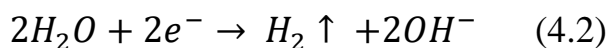
Рисунок 4.3 – Профиль потенциалов, устанавливающихся на электродах во время синтеза в 2М NaCl, при различном характере тока

По-видимому, основным процессом, протекающим, в этот период, является интенсивное окисление цинка по реакции (4.1).



В катодный импульс возможно частичное восстановление поверхностных (еще не успевших отделиться) оксидов/гидроксидов цинка, но основной процесс – выделение водорода, сопровождающийся повышением рН. Высокие значения потенциалов в катодный импульс (до -4

В) безусловно связаны с высоким газонаполнением приэлектродной области электролита и, как следствие, высоким омическим сопротивлением.

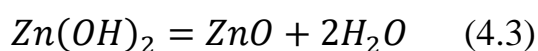


В паузах после анодного и катодного импульсов потенциал электрода лежит в узкой области $-0,95 \div -0,85$ В вне зависимости от плотности тока, его асимметрии (за исключением симметричного тока) и даже от состава электролита (рисунок 4.3, 4.4а, таблица 4.1).

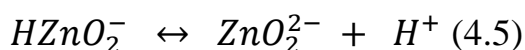
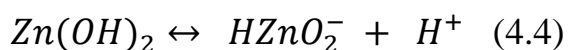
Таблица 4.1 – Потенциалы пауз после импульса цинкового электрода в зависимости от характера тока и природы электролита

Соотношение плотностей тока $j_a:j_k$, A/cm^2	Электролит	Потенциалы пауз после импульса, В	
		положительного	отрицательного
0,2:0	2M NaCl	-0,88	-
0,6:0	2M NaCl	-0,88	-
1,0:0	2M NaCl	-0,85	-
1,2:0	2M NaCl	-0,87	-
1,2:0,4	2M NaCl	-0,89	-0,87
1,2:0,8	2M NaCl	-0,89	-0,92
1,2:1,2	2M NaCl	-0,94	-1,3
2,4:1,2	2M NaCl	-0,90	-1,02
2,4:1,2	2M KCl	-0,92	-1,00
2,4:1,2	2M LiCl	-0,93	-1,00
2,4:1,2	1M Na ₂ SO ₄	-0,95	-1,03

В соответствии с зависимостью потенциала цинкового электрода от pH среды (рис.4.4 б) эта область потенциалов соответствует процессу окисления цинка по реакции (4.1) с образованием гидроксида цинка, который потом может разлагаться с образованием ZnO (реакция 4.3).



При более высоком значении pH возможно протекание реакций (4.4) и (4.5)



Кроме того, в щелочных растворах образуются тетраэдрические гидроксикомплексы $Zn(OH)_4^{2-}$ [100], а в хлоридсодержащих растворах возможно образование гидроксохлорида цинка [161].

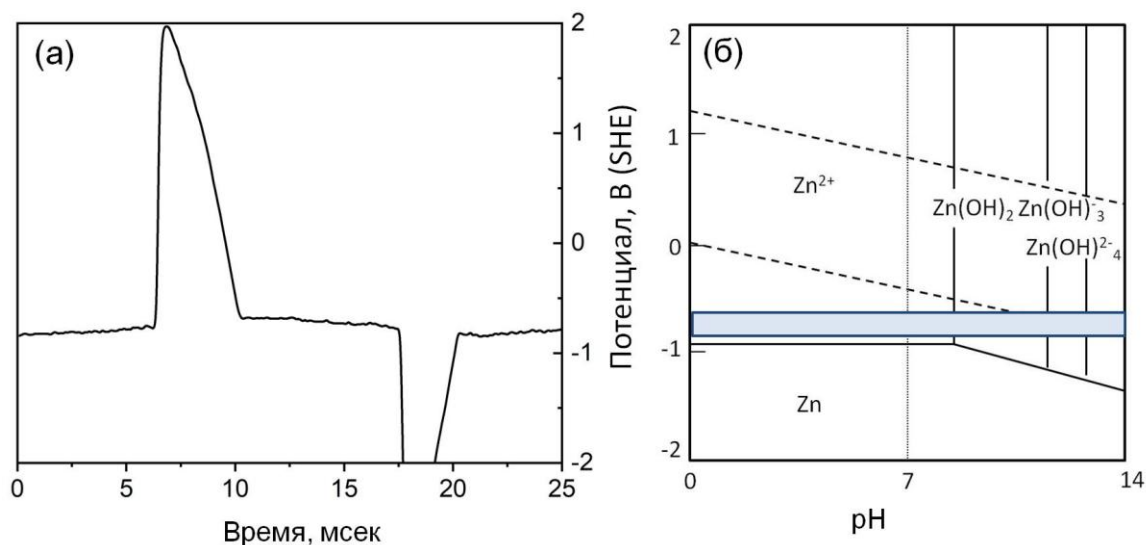


Рисунок 4.4 – Профиль потенциалов, устанавливающихся на Zn электроде в 2М NaCl (а) и диаграмма E-pH для системы Zn-H₂O [162] (б)

4.2 Физико-химические свойства продуктов

Было исследовано влияние плотности тока и режима конвекции на фазовый состав продуктов окисления цинка. Установлено, что при средних плотностях тока $j_{a:j_k}$ 1,2:0,2 A/cm², 1,2:0,4 и 1,2:0,6 A/cm² без перемешивания продукт окисления цинка состоит из двух фаз: оксида цинка ZnO и гидроксохлорида цинка $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (симонколеита) (рисунок 4.5а). Однако при таких же средних плотностях ПИТ при перемешивании образуются чистые оксиды цинка без примесей (рисунок 4.5б). Таким образом, влияние перемешивания на фазовый состав образующихся порошков заключается в эффективном подводе гидроксид ионов в анодное пространство и предотвращении локального увеличения или уменьшения pH.

Прокаливание образца, состоящего из оксида цинка и гидроксохлорида цинка, полученного при средней плотности $j_a:j_k$ 1,2:0,2 А/см² при температуре 400 °С в течение 3 часов приводит к исчезновению фазы симонколеита, о чем свидетельствует отсутствие соответствующих пиков на дифрактограмме после прокаливания (рисунок 4.5а). Авторами [163] было показано, что кристаллы чистого оксида цинка могут быть получены с использованием $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ в качестве прекурсора.

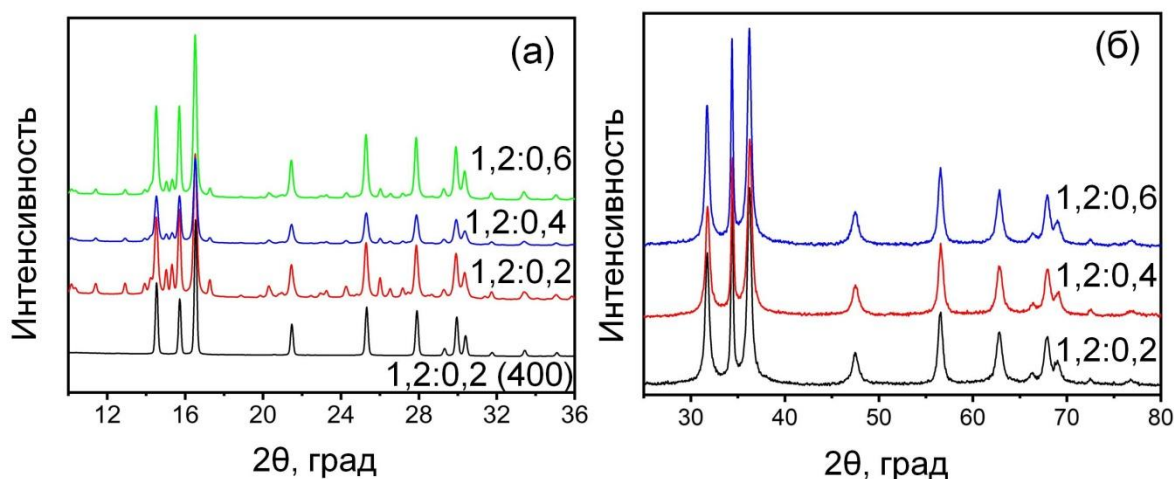


Рисунок 4.5 – Дифрактограммы образцов, полученных при окислении цинка переменным импульсным током различной плотности в растворе 2М NaCl без перемешивания и отожженного при температуре 400°С ($j_a:j_k$ 1,2:0,2 А/см²) (а) и при перемешивании (б)

На ПЭМ фотографиях образцов, полученных в режиме естественной конвекции электролита под действием ПИТ со средними плотностями $j_a:j_k$ 1,2:0,2 А/см² (рисунок 4.6 а,б) видны наночастицы ZnO с размером около 10 – 50 нм и листы гидроксохлорида цинка с размером около 0,5 мкм. Так, в работе [164] наблюдалось образование $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ как коррозионного продукта, полученного путем анодной поляризации цинка в Cl-содержащем растворе. После прокаливания (рисунок 4.6 в,г) при температуре 400 °С происходит разложение гидроксохлорида цинка, при этом частицы оксида цинка укрупняются до размеров около 100 – 200 нм в результате спекания.

На ДСК-кривой образца, содержащего фазы оксида цинка и гидроксохлорида цинка (рисунок 4.7) видны два эндотермических пика при температурах около 100°C, связанные с потерей физически адсорбированной воды.

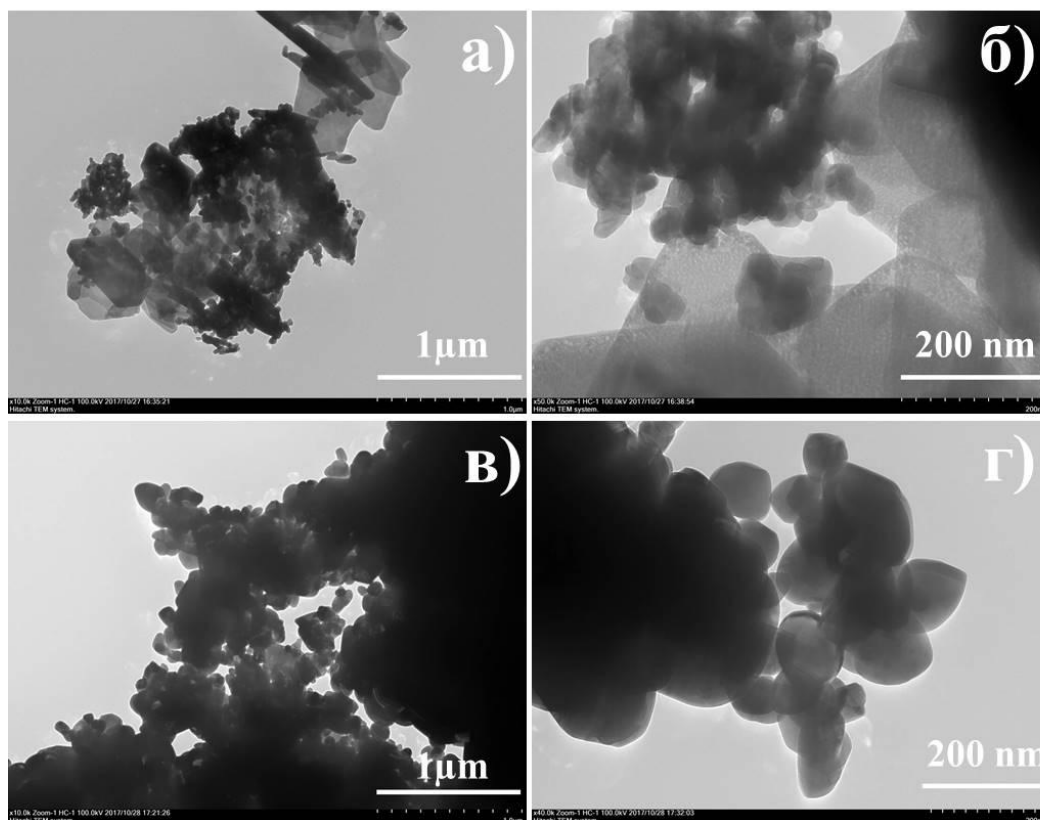


Рисунок 4.6 – ПЭМ-фотографии продукта окисления цинка, полученного под действием ПИТ со средними плотностями $j_a:j_k$ 1,2:0,2 А/см² в растворе 2М NaCl (а,б) и прокаленного при температуре 400°C (в,г)

Эндотермический пик при 176°C соответствует потере химически связанной воды. Потеря массы в интервале температур 220 – 523°C связана с выделением HCl в процессе термического разложения гидроксохлорида цинка. Полученные данные хорошо согласуются с механизмом разложения гидроксохлорида цинка [165], в котором эндотермические пики при температурах 180°C и 202°C связаны с потерей воды, а дальнейшая потеря массы образца в интервале температур 220 – 432°C свидетельствует о выделении HCl.

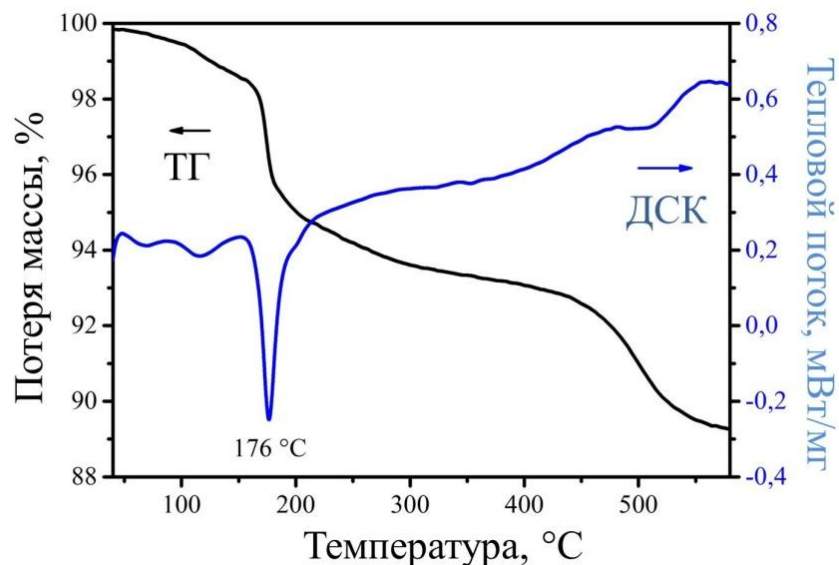


Рисунок 4.7 – Кривые ТГ и ДСК продукта окисления цинка под действием переменного импульсного тока средней плотности $j_a:j_k$ 1,2:0,2 А/см² в растворе 2М NaCl

На основании данных РФА были посчитаны размеры частиц и параметры элементарной ячейки продуктов окисления цинка, полученных при средних плотностях тока $j_a:j_k$ 1,2:0,2 А/см²; 1,2:0,4 А/см² и 1,2:0,6 А/см² при перешивании в 2М NaCl и 2М KCl (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Размер частиц и параметры элементарной ячейки частиц оксида цинка, полученных при разных плотностях тока в 2М NaCl и 2М KCl

Соотношение средних плотностей тока $j_a:j_k$, А/см ²	$D_{ср}$, нм	D_{100} , нм	D_{002} , нм	D_{002}/ D_{100}	Параметр элементарной ячейки	
					a , Å	c , Å
2М NaCl						
1,2:0,2	13,8	11,43	28,12	2,460	3,2555	5,2165
1,2:0,4	13,4	11,05	27,37	2,477	3,2550	5,2172
1,2:0,6	14,3	11,94	30,35	2,542	3,2537	5,2143
2М KCl						
1,2:0,2	16,3	14,98	30,32	2,024	3,2539	5,2157
1,2:0,4	16,6	15,28	31,25	2,045	3,2549	5,2177
1,2:0,6	16,8	15,37	31,58	2,055	3,2547	5,2170

Видно, что частицы оксида цинка ориентированы вдоль оси c , при этом по данным РФА степень их анизотропии (D_{002}/D_{100}) незначительно растет с уменьшением асимметрии тока. Такая же тенденция наблюдается для частиц, полученных в 2М КСl. Стоит отметить, что частицы ZnO, полученные в хлориде калия, менее вытянуты, чем полученные в хлориде натрия. Данные РФА согласуются с данными ПЭМ (рисунок 4.8).

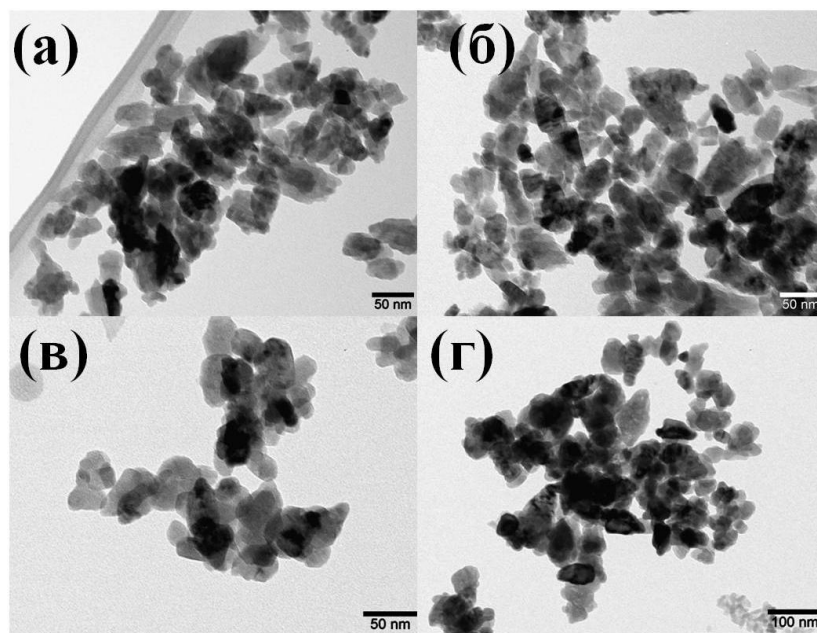


Рисунок 4.8 – ПЭМ изображения частиц ZnO, полученных при средних плотностях тока $j_a:j_k$ 1,2:0,2 A/cm² (а,в) и 1,2:0,6 A/cm² (б,г) 2М NaCl (а,б) и 2М КСl (в,г) при перемешивании

При этом при более высоких плотностях тока ($j_a:j_k$ 2,4:1,2 A/cm²) наблюдали только одну фазу ZnO даже без перемешивания, что подтверждается данными РФА и СКР (рисунок 4.9а и б). Спектры комбинационного рассеяния света образцов, полученных при $j_a:j_k$ 2,4:1,2 A/cm² в условиях естественной конвекции типичны для оксида цинка со структурой вюрцита [166, 167]. Двенадцать линий в интервале 50–1200 см⁻¹, такие как 99, 380, 414, 438, 572 и 585 см⁻¹ относят к КРС-активным модам оксида цинка первого порядка, которые состоят из двух мод E2 симметрии (при 99 и 438 см⁻¹), поперечных (при 380 и 414 см⁻¹) и продольных (при 572 и 585 см⁻¹) оптических мод A1 и E1 симметрии. Линии при 200, 285, 332,

483, 534, 653, 695, 975, 1075, 1110 и 1147 см^{-1} могут быть связаны с комбинацией мод второго порядка «молчащих» (285 см^{-1}), оптических (332 и 1075 см^{-1}), оптических и акустических (653 и 695 см^{-1}), а также различных мод, относящихся к различным обертонам ($200, 483, 534, 975, 1110$ and 1147 см^{-1}) [166]. Низкочастотные моды, наблюдаемые при $64, 78$ и 130 см^{-1} , также описывались в работе для наночастиц ZnO [168].

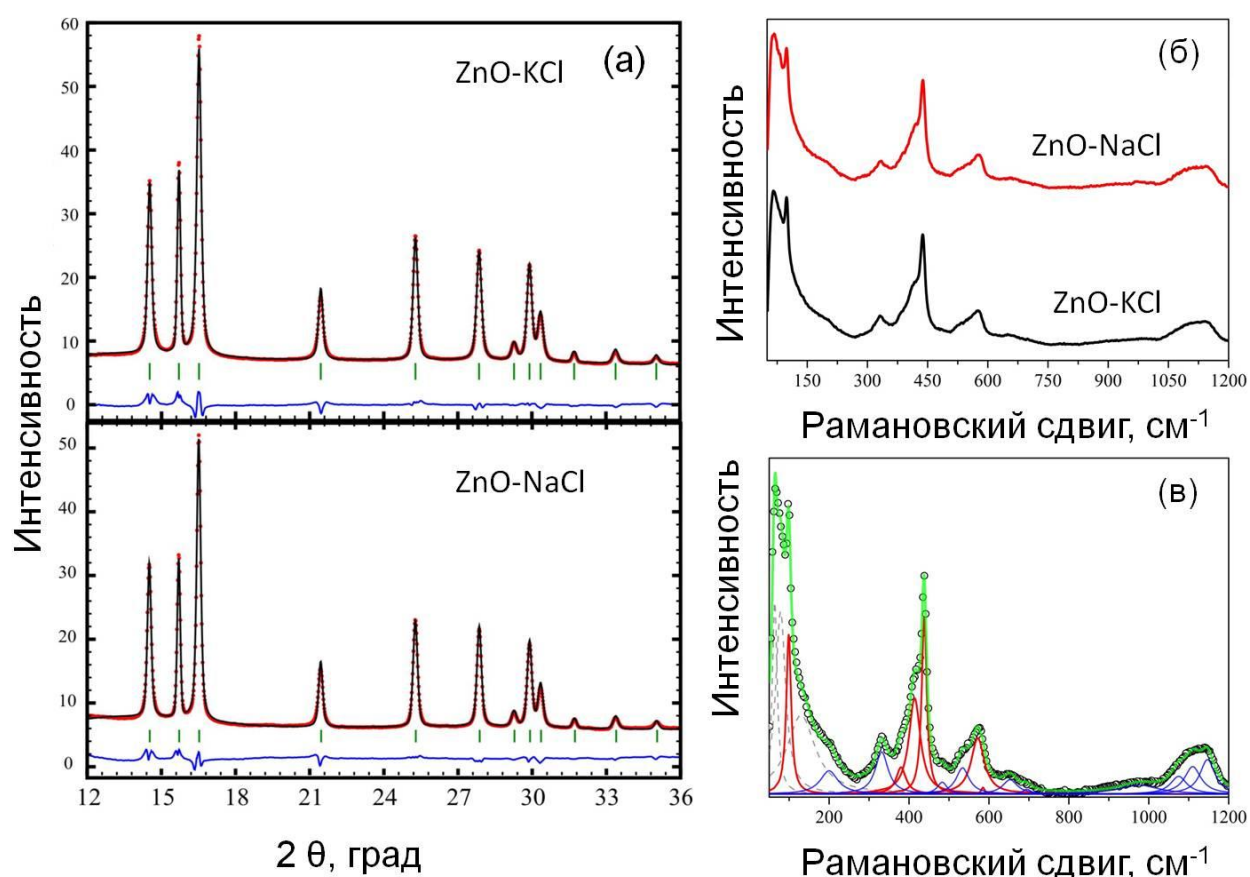


Рисунок 4.9 – Дифрактограммы (а) и спектры комбинационного рассеяния (б) образцов, полученных при окислении цинка при средних плотностях тока $2,4:1,2 \text{ А/см}^2$ в растворе 2M NaCl и 2M KCl в условиях естественной конвекции и разложение спектра КРС на компоненты (в)

Вероятно, образование чистых оксидов без примесей гидроксохлоридов и гидроксидов связано с бурным газовыделением, за счет которого осуществлялась диффузия ионов в растворе с одной стороны, и с более интенсивным образованием OH^- ионов в катодный импульс с другой. Однако стоит отметить, что в отсутствие перемешивания наблюдалась

значительная агломерация частиц, что подтверждается данными ПЭМ (рисунок 4.10). Это связано с тем, что при увеличении концентрации ионов цинка и гидроксид ионов, зародыши ZnO в пересыщенном растворе могут легко агрегироваться, образуя полидисперсные частицы, часто больших размеров [169].

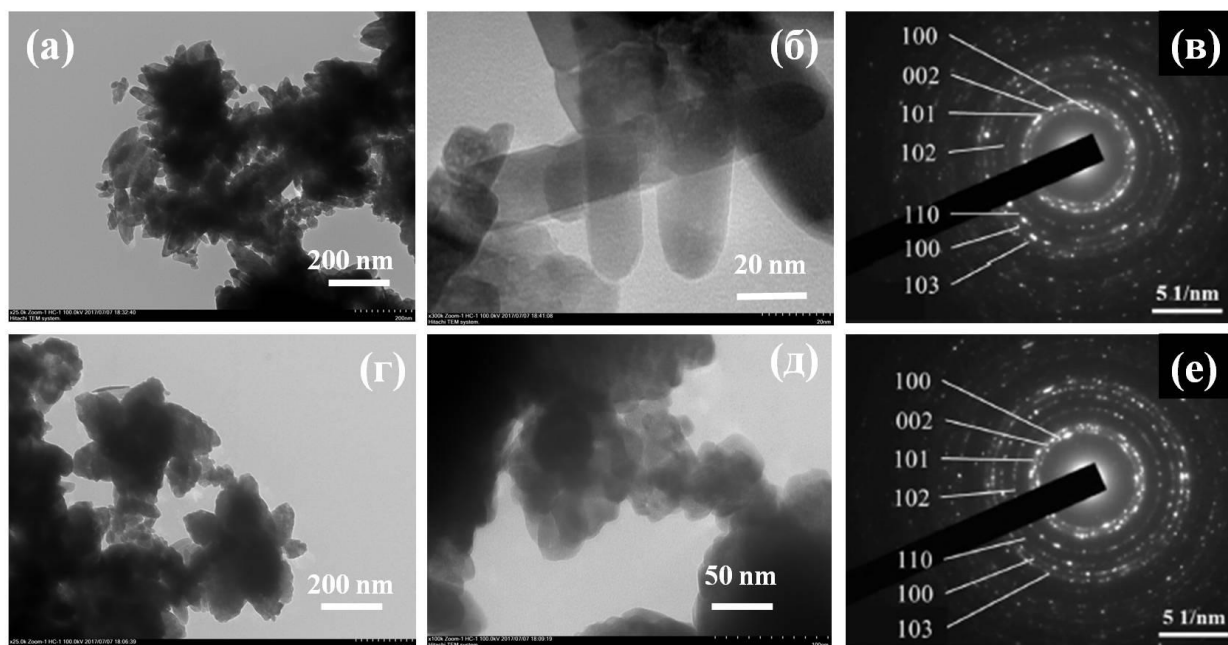


Рисунок 4.10 – ПЭМ изображения (а-б, г-д) и электронограммы (в,е) частиц оксида цинка, полученного при средней плотности тока $j_a:j_k$ 2,4:1,2 А/см² в 2М NaCl (а,б,в) и 2М KCl (г,д,е) без перемешивания

Учитывая проявившиеся различия в структуре продуктов окисления цинка, полученных в растворах хлоридов натрия и калия, было исследовано влияние электролита на формирование структуры и оптические свойства синтезированных материалов. В качестве электролитов были выбраны следующие: 2М NaCl, 2М KCl, 2М LiCl, 1М BaCl₂, 1М Na₂SO₄ и 1М NaF.

Данные РФА анализа свидетельствуют о том, что продукты, образующиеся при окислении цинка в растворах хлоридов и Na₂SO₄, представляют собой чистый кристаллический ZnO (рисунок 4.11). На основании данных РФА были рассчитаны размеры частиц и параметры элементарной ячейки.

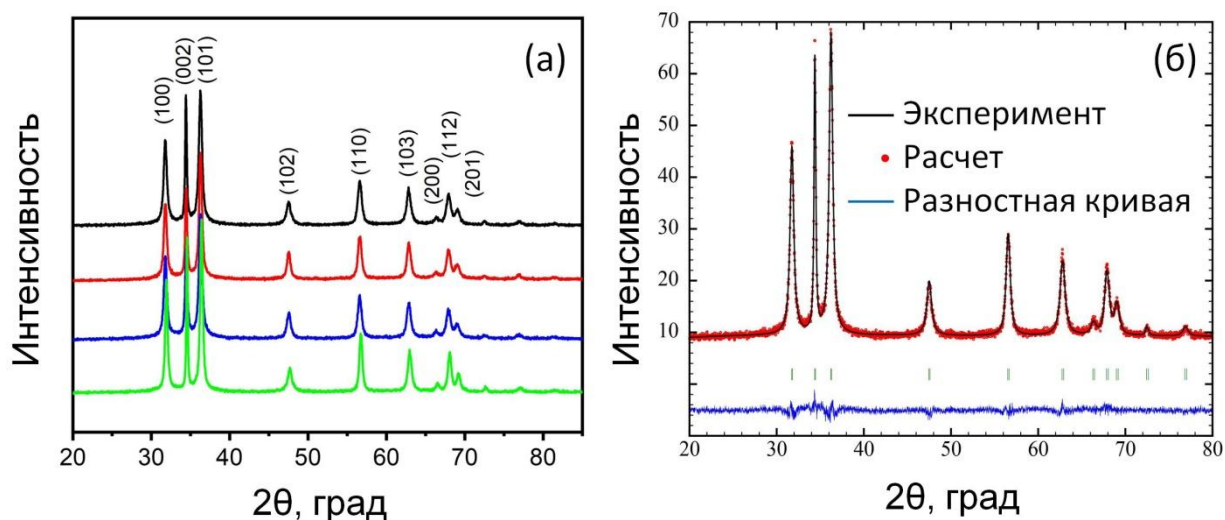


Рисунок 4.11 – Рентгенограммы продуктов окисления цинка в растворах NaCl, KCl, LiCl, BaCl₂ и Na₂SO₄ при средних плотностях ПИТ $j_a:j_k$ 2,4:1,2 А/см² (а) и пример уточнения структуры образца ZnO-NaCl методом Ритвельда (б): вертикальные линии – позиции пиков фазы P6₃/mс ($\chi^2=1.8$, $R_p=13.6, R_{wp}=14.8$)

Установлено, что все частицы вытянуты вдоль оси *c*, при этом степень анизотропии частиц увеличивается в ряду LiCl<KCl<Na₂SO₄<NaCl (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Размер частиц и параметр элементарной ячейки частиц ZnO, полученных при средней плотности тока 2,4:1,2 А/см² в разных электролитах

Электролит	$R_{\text{dehydrated}}$ (катиона)	$D_{\text{ср}}$, нм	D_{100} , нм	D_{002} , нм	$D_{002}/$ D_{100}	Параметр ячейки	
						<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
2М LiCl	0.076	15.0	13.6	21.9	1.61	3.2565	5.2160
2М NaCl	0.097	16.5	12.9	34.4	2.67	3.2541	5.2155
2М KCl	0.133	17.1	14.4	26.3	1.83	3.2555	5.2154
1М Na ₂ SO ₄	0.097	22.4	18.4	48.1	2.61	3.2539	5.2158

При окислении цинка в растворе 1М NaF образуется порошок темно серого цвета, а данные РФА свидетельствуют о том, что он состоит из фазы оксида цинка и Zn(OH)F (рисунок 4.12а). На рисунке 4.12 б,в представлены СЭМ и ПЭМ изображения продуктов окисления цинка в растворе 1М NaF. Видно, что наночастицы размером около 10 нм образуют большие агломераты.

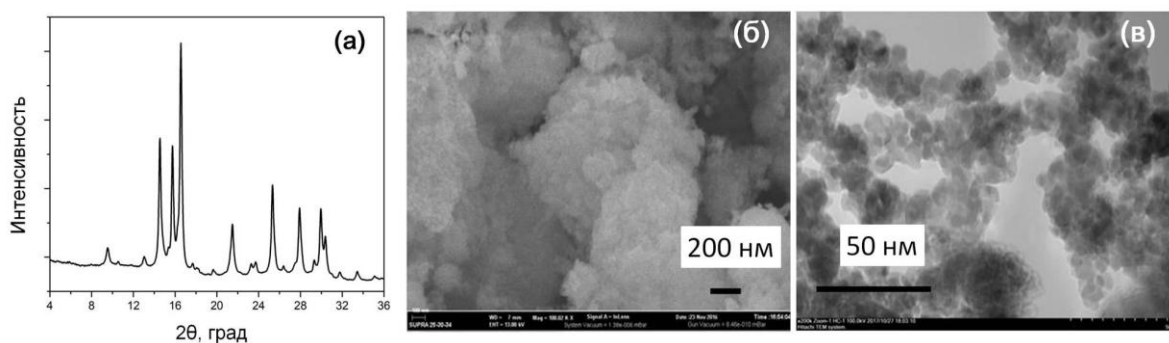


Рисунок 4.12 – Дифрактограмма (а), СЭМ (б) и ПЭМ (в) изображения продуктов окисления цинка в растворе 1М NaF при средних плотностях ПИТ $j_a:j_k$ 2,4:1,2 А/см²

Результаты ПЭМ свидетельствуют о различной морфологии и размере частиц оксидов цинка, полученных в NaCl (рисунок 4.13а), KCl (рисунок 4.13д), LiCl (рисунок 4.13и) и Na₂SO₄ (рисунок 4.13н) при средних плотностях тока $j_a:j_k$ 2,4:1,2 А/см². В растворе LiCl образуются близкие к сферическим частицы диаметром 20 - 30 нм. При использовании NaCl в качестве электролита наночастицы имеют вытянутую форму с шириной ~ 30 нм и длиной 100 нм, в то время как в KCl средняя ширина и длина ~ 20 нм и 50 нм, соответственно. Электролит Na₂SO₄ благоприятствует образованию пластинчатых частиц с длиной около 100 нм и шириной 50 нм.

Более детальное микроскопическое исследование контрастных светлых участков на ПЭМВР изображениях (рисунок 4.13 б, е, к) и темных областей на HAADF-STEM изображениях (рисунок 4.13 г, з, м), представляющих собой поры внутри частиц, синтезированных в NaCl, KCl и LiCl. На вставках в микрофотографии высокого разрешения (рис.5 в, ж, л, р) приведены Фурье-изображения отдельных частиц (отмечены белыми квадратами), которые демонстрируют дифракционную картину отдельного кристалла, что свидетельствует о том, что частицы представляют собой отдельные структуры и поры не разделяют их на индивидуальные субзерна. Стоит отметить, что размер пор составляет 2 – 6 нм в диаметре, некоторые из которых соединены между собой в каналы длиной 20 – 50 нм, а некоторые,

преимущественно сферические, изолированы. В образце $\text{ZnO-Na}_2\text{SO}_4$ поры присутствуют не во всех частицах.

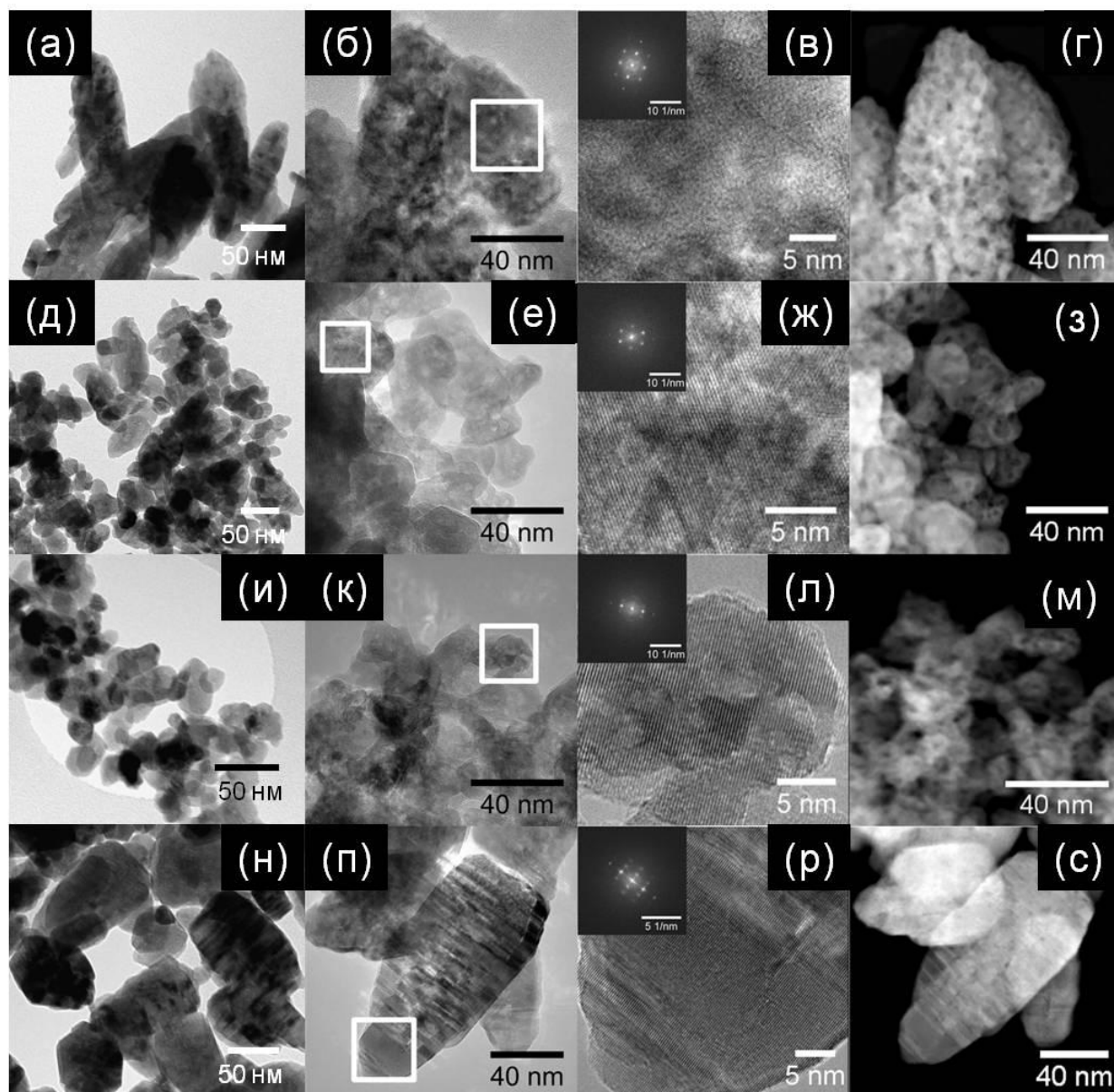


Рисунок 4.13 – ПЭМ (а,б, д,е, и,к, н,п), ПЭМВР (в, ж, л, р) с Фурье-изображениями выделенных областей (вставка) и HAADF-STEM изображения (г, з, м, с) оксида цинка, полученного в NaCl (а - г), KCl (д - з), LiCl (и - м) и Na_2SO_4 (н - с)

На рисунке 4.14 представлена электронограмма ZnO , полученного в LiCl , типичная для образцов полученных и в других растворах. Присутствие

концентрических дифракционных колец на электронограмме свидетельствует о поликристаллической природе оксида цинка. Все дифракционные кольца соответствуют кристаллическим плоскостям гексагонального ZnO, что согласуется с данными РФА.

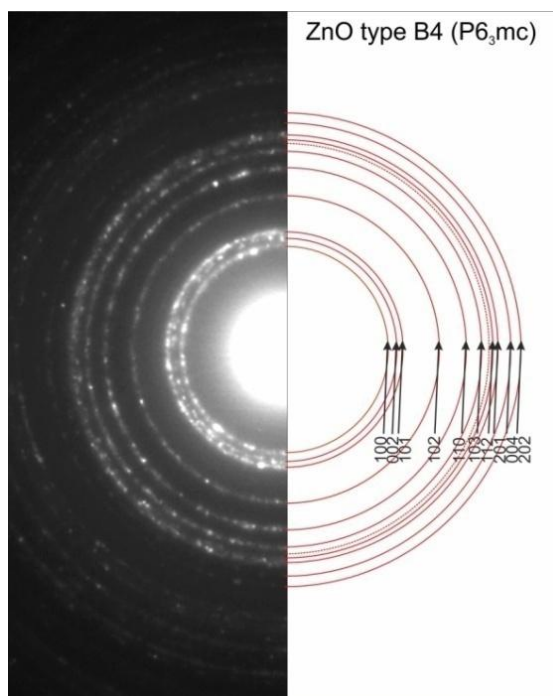


Рисунок 4.14 – Электронограмма ZnO-LiCl

Площадь удельной поверхности, определенная по методу БЭТ, для образцов, синтезированных в NaCl, KCl, LiCl и Na₂SO₄, составила 19,2; 23,5; 31,4 и 13,0 м²/г, соответственно.

ИК спектры синтезированных образцов представлены на рисунке 4.15. Присутствие широкого пика с максимумом при 3460 см⁻¹ обусловлено валентными колебаниями связи группы О-Н. Эти колебания в литературе часто связывают с наличием гидроксильных групп на поверхностных дефектах материалов и нестехиометрической структурой оксида [170, 171]. В свою очередь, дефектные состояния, такие как кислородные вакансии, способствуют диссоциации и молекулярной адсорбции воды [172]. Небольшой пик около 900 см⁻¹, вероятно, связан с валентными колебаниями связи Zn-O [173]. Характеристическая полоса поглощения в интервале 650 –

450 см^{-1} свидетельствует о Zn-O валентных колебаниях. При этом с увеличением размера частиц происходит разбиение пика на составляющие с максимумами при 538 см^{-1} и 501 см^{-1} , которые соответствуют колебательным модам E1(LO) и A1(LO), соответственно. Стоит отметить, что мода E1(LO) для образцов, полученных в хлориде калия и хлориде лития, сдвинута на 16 см^{-1} и 22 см^{-1} относительно образца, полученного в сульфате натрия, соответственно, в то время как положение A1(LO) не меняется. Вероятно, сдвиг пика в красную область обусловлен изменениями параметров решетки оксидов [174].

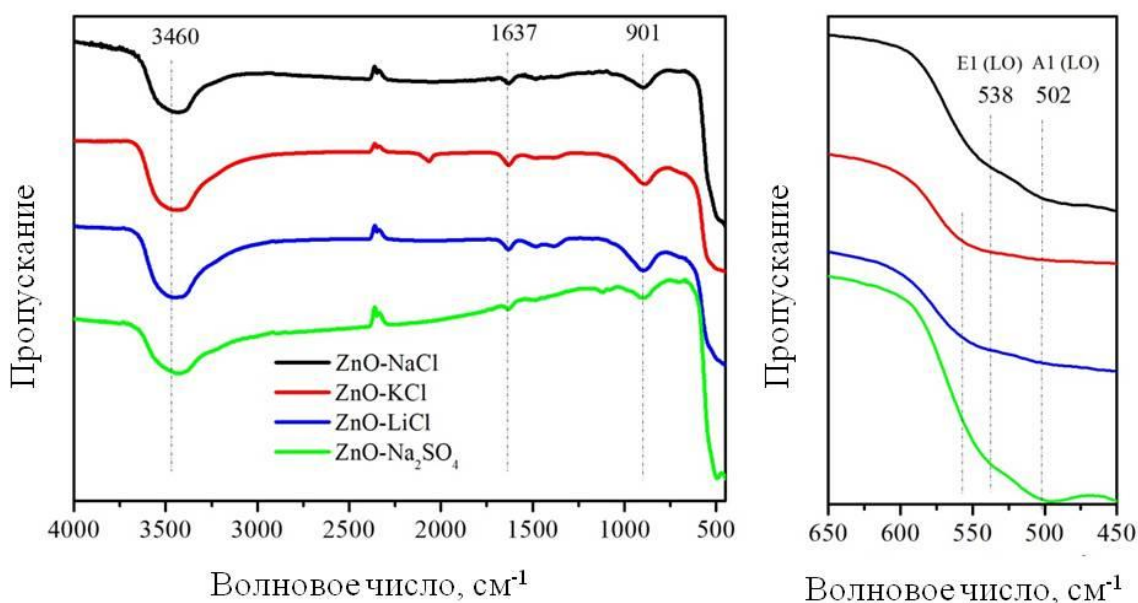


Рисунок 4.15 – ИК спектры синтезированных оксидов цинка в интервале волновых чисел: (а) 4000 – 450 см^{-1} и (б) 650 – 450 см^{-1} (увеличенное изображение)

Спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) относят к чувствительному методу определения различных типов дефектов в полупроводниках. На рисунке 4.16а приведены ЭПР спектры для образцов ZnO, синтезированных в электролитах разного состава. Спектр ЭПР образцов ZnO-NaCl, ZnO-KCl, ZnO-LiCl и ZnO-Na₂SO₄ представляет собой суперпозицию линий, соответствующих следующим парамагнитным центрам: в области магнитного поля 3250-3400 Гс (значения g-фактора

центров в диапазоне 2,02 – 2,009) - (i) отрицательно заряженные бивакансии цинка $(V_{Zn}^-)_2$ [175], (ii) отрицательно заряженные вакансии цинка V_{Zn}^- [176], (iii) пары дефектов типа отрицательно заряженные вакансии цинка/междоузельные атомы цинка (дефекты по Френкелю) $(V_{Zn}^- : Zn_i^0)$ [176]; в области магнитного поля 3400-3550 Гс (значения g-фактора центров в диапазоне 1,997 – 1,943) - положительно заряженные кислородные вакансии V_O^+ [177, 178]. Концентрации парамагнитных центров имели следующие значения для ZnO-NaCl - $N_s(Zn) = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$, $N_s(V_O^+) = 2,8 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$; для ZnO-KCl - $N_s(Zn) = 6,2 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$, $N_s(V_O^+) = 3,7 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$, для ZnO-LiCl - $N_s(Zn) = 1,2 \cdot 10^{13} \text{ г}^{-1}$, $N_s(V_O^+) = 3,2 \cdot 10^{12} \text{ г}^{-1}$, для ZnO-Na₂SO₄ - $N_s(Zn) = 5,4 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$, $N_s(V_O^+) = 2,3 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$. Фотолюминесцентные спектры оксидов цинка, синтезированных в хлориде натрия и хлориде калия, представлены на рисунке. Видно, что для всех исследованных образцов наблюдается фотолюминесценция в красной области, которая свидетельствует о различных дефектах в структуре оксида цинка. Последние исследования, описывающие люминесцентные спектры обогащенных ($Zn_{1+x}O$) и обедненных цинком ($Zn_{1-x}O$) систем, связывают тип дефектности материала с его люминесцентными свойствами, но соответствующие корреляции еще не достаточно ясны. По некоторым данным [179], появление вакансий цинка в системе ведет к донорно-акцепторному механизму люминесценции (V_O-V_{Zn}) и появлению желто-оранжевых и красных полос на люминесцентных спектрах. Авторами [47] был предложен механизм образования обогащенного вакансиями цинка оксида цинка в растворе аммония при pH>8, который включает в себя образование $Zn(OH)_2$ с гидроксокомплексами цинка, адсорбированными на поверхности с большим количеством воды и гидроксидов в структуре и их последующее разложение. Для полученного ZnO наблюдалась фотолюминесценция с максимумом при 650 нм. В работе [180] возникновение широкого пика фотолюминесценции в красной области

при 717 нм с одновременным исчезновением пика в зеленой области было связано с присутствием V_{Zn} в структуре ZnO (эффект Яна-Теллера).

Существование большого количества групп OH⁻, адсорбированных на поверхности оксида цинка, в свою очередь, подтверждается результатами РФЭС (рисунок 4.16 д,е), которые практически идентичны для всех образцов. Рентгеновский фотоэлектронный спектр Zn 2p (рисунок 4.16а) характеризуется наличием двух линий – Zn 2p_{3/2} 1021,7 и Zn 2p_{1/2} 1044, 8 эВ, относящихся к химическому состоянию иона Zn²⁺ [181]. Разложение спектра O 1s показало наличие двух максимумов, один из которых отвечает за решеточный кислородный анион O²⁻ (530.2 эВ) [182, 183]. Пик при 531,9 эВ обычно связывают с присутствием гидроксильных групп или ионов O²⁻, связанных с точечными дефектами в структуре ZnO [184, 185]. Интенсивный пик при 531,9 эВ часто связывают с наличием поверхностных дефектов, так как физически адсорбированные гидроксильные группы и кислород на поверхности ZnO могут быть легко удалены в условиях сверхвысокого вакуума РФЭС системы [186]. Содержание гидроксильных групп в образце ZnO-LiCl составило 56,0%. В работе [187], похожее содержание OH групп было получено для нанопроволок ZnO, синтезированных путем водородной обработки нанопленок ZnO.

Оптические свойства образцов ZnO были исследованы методом спектроскопии диффузного отражения (СДО). Соответствующие спектры приведены на рисунке 4.16 б. Значения E_g , рассчитанные с использованием формулы Кубелки-Мунка, составили 3.35, 3.33, 3.32 и 3.29 эВ для ZnO, синтезированных в NaCl, KCl, LiCl и Na₂SO₄, соответственно (рисунок 4.16 г). Эти значения немного ниже значения E_g для объемного материала (3,37 эВ) и различаются в зависимости от электролита, что может быть связано с размерным эффектом и изменениями в параметрах решетки и типах дефектов [188].

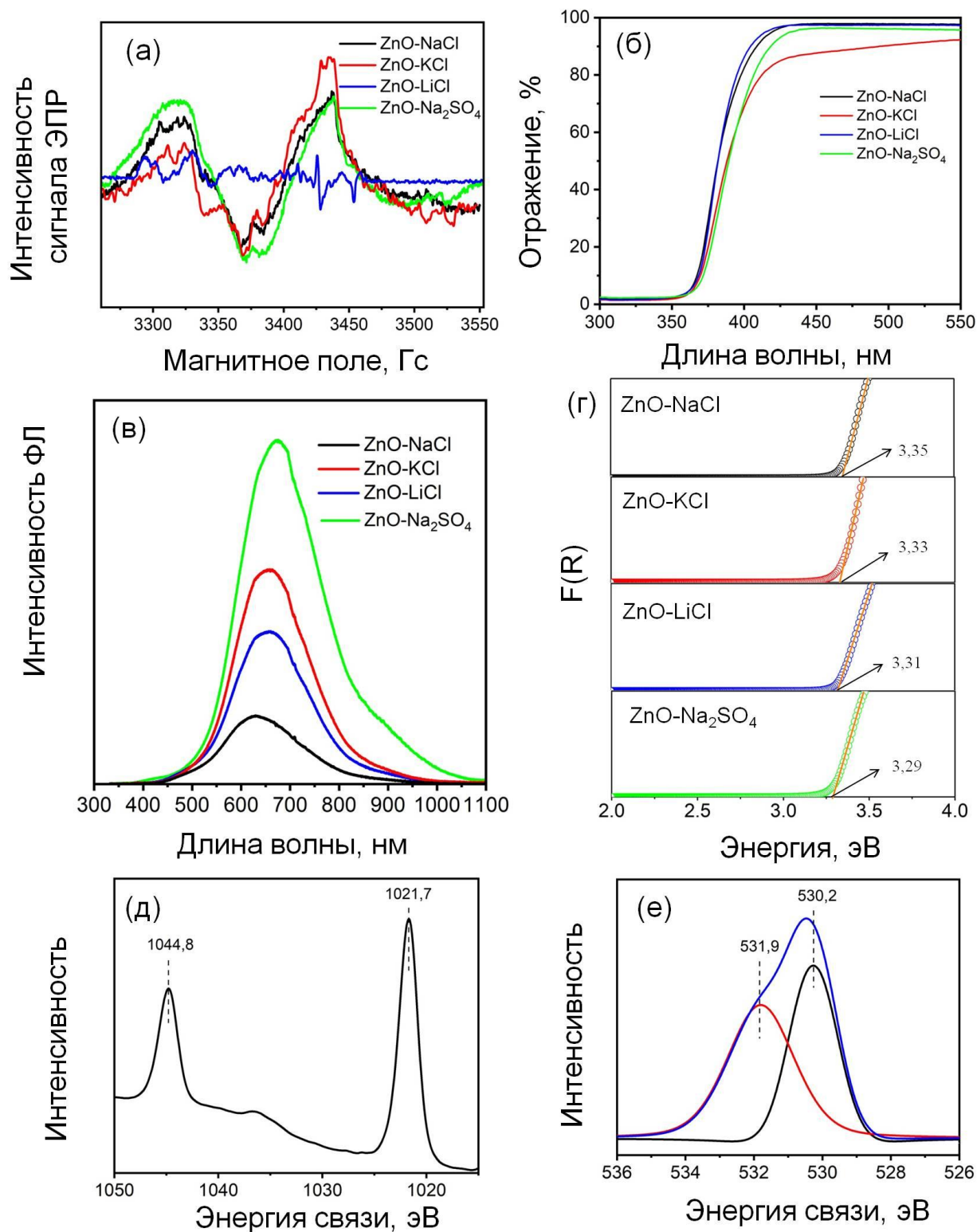


Рисунок 4.16 – ЭПР (а), СДО (б), ФЛ (в) спектры и графическое определение ширины запрещенной зоны оксидов цинка (г), полученных в различных электролитах; РФЭ спектры Zn 2p (д) и O 1s (е) образца, полученного в LiCl

4.3 Фотокаталитические свойства оксида цинка

Влияние физико-химических свойств оксидов цинка, полученных в растворах различных электролитов (NaCl, KCl, LiCl, Na₂SO₄) при средних плотностях ПИТ $j_a:j_k$ 2,4:1,2 А/см² на их фотокаталитическую активность было исследовано в реакции деградации антибиотика ципрофлоксацина (ЦФ) и органических красителей (метиленового синего, родамина Б и метилового оранжевого) под действием УФ света ($\lambda_{max}=365$ нм).

Кривые фотодegradации ЦФ под действием УФ излучения в присутствии синтезированных ZnO показаны на рисунке 4.17а. Там же для сравнения приведены кривые фотолиза (только облучение светом без фотокатализатора) и фотодegradации исходного ЦФ в присутствии коммерческого оксида цинка. Видно, что наилучшую активность показал образец, синтезированный в 2М LiCl (93,6 % после 30 минут облучения). Для всех образцов по уравнению Лэнгмюра-Хиншельвуда (рисунок 4.17б) были рассчитаны константы скорости псевдо-первого порядка и приведены в таблице 4.4.

Загрузка катализатора является важным параметром гетерогенной фотокаталитической реакции. Для определения оптимальной загрузки, варьировали массовую концентрацию фотокатализатора в суспензии от 0,25 г/л до 0,75 г/л. Эффективность фотодegradации немного увеличивалась при увеличении массовой концентрации ZnO от 0,25 г/л до 0,5 г/л (рисунок 4.17в). Однако, при дальнейшем ее увеличении дальнейшего роста фотокаталитической эффективности не происходило. Это может быть связано с большей агрегацией частиц и уменьшением общей площади поверхности. К тому же, в связи с повышением мутности суспензии затрудняется проникновение света через раствор в результате его рассеяния [189].

Известно, что рН может менять заряд поверхности фотокатализатора и общий заряд молекул органического соединения, поэтому было исследовано

влияние pH исходного раствора ЦФ (3,5; 6,5 и 10,0) на эффективность фотодеградаци (рисунок 4.17г).

Таблица 4.4 – Константы скорости реакции псевдо-первого порядка реакции фотодеградаци ЦФ, соответствующие коэффициенты корреляции и степень минерализации ЦФ в присутствии ZnO, полученного в разных электролитах при соотношении средних плотностей ПИТ $j_a:j_k$ 2,4:1,2 А/см²

Образец	ЦФ		
	$k, 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$	R^2	Степень минерализации, %
ZnO-NaCl	46.5	0.995	30,0
ZnO-KCl	70.5	0.989	40,0
ZnO-LiCl	88.4	0.988	51,0
ZnO-Na ₂ SO ₄	28.6	0.995	21,7
Коммерческий ZnO	60.8	0.999	34,3

Константы диссоциации для ципрофлоксацина $pK_{a1}=5,90\pm 0,15$ и $pK_{a2}=8,89\pm 0,11$, поэтому при различных значениях pH молекулы ЦФ могут существовать в форме катиона, аниона и цвиттер-иона. Принимают, что при значениях pH ниже 5,9 молекулы ЦФ в растворе, главным образом, заряжены положительно, в то время как отрицательно заряженные молекулы присутствуют в растворе при pH выше 8,9. Таким образом, в щелочной среде возможно электростатическое отталкивание отрицательно заряженных частиц оксида цинка и ЦФ. Ранее в работе [189] было продемонстрировано, что проведение процесса в нейтральной среде ускоряет адсорбцию молекул ЦФ на поверхности фотокатализатора и улучшает фотодеградацию.

Оценка эффективности процесса минерализации, то есть полной трансформации органического соединения в CO₂, воду и неорганические ионы, является значимым этапом исследования фотокаталитических свойств материалов. Эффективность минерализации ЦФ в присутствии синтезированных наночастиц ZnO была рассчитана путем измерения общего органического углерода до и после проведения фотодеградаци. Наибольшую эффективность наблюдали в присутствии ZnO-LiCl, которая составила 51% в течение 1 часа (таблица 4.4). Экспериментальные условия:

загрузка фотокатализатора 0.5 г л⁻¹, рН=6.5, C₀=5 мг л⁻¹, температура 20°C, время 60 мин.

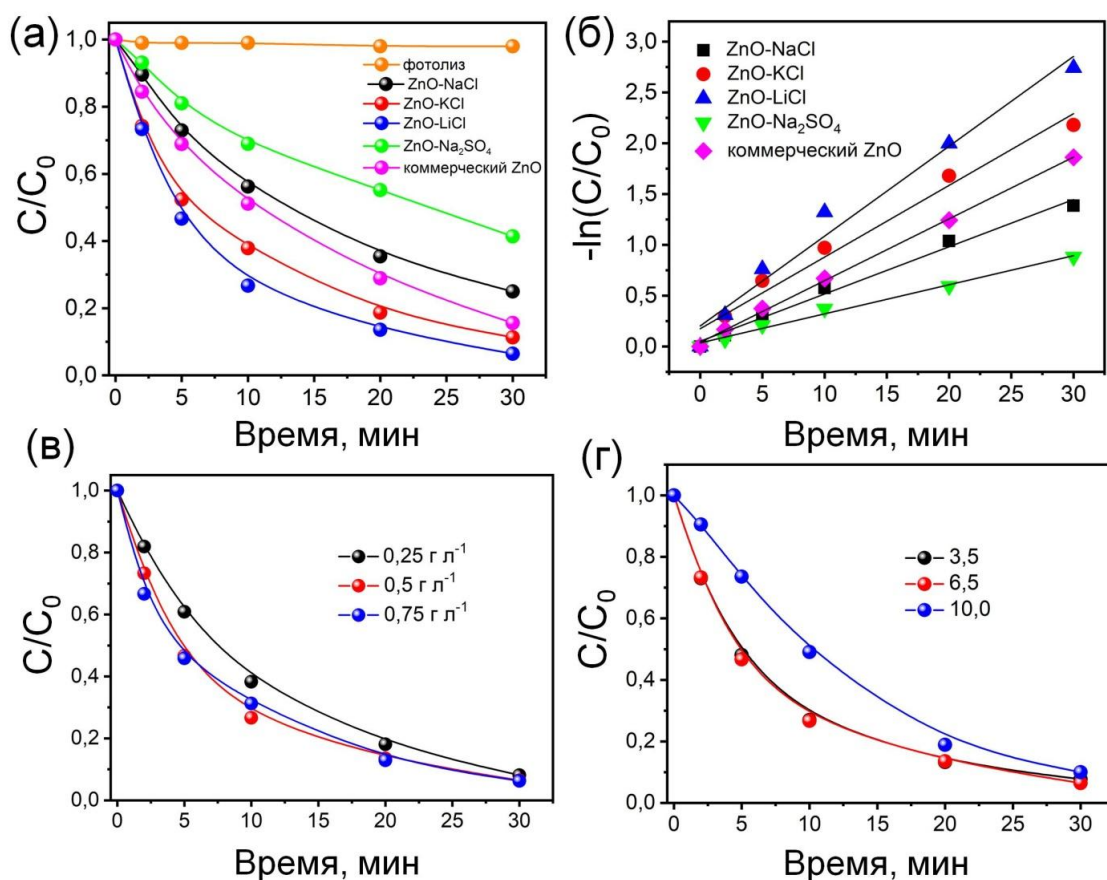


Рисунок 4.17 – Кривые фотодеградации ЦФ при облучении УФ светом ($\lambda_{\max}=365$ нм, 2,0 мВт/см²) в присутствии и без фотокатализатора (а) и соответствующие кинетические кривые (б); влияние загрузки фотокатализатора (Экспериментальные условия: рН=6.5, C₀=5 мг л⁻¹, 20°C) (в) и значения рН исходного раствора на эффективность фотодеградации ЦФ (Экспериментальные условия: загрузка фотокатализатора 0,5г л⁻¹, C₀=5 мг л⁻¹, 20°C) (г)

Фотоэлектрохимические свойства полупроводниковых материалов связаны с их способностью к генерации и переносу фотогенерированных носителей заряда: электронов и дырок. Для исследования фотоэлектрохимических свойств ZnO, полученных в различных электролитах, для каждого образца были измерены значения фототока. На

рисунке 4.18а показаны линейные вольтамперограммы фотоанодов на основе ZnO в темноте и при освещении. В интервале потенциалов от -1,5 до +1,0 В в темноте значения плотности фототока достигает 10^{-3} mA/cm². При освещении плотность фототока для образца ZnO-LiCl достигает 2,3 mA/cm² при 0 В (vs. Ag/AgCl). При этом его интенсивность уменьшается в ряду ZnO-LiCl, ZnO-KCl, ZnO-NaCl, ZnO-Na₂SO₄, что может свидетельствовать о более эффективном разделении и переносе заряда для ZnO-LiCl по сравнению с другими образцами. К возможной причине разного фотоэлектрохимического поведения можно отнести различную концентрацию дефектов структуры, которые могут выступать как центры рекомбинации электрон-дырочных пар [190, 191]. Транзиенты фототока при постоянном потенциале 0 В на фотоанодах на основе синтезированных образцов в режиме освещение вкл/выкл показаны на рисунке 4.18б. Максимальную эффективность фотоконверсии (η) наблюдали для образца ZnO-LiCl, которая достигла 0,16 % при потенциале -0.19 В vs. Ag/AgCl (рисунок 4.18в). Стабильность фотоанода ZnO-LiCl была протестирована при постоянном освещении в течение 1 часа (рисунок 4.18г). Величина фототока уменьшилась на 0,36 mA/cm², что связано с фотокоррозией ZnO в растворе 0,1М КОН.

Важным фактором, влияющим на практическое применение фотокатализатора, является его стабильность при длительном циклировании. Образец ZnO-LiCl показал отличную стабильность в течение 3 циклов работы (рисунок 4.19а). Небольшая потеря активности (~2%) может быть связана с потерей фотокатализатора при тестировании стабильности.

Для определения механизма фотодеградации ЦФ была исследована роль различных типов окислительных частиц в процессе фотодеградации. Для этого в фотокаталитическую систему были добавлены агенты «скавенджеры», обладающие способностью выводить из реакции определенные типы окислительных частиц (рисунок 4.19б).

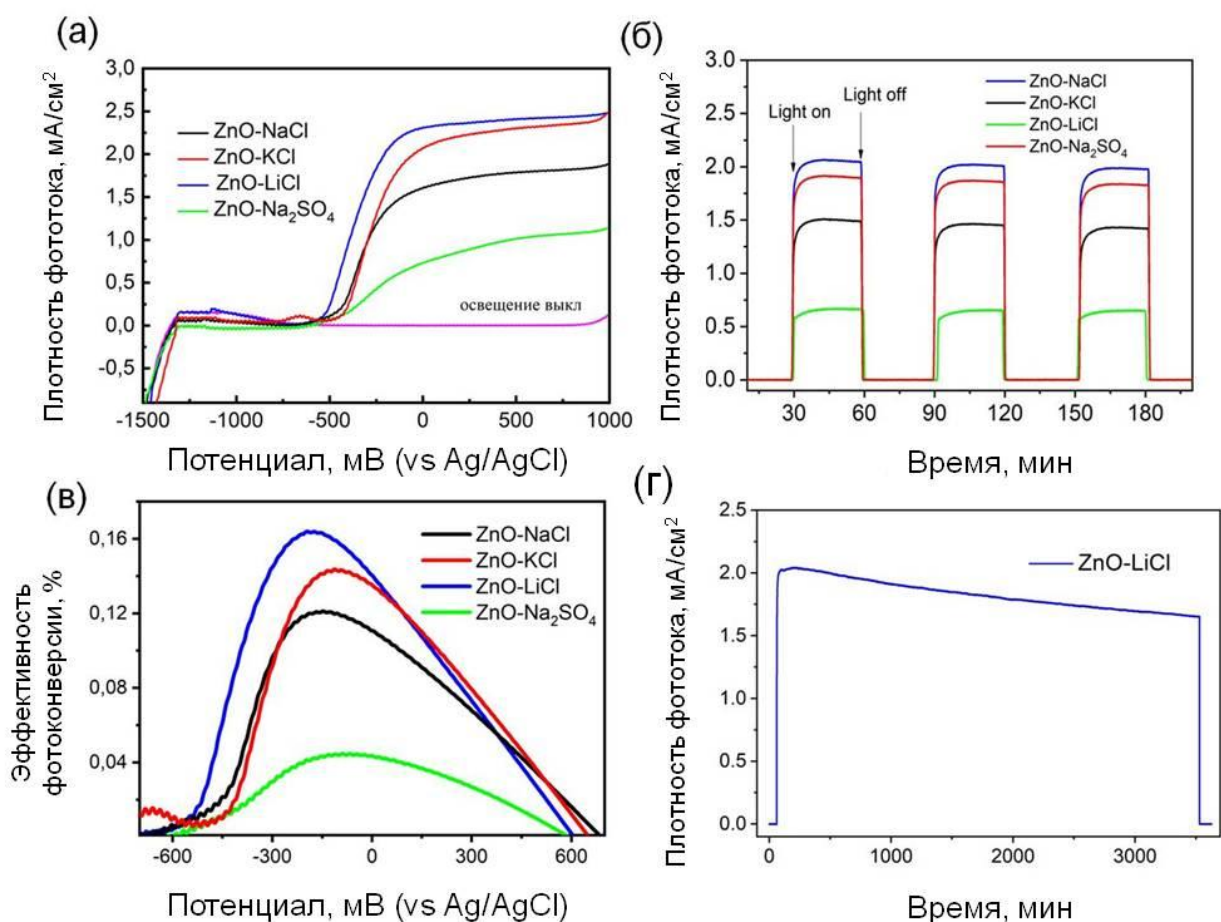


Рисунок 4.18 – Фотоэлектрохимические свойства синтезированных образцов ZnO. Линейные вольтамперограммы при скорости развертки 10 мВ/с в интервале потенциалов от -1.5 до 1 В (vs. Ag/AgCl) (а); транзиенты фототока при потенциале 0 В (б); эффективность фотоконверсии как функции приложенного потенциала, полученные для фотоанодов на основе ZnO-LiCl, ZnO-KCl, ZnO-NaCl and ZnO-Na₂SO₄; стабильность фотоанода на основе ZnO-LiCl при облучении светом с интенсивностью 1000 мВт/см²

Так, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), изопропанол (ИПС), 4-гидрокси-2,2,6,6-тетрамилпиперидин-1-оксил (TEMPOL) и нитрат серебра (AgNO₃) были добавлены в раствор ЦФ в качестве «скавенджеров» фотогенерированных вакансий (h⁺), гидроксильных радикалов (OH·), супероксидных радикалов (·O₂⁻) и электронов (e⁻), соответственно [192]. В присутствии ЭДТА происходит значительное уменьшение эффективности фотодеградации ЦФ, что свидетельствует об основной роли

фотогенерированных вакансий h^+ в фотокаталитическом процессе. К тому же, скорость фотодеградации ЦФ при добавлении $AgNO_3$ возрастает, что, вероятно, связано с более эффективным разделением e^-/h^+ пар и большей доступностью h^+ для реакции [22]. Стоит отметить, что гидроксильные радикалы также принимают участие в процессе фотоокисления ЦФ, что может говорить о пути протекания реакции в комплексе через образование $h^+/OH\cdot$.

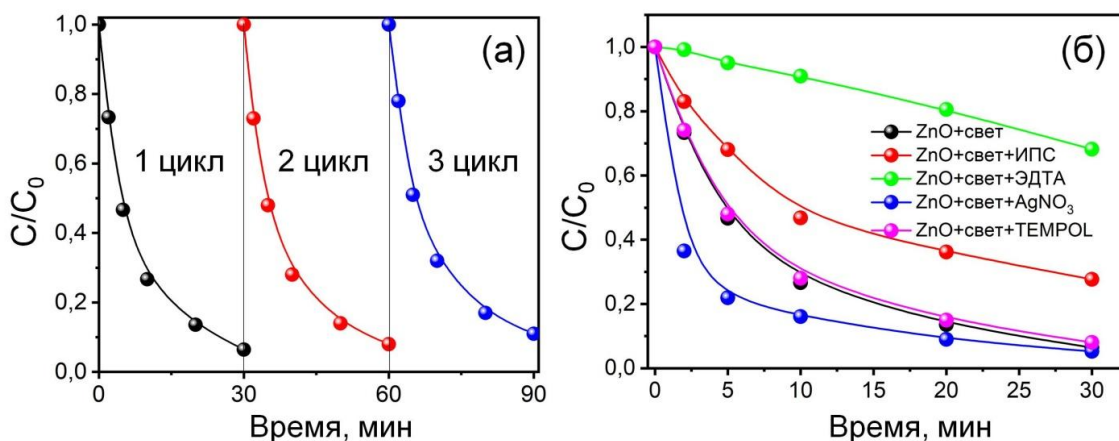


Рисунок 4.19 – Стабильность образца ZnO-LiCl в течение 3 циклов (а) и определение роли окислительных частиц (б) в процессе фотодеградации ЦФ

В литературе имеются данные о механизме окисления молекул ЦФ через взаимодействие напрямую с h^+ . h^+ -инициированное окисление ЦФ может приводить к разрушению пиперазиновой части молекулы [21], в то время как хинолоновое кольцо остается нетронутым. В работе [193] были зафиксированы промежуточные продукты деградации ЦФ в результате разрыва циклопропилового и пиперазинового кольца, а также карбоксильной связи.

Фотокаталитическая активность оксида цинка, полученного в хлориде лития, в дальнейшем была исследована в реакции фотодеградации органических красителей. Интенсивность света является ключевым фактором фотокаталитической реакции, так как образование электрон-дырочных пар происходит под действием энергии света. На рисунке 4.20а представлены кривые фотодеградации МС в присутствии ZnO-LiCl в зависимости от

интенсивности УФ света. На рисунке 4.20б, выражающем зависимость константы скорости реакции от интенсивности света, видно, что при начальном увеличении интенсивности константа скорости линейно растет. Это связано с возрастанием электрической силы, обеспечивающей более высокую энергию для образования электрон-дырочных пар в полупроводнике. Скорость реакции зависит от интенсивности излучения. При низких интенсивностях до $10,0 \text{ мВт/см}^2$ константа скорости линейно растет с ростом интенсивности. Это свидетельствует о том, что электрон-дырочные пары более эффективно участвуют в химических реакциях, чем в процессах рекомбинации [194]. При средних интенсивностях (выше $15,0 \text{ мВт/см}^2$) скорость растет линейно или как квадрат интенсивности, а при высоких не зависит от нее. Это связано с тем, что при увеличении интенсивности света выше некоторого значения протекание процесса разделения электрон-дырочных пар конкурирует с процессом их рекомбинации [195]. В нашей работе, скорость деградации линейно растет, а затем ее рост отклоняется от линейности. Похожие результаты были получены авторами, которые установили оптимальную интенсивность света $32,0 \text{ мВт/см}^2$, после которой скорость практически не меняется [195].

Другим фактором, влияющим на скорость и эффективность фотодеградации, является начальная концентрация органического соединения. Установлено, что при увеличении начальной концентрации МС скорость уменьшается (рисунок 4.20в). Отрицательный эффект можно объяснить, с одной стороны, блокированием активных центров на поверхности фотокатализатора адсорбированными молекулами красителя при увеличении его концентрации. С другой стороны, по закону Ламберта-Бера при увеличении начальной концентрации красителя, длина оптического пути фотонов сокращается, в результате чего количество фотонов, достигающих поверхности фотокатализатора также снижается [196].

Результаты исследования влияния загрузки фотокатализатора на фотодеградацию МС (рисунок 4.20г) свидетельствуют о том, что при увеличении загрузки скорость фотодеградации растет, так как увеличивается количество активных поверхностных центров. Однако затем скорость фотодеградации стремится к равновесному значению при дальнейшем увеличении загрузки.

Было исследовано влияние рН раствора метиленового синего на скорость его фотодеградации. При рН=10 (в щелочной среде) адсорбционная емкость фотокатализатора по отношению к молекулам МС увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с кислой и нейтральной средой (рисунок 4.20д). Это связано с природой электростатического взаимодействия между молекулами красителя и поверхностью наночастиц. Когда $pH < pH_{ТНЗ}$, поверхность фотокатализатора заряжена положительно благодаря протонированию, что благоприятствует электростатическому отталкиванию между поверхностью фотокатализатора и положительно заряженными молекулами МС, что минимизирует их адсорбцию.

В случае, когда $pH > pH_{zpc}$ (рН=10), возникает электростатическое притяжение, которое способствует адсорбции катионного МС на поверхности оксида [197]. Стоит отметить, что при рН суспензии 3,0 после добавления фотокатализатора рН повышается. Вероятно, протоны водорода адсорбируются на поверхности катализатора, частично блокируют ее, что снижает фотоактивность. Установлено, что с увеличением рН скорость реакции увеличивается (рисунок 4.20е). Увеличение скорости реакции, также связано с механизмом ее протекания.

В случае фотодеградации метиленового синего фотогенерированные вакансии не рассматриваются в качестве реактивных частиц начальной фотокаталитической стадии, так как субстрат имеет катионную и неэлектроннодонорную природу.

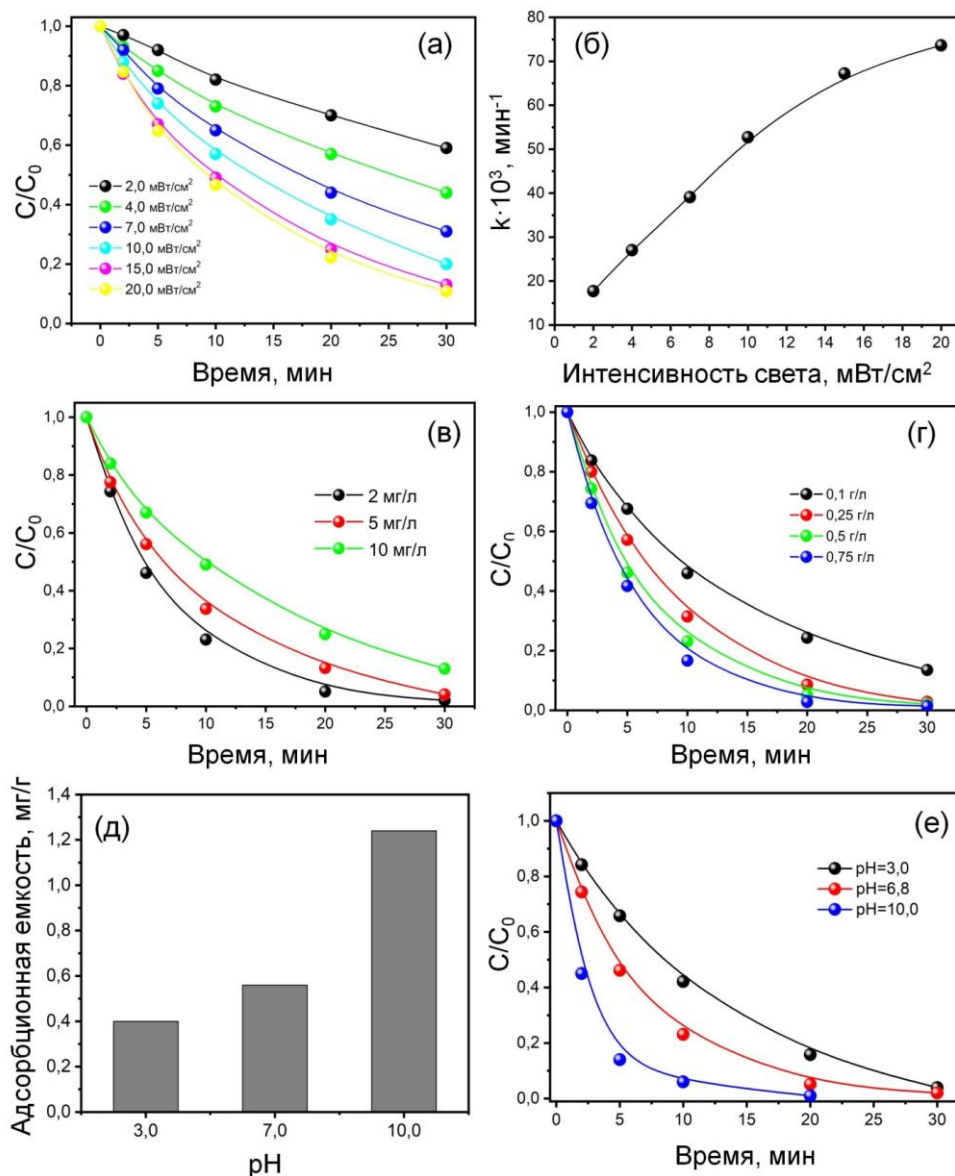
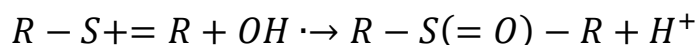


Рисунок 4.20 – Влияние интенсивности света на фотодеградацию МС (а) и величину константы скорости (б); влияние концентрации МС (в) и загрузки фотокатализатора (г) на фотодеградацию МС; влияние рН раствора МС на его фотодеградацию и адсорбционную емкость ZnO (30 минут темновой адсорбции) в присутствии ZnO-LiCl

Экспериментальные условия: (а,б) загрузка фотокатализатора 0,5 г/л; рН 7,0; концентрация МС 2 мг/л; (в) загрузка фотокатализатора 0,5 г/л; интенсивность света 15,0 mWt/cm^2 ; рН 7,0; (г) интенсивность света 15,0 mWt/cm^2 ; рН 7,0; концентрация МС 2 мг/л; (д,е) загрузка фотокатализатора 0,5 г/л; интенсивность света 15,0 mWt/cm^2 ; концентрация МС 2 мг/л

Напротив, гидроксильные радикалы $\text{OH}\cdot$ могут атаковать функциональную группу $\text{C} - \text{S}^+ = \text{C}$ в молекуле МС. Поэтому начальная стадия фоторазложения МС может рассматриваться как разрыв связей в функциональной группе $\text{C} - \text{S}^+ = \text{C}$ с образованием сульфоксида и последующим раскрытием центрального ароматического гетероцикла [198]:



При увеличении щелочности среды происходит увеличение концентрации гидроксильных радикалов и скорость реакции увеличивается. По данным [199] среди 5 типов красителей (метиленовый синий, оранжевый Ж, ализарин С, метиловый красный и конго красный) при увеличении рН адсорбция на поверхности фотокатализатора возрастала для метиленового синего (катионная природа) и красителей, имеющих в своем составе несколько функциональных групп. Однако, адсорбция анионного красителя оранжевого Ж при увеличении рН уменьшалась (электростатическое отталкивание).

Для подтверждения предположения о природе активных частиц, участвующих в процессе деградации МС, были проведены скавенджер-эксперименты (рисунок 4.21). Видно, что основную роль в процессе фотодegradации МС играют гидроксильные радикалы ($\text{OH}\cdot$) и вакансии (h^+). В гораздо меньшей степени в процесс вовлечены супероксидные радикалы [18]. Таким образом, основным источником образования гидроксильных радикалов служат фотогенерированные h^+ , и фоторазложение МС идет по пути $h^+/\text{OH}\cdot$.

Для определения влияния природы красителя наряду с метиленовым синим, было исследовано влияние рН среды на фотодegradацию метилового оранжевого и родамина Б. МО является красителем анионного типа и для него наблюдается обратная зависимость: уменьшение эффективности фотодegradации при увеличении рН (рисунок 4.22а).

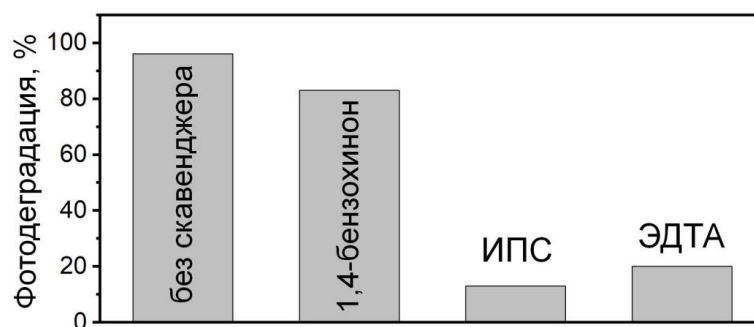


Рисунок 4.21 – Определение роли окислительных частиц в процессе фотодеградации МС

Это может быть связано с тем, что при низких рН около 3 может происходить образование водородных связей полярных молекул МО (через атомы O, N и S) с поверхностными гидроксильными группами ZnO [200]. При рН 10 МО в анионной форме электростатически отталкивается от поверхности и формирование водородных связей не происходит. В случае РБ (катионного красителя), зависимость эффективности его фотодеградации идентична зависимости, полученной для МС.

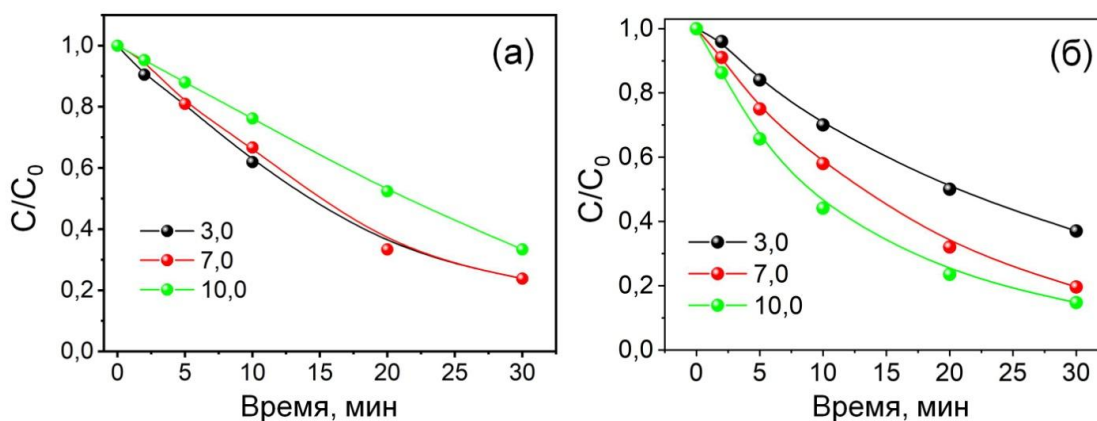


Рисунок 4.22 – Влияние рН раствора МО (а) и РБ (б) на их фотодеградацию в присутствии ZnO-LiCl

Константы скорости реакций фотодеградации МС, РБ и МО в присутствии ZnO-LiCl при рН~7 составили 0,10417, 0,06535, 0,05623 мин⁻¹, соответственно. В литературе [201] также среди трех типов красителей максимальную эффективность их удаления в присутствии наноразмерного

оксида цинка наблюдали для метиленового синего. При этом авторами [202] была показана чрезвычайно низкая эффективность высокодисперсных структур оксида цинка, синтезированных в ионных жидкостях, по отношению к метиловому оранжевому (около 15% за 3 часа облучения УФ светом).

4.4 Заключение по главе 4

Исследована кинетика окисления цинка в условиях НЭ в различных электролитах; на основании анализа состава и морфологии продуктов окисления, потенциалов, устанавливающихся в различные фазы синтеза, и литературных данных предложен механизм процесса.

Исследовано влияние катионного (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+}) и анионного (OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) состава электролита на окисление цинка в условиях НЭ. Показано, что:

- в растворах хлоридов (NaCl , KCl , LiCl , BaCl_2) и Na_2SO_4 цинк окисляется только под действием асимметричного переменного и анодного импульсного тока;
- скорость окисления цинка в растворах хлоридов (NaCl , KCl , LiCl , BaCl_2) и Na_2SO_4 при плотностях тока $j_a:j_k$ 2,4:1,2 A/cm^2 практически не зависит от типа электролита и его концентрации в интервале 0,5 - 4 М и достигает 700-740 mg/cm^2 ч;
- в растворах, содержащих ионы OH^- цинк не окисляется ни при каких соотношениях импульсов, в присутствии F^- -ионов окисление цинка происходит лишь в первые минуты синтеза, затем электрод пассивируется.

С увеличением асимметрии импульсов и плотности тока скорость окисления цинка в хлоридных электролитах растет.

Состав продуктов окисления цинка в условиях НЭ и размеры образующихся частиц зависят от плотности тока и гидродинамических условий:

– при средних плотностях тока $j_a=1,2$, $j_k = 0,2\div 0,6$ А/см² в условиях естественной конвекции продуктами окисления цинка в 2М растворах NaCl и KCl являются оксид цинка ZnO и гидроксохлорид цинка $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (симонколеит); при перемешивании электролита - ZnO.

– при высоких плотностях тока $j_a:j_k$ 2,4:1,2 А/см² продуктом окисления цинка является чистый кристаллический ZnO вне зависимости от условий конвекции.

Морфология (структура и размер) частиц ZnO, полученных в условиях НЭ из хлоридных электролитов, определяется:

– степенью асимметрии тока – анизотропия (D_{002}/D_{100}) частиц ZnO растёт с уменьшением асимметрии тока;

– плотностью тока – с ростом средней плотности тока $j_a:j_k$ размер частиц растёт вследствие более интенсивной генерации гидроксид-ионов в катодный период;

– составом электролита – размер и степень анизотропии частиц ZnO увеличивается в ряду LiCl<KCl<Na₂SO₄<NaCl от сферических в LiCl до палочкообразных в NaCl; в хлоридсодержащих растворах формируются пористые структуры ZnO; во фтор-содержащих мелкие сильно агломерированные частицы ZnO с примесью Zn(OH)F.

Сочетанием спектроскопических методов (ИК-, РФЭ-, ФЛ-, ЭПР-спектроскопии) и фотоэлектрохимических методов установлено, что применение переменного импульсного тока способствует формированию различных дефектов в структуре оксида цинка, таких как отрицательно заряженные вакансии и бивакансии цинка, кислородные вакансии, а так же комплексы типа отрицательно заряженные вакансии цинка/междоузельные атомы цинка, определяющих фотокаталитические свойства материала. Максимальная величина фототока 2,3 мА/см² при 0 В (Ag/AgCl) и эффективность фотоконверсии 0,16 % наблюдались для фотоанода на основе ZnO-LiCl.

Фотокаталитическая активность ZnO в реакции фотодegradации и минерализации ципрофлоксацина зависит от природы электролита, используемого для синтеза, и увеличивается в ряду $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} < \text{KCl} < \text{LiCl}$; высокая эффективность полученного в хлориде лития ZnO обусловлена сочетанием развитой поверхности наночастиц и более эффективным процессом переноса и разделения фотогенерированных зарядов.

Исследована кинетика, механизм и установлены оптимальные условия процесса на фотодegradация ЦФ и МС на ZnO, полученного в 2 М LiCl. Показано, что:

- наблюдаемая скорость фотодegradации ($k=0,088 \text{ мин}^{-1}$) и степень минерализации (51% за 60 мин) при исходной концентрации ципрофлоксацина 5 мг/л и интенсивности УФ излучения 2 мВт/см² в 1,5 раза выше, чем для коммерческого ZnO;
- фотодegradация ЦФ протекает с участием фотогенерированных вакансий h^+ и гидроксильных радикалов $\text{OH}\cdot$;
- оптимальные условия фотодegradации ципрофлоксацина (загрузка ZnO 0,5 г/л, рН 6,5; интенсивность УФ излучения 2 мВт/см², концентрация ЦФ 5 мг/л) и метиленового синего (загрузка ZnO 0,5 г/л, рН 10; интенсивность УФ излучения 15 мВт/см², концентрация МС 2 мг/л)
- эффективность фотодegradации на полученных ZnO увеличивается в ряду метиловый оранжевый < родамин Б < метиленовый синий в соответствии с изменением ионной формы красителя в водных растворах: анион (МО) < цвиттер-ион (РБ) < катион (МС).

5 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕДИ

Электрохимическое поведение меди в различных электролитах исследуется давно и подробно. В зависимости от состава электролита и условий электролиза (с диафрагмой или без) получают гидроксиды или оксиды одно- или двухвалентной меди (см. Глава 1). В данной главе представлены результаты исследований окисления меди под действием переменного импульсного тока, состава, физико-химических, электрохимических и фотокаталитических свойств полученных материалов. Основные положения, изложенные в главе 5, опубликованы соискателем в соавторстве в работах [203, 204] и патенте [205].

5.1 Синтез оксидов меди в условиях нестационарного электролиза

5.1.1 Хлоридные электролиты

На рисунке 5.1. представлены ЦВА-кривые медного электрода при комнатной температуре в водном растворе 2М NaCl при скорости развертки потенциала 1 В/с в интервале потенциалов от -2 до 3,5 В. На ЦВА видны 2 анодных пика А1 и А2, которые соответствуют окислению меди в интервале потенциалов $0,2 < E < 0,4$ и $1,0 < E < 1,2$, соответственно, с образованием $CuCl_{surf}$ и CuO [206]. Падение тока при потенциалах больше 2 В связано с ростом пассивной оксидной пленки с высоким сопротивлением поверхности электрода. Значения тока при многократном циклировании сокращаются, достигая плато. На анодном ходе всегда наблюдается равновесие между $CuCl$ и $CuCl_2^-$, то есть между образованием пленки и ее растворением. Катодные пики В1 и В2 при потенциалах -0,7 и -1,5 В соответствуют протеканию процессов восстановления $CuCl_2^-$. Однако, потенциал пика В2 сдвинут в отрицательную сторону в связи с блокирующим эффектом поверхностного слоя [206]. При потенциалах ниже -1,8 В (пик В3) начинается процесс выделения водорода.

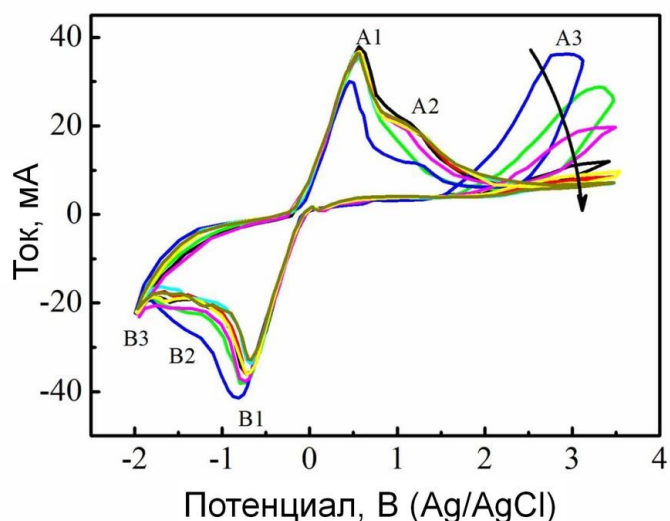


Рисунок 5.1 – ЦВА медного электрода в растворе 2М NaCl при скорости развертки потенциала 1 В/с

Гальваностатический электросинтез порошков CuO_x при различных плотностях тока показал, что при нарастании пассивной пленки потенциал электрода становится равным 12 В в результате омических потерь в пленке оксида (рисунок 5.2а). Согласно данным РФА (рисунок 5.2б) состав продуктов окисления меди при постоянном токе не зависит от плотности тока (0,5; 1,0 и 1,5 A/cm^2) и представляет собой смесь оксида меди (I) и гидроксохлорида меди (I).

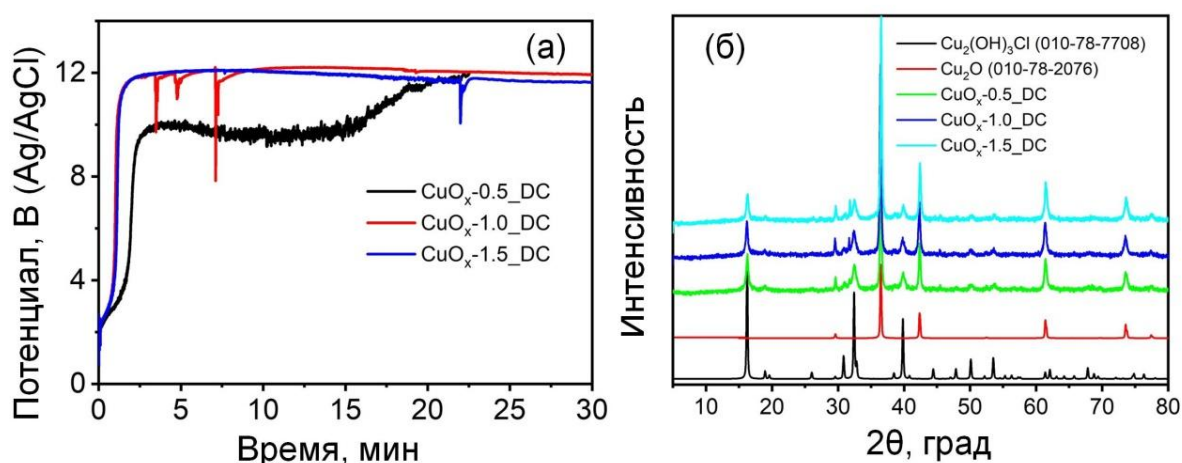


Рисунок 5.2 – Изменение потенциала (а) и дифрактограммы продуктов окисления меди (б) в 2М NaCl при гальваностатическом режиме синтеза (плотность тока указана на рисунке)

Применение нестационарных режимов (переменный, импульсный ток) позволяет с одной стороны избежать пассивации электрода, с другой – позволяет управлять составом и морфологией образующихся продуктов.

Было исследовано влияние плотности тока и его асимметрии на скорость окисления меди. С увеличением асимметрии тока и его плотности скорость окисления меди увеличивается (рисунок 5.3).

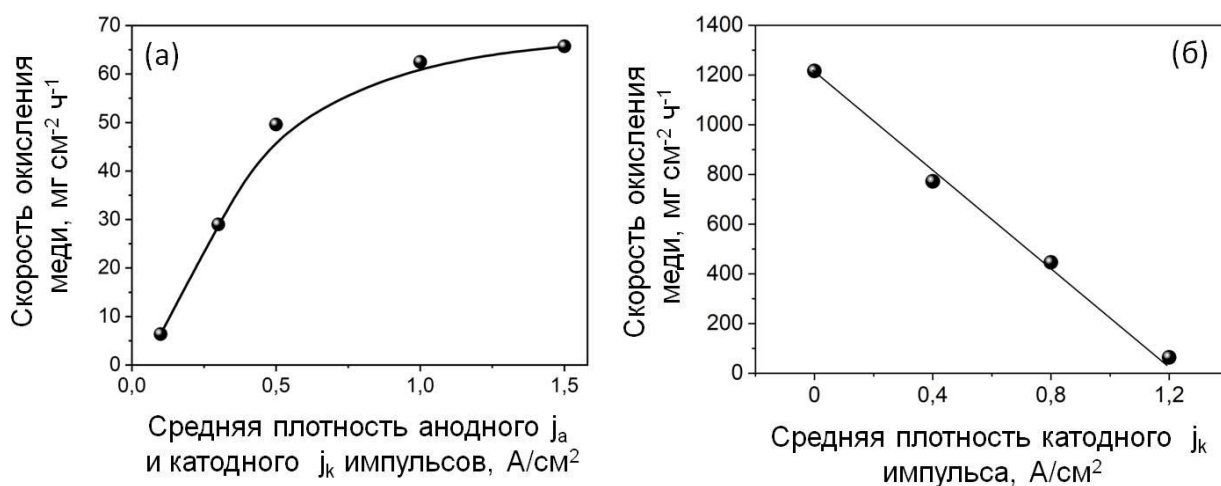
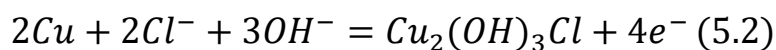
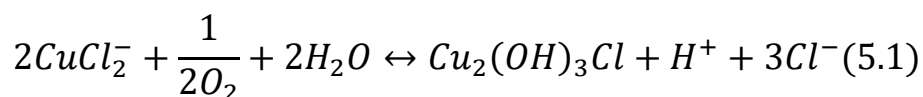


Рисунок 5.3 – Влияние средней плотности анодного и катодного импульсов симметричного тока (а) и тока катодного импульса при анодном импульсе 1,2 A/cm^2 (б) на скорость окисления медного электрода в 2М NaCl

По данным РФА (рисунок 5.4а) продукты окисления меди в растворе 2М NaCl под действием асимметричного переменного импульсного тока плотностью $j_a:j_k$ 1,2:0 A/cm^2 и 1,2:0,4 A/cm^2 состоят из двух фаз: оксида меди (I) и гидроксохлорида меди. Гидроксохлорид меди является продуктом коррозии на поверхности меди в атмосфере, содержащей ионы Cl^- . Образование его возможно в соответствии с реакциями [207] гомогенного окисления ионов меди растворенным кислородом (5.1) или по реакции (5.2):



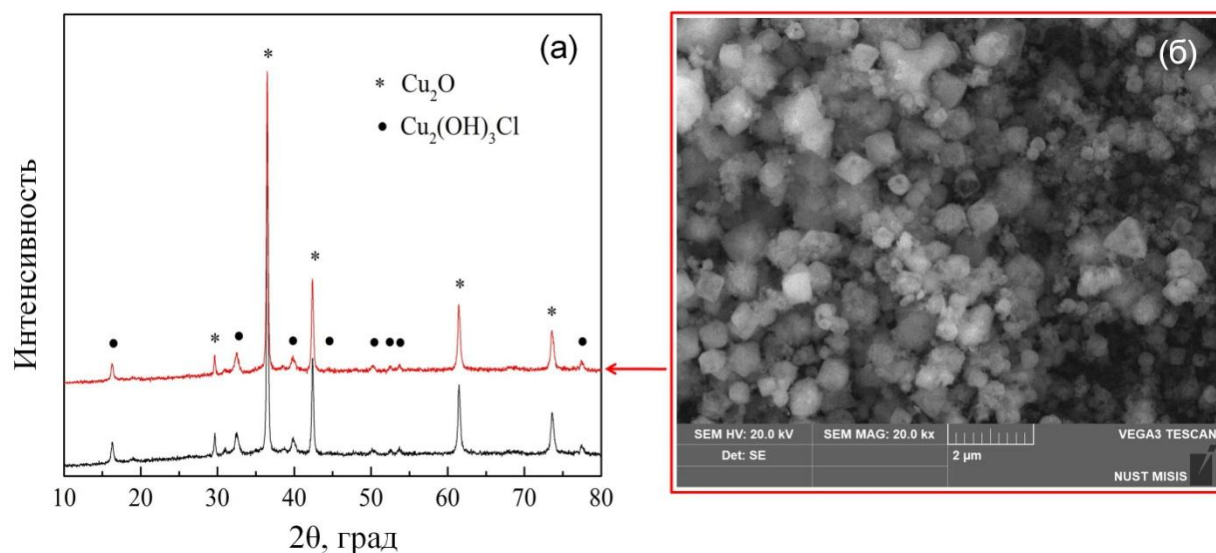


Рисунок 5.4 – Дифрактограммы (а) и СЭМ изображение (б) продуктов окисления меди в 2М NaCl под действием асимметричного переменного импульсного тока с плотностью 1,2:0 А/см² (черная кривая) и 1,2:0,4 А/см² (красная кривая)

Таким образом, несмотря на высокую скорость окисления меди, образующиеся продукты – это двухфазные системы, с широким распределением частиц по размерам от 0,1 до 2 мкм (рисунок 5.4б), которые не представляют практического интереса с точки зрения применения в электрохимии и фотокатализе.

Для дальнейших исследований фото- и электрокаталитических свойств были получены продукты окисления меди в растворе 2М NaCl при средних плотностях симметричного ПИТ 0,5 А/см², 1,0 и 1,5 А/см². Интересно, что цвет полученных порошков изменялся от ярко-красного до оранжевого и темного коричневого, что свидетельствовало о том, что плотность тока влияет не только на скорость окисления меди, но на состав и морфологические характеристики образующихся продуктов (рисунок 5.5б). Полученные материалы далее обозначены CuO_x .

Дифрактограммы продуктов окисления меди представлены на рисунке 5.5а. Интенсивные и узкие пики, соответствующие плоскостям (110), (111),

(200), (220), (311), (222), свидетельствуют о присутствии в образцах кубической фазы Cu_2O . При увеличении плотности тока появляются уширенные пики, соответствующие моноклинной фазе CuO .

На спектрах комбинационного рассеяния продуктов окисления меди под действием переменного импульсного тока (рисунок 5.5в) присутствуют пять раман-активных мод при 146, 214, 290, 407 и 621 cm^{-1} . Пики при 146 cm^{-1} и 621 cm^{-1} соответствуют инфракрасным модам T_{1u} LO и T_{1u} TO в идеальном кристалле Cu_2O , соответственно [208]. Наиболее интенсивный рамановский пик при 214 cm^{-1} связан с раман-разрешенной полосой второго порядка $2E_u$ кристаллического Cu_2O [209]. Этот обертон чаще всего присутствует на спектре оксида меди в качестве наиболее интенсивной линии [210]. Пик при 407 cm^{-1} соответствует многофотонному процессу. Более того, на спектре образцов, полученных при 1,0 и 1,5 A/cm^2 , присутствует слабый пик при 290 cm^{-1} , соответствующий раман-активной моде A_g фазы CuO . Уширение и сдвиг КРС-пигов, главным образом, связан с квантово-размерным эффектом.

Нормализованные XANES-спектры К-края Cu синтезированных образцов оксидов меди представлены на рисунке 5.5г. Спектры анализировали исходя из их формы, проводя сравнение значений энергии края поглощения с референсными данными. Видно, что пики А-Е, присутствующие на всех спектрах, хорошо совпадают с пиками стандартного спектра Cu_2O . К тому же XANES-спектры подтверждают присутствие CuO в образцах $\text{CuO}_x-1.0$ и $\text{CuO}_x-1.5$.

На рисунке 5.6 изображены энергодисперсионные спектры синтезированных образцов. Видно, что на спектрах присутствуют лишь пики, соответствующие элементам Cu и O в разном соотношении для образцов, полученных при разных плотностях тока.

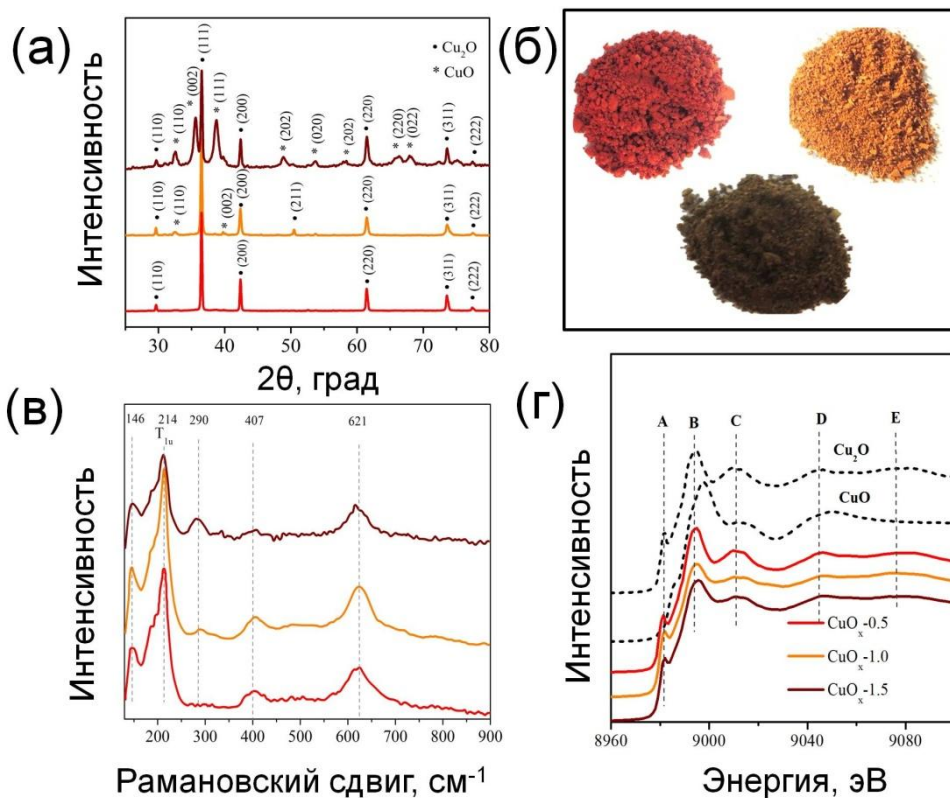


Рисунок 5.5 – Дифрактограммы (а), фотографии (б), спектры комбинационного рассеяния (в), XANES спектры (г) продуктов окисления меди, синтезированных в 2М NaCl при средних плотностях анодного и катодного импульсов симметричного тока 0,5 (красная кривая) 1,0 (оранжевая кривая) и 1,5 (коричневая кривая) A/cm^2

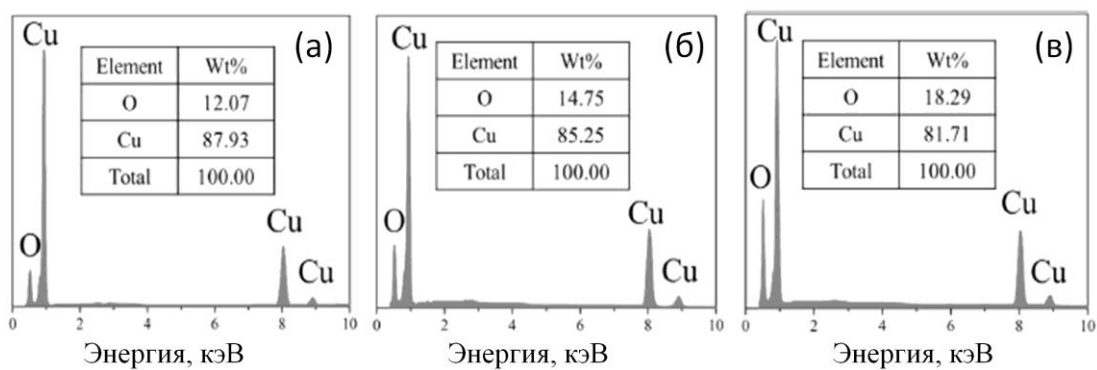


Рисунок 5.6 – Энергодисперсионные спектры образцов оксидов меди, синтезированных при средних плотностях анодного и катодного импульсов симметричного тока 0,5 (а), 1,0 (б) и 1,5 A/cm^2 (в)

На рисунке 5.7 представлены СЭМ и ПЭМ фотографии порошков CuO_x , которые демонстрируют их различную морфологию. Частицы $\text{CuO}_x-0.5$ представляют собой октаэдры с плоскостями (111), имеющими минимальную энергию. Порошки $\text{CuO}_x-1.0$ и $\text{CuO}_x-1.5$ состоят из полиэдрических частиц с множеством плоскостей (111) и (110). К тому же, на поверхности $\text{CuO}_x-1.0$ можно наблюдать отдельные хлопьевидные наночастицы, которые, вероятно, формируют слой на поверхности Cu_2O в образце $\text{CuO}_x-1.5$. На основании результатов физико-химического анализа полученных образцов, мы можем предположить, что эти наночастицы состоят из CuO , который также может быть получен при анодном растворении меди при недостатке ионов хлора в приэлектродной области [211].

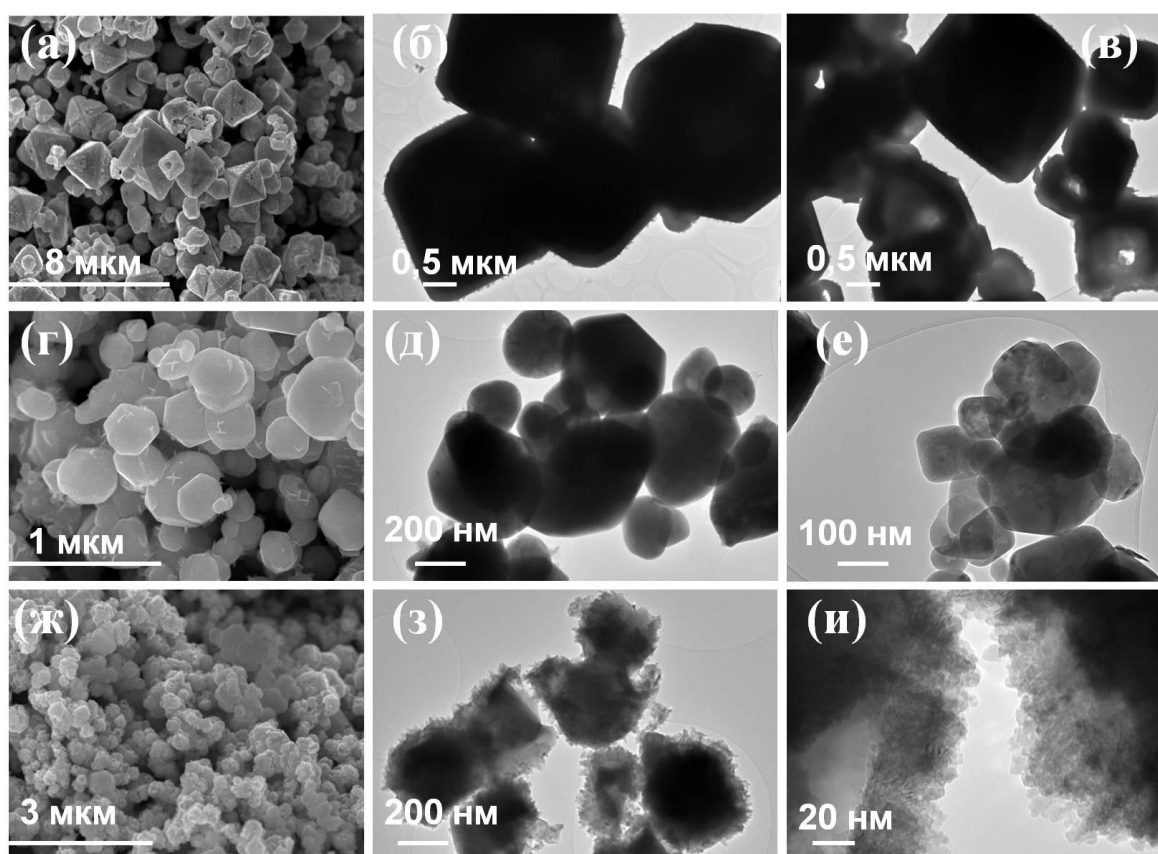


Рисунок 5.7 – СЭМ (а, г, ж) и ПЭМ (б, в, д, е, з, и) изображения образцов оксидов меди, синтезированных при средних плотностях анодного и катодного импульсов симметричного тока 0,5 (а - в), 1,0 (г - е) и 1,5 (ж - и) A/cm^2 в растворе 2M NaCl

Для установления механизма образования продуктов окисления меди были измерены профили потенциалов и токов, устанавливающихся на электродах при наложении переменного импульсного тока при различных плотностях (рисунок 5.8).

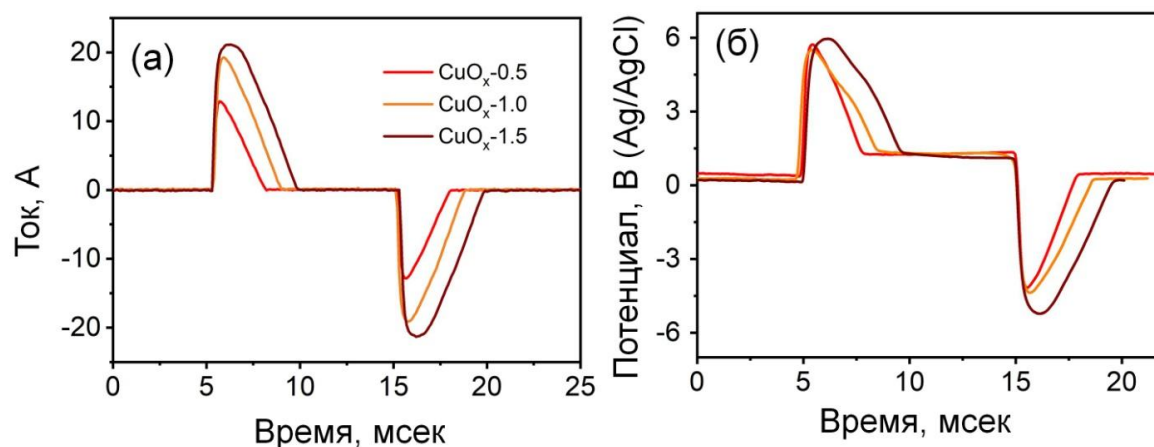
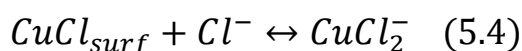
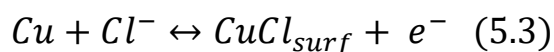
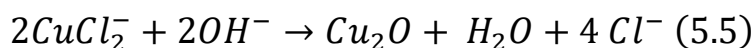


Рисунок 5.8 – Профили токов (а) и потенциалов (б), устанавливающихся на электродах при наложении симметричного переменного импульсного тока в растворе 2М NaCl

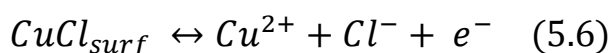
Процесс образования Cu_2O в растворах, содержащих ионы Cl^- , изучен достаточно подробно [212], что обусловлено в основном проблемой коррозионной стабильности меди в морской воде [213]. Электрохимическое растворение Cu при анодной поляризации в нейтральных и щелочных растворах сопровождается образованием растворимых хлоридных комплексов меди типа CuCl_n^{n-1} , при этом большинство исследователей считает, что $n=2$ [212].



Cu_2O образуется в результате реакции осаждения, а не прямого электрохимического образования из металла или хлорида меди.



Константа равновесия реакции (5.5) $K = 10^{20}$, т.е. образование Cu_2O практически необратимый процесс [213]. При низких перенапряжениях, т.е. в области потенциалов $-0,35 \div -0,15$ В, в 2 М NaCl при 60°C образование CuCl_2^- и соответственно Cu_2O лимитируется кинетикой процесса. При более анодных потенциалах скорость образования CuCl_{surf} превышает скорость образования комплексов CuCl_2^- и скорость их диффузии от поверхности электрода в объем раствора. В дальнейшем лимитирующей становится диффузия ионов хлора из объема раствора к поверхности электрода [214]. При потенциалах выше 0,1 В уже возможно дальнейшее окисление меди до Cu(II), т.е. конкуренция реакций образования комплексов CuCl_2^- (5.4) и свободных ионов Cu^{2+} из CuCl_{surf} (5.6), а общую скорость процесса определяет диффузия CuCl_2^- и Cu^{2+} от поверхности электрода в объем раствора [215, 216].



Таким образом, процесс электрохимического образования оксида меди (I) Cu_2O на постоянном токе стадийный, при этом скорость процесса и природа лимитирующей стадии определяются потенциалом, устанавливающимся на электроде в процессе синтеза.

Электрохимическое растворение меди в различных растворах сопровождается периодическими колебательными процессами [217]. Колебательный процесс связан с концентрационной поляризацией и омическими потерями в нарастающей на поверхности электрода пленке CuCl_{surf} или Cu_2O (в зависимости от pH электролита и его состава); ее пористой структурой и полупроводниковыми свойствами [218]. При наложении переменного тока периодически изменяющаяся полярность электродов делает процесс более сложным, но существенно ускоряет его. Симметричный переменный импульсный ток (ПИТ) с относительно невысоким коэффициентом заполнения 30-50 % был использован нами по нескольким причинам:

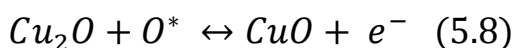
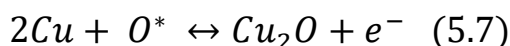
– В паузы, которые составляют 50-70 % времени синтеза, система находится в квази-равновесном состоянии и потенциалы электродов стремятся к равновесным для данных условий значениям.

– При относительно невысоких средних плотностях тока 0,5-1,5 А/см² реальные пиковые значения достигают 5-6 А/см². Это обеспечивает резкое и кратковременное выведение системы из состояния квазиравновесия и таким образом интенсифицирует процесс.

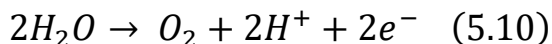
Высокие значения плотности тока в импульсах (рисунок 5.8а) обуславливают установление высоких потенциалов на электродах (рисунок 5.8б), на первый взгляд не характерных для электрохимии водных растворов – выше 5 В в положительный импульс и ниже -4 В - в отрицательный. В эти величины вносит вклад омическая составляющая, обусловленная повышением сопротивления приэлектродной области электролита за счет газонаполнения при выделении газообразных продуктов разложения воды, с одной стороны. С другой стороны, на электроде образуется пассивная пленка, состоящая из продуктов окисления меди полупроводникового характера. Так, потенциал медного электрода при поляризации постоянным током той же плотности, что и при ПИТ синтезе достигает 10-12 В. В некоторой степени эти значения носят качественный характер, позволяющий, однако, оценить вероятность протекания термодинамически возможных процессов электрохимического растворения меди под действием переменного импульсного тока.

Но, пожалуй, более важную информацию можно получить, анализируя величины потенциалов, устанавливающихся на электродах в периоды пауз, поскольку именно эти периоды составляют большую часть времени ПИТ синтеза. В паузах потенциалы электродов лежат в области 0,2-0,4 и 1,0-1,2 В после отрицательного и положительного импульсов, соответственно [204]. Именно при этих потенциалах идет образование $CuCl_{surf}$ и CuO .

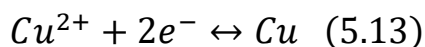
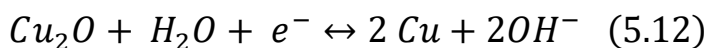
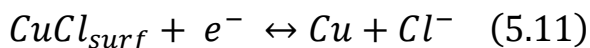
В хлорид-содержащих растворах потенциал коррозии меди составляет -0.3 В (Ag/AgCl) [219]. Это означает, что даже при отсутствии тока в цепи на электродах могут идти реакции образования $CuCl_{surf}$ или комплексов меди $CuCl_2^-$, которые при взаимодействии с водой, OH^- или другими активными кислородсодержащими частицами, образуют Cu_2O . В положительный импульс создаются условия для прямого окисления меди до Cu_2O (5) и CuO (6).



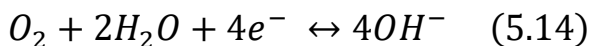
Возможно также выделение газообразных хлора и кислорода, хотя в присутствии ионов хлора перенапряжение выделения кислорода возрастает. Однако, мгновенные потенциалы достигают столь высоких значений, что следует учитывать вероятность и этого процесса. При этом локально изменяется рН приэлектродного слоя за счет образования катионов H^+ (5.10).



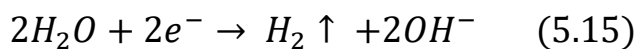
В отрицательный импульс возможна серия восстановительных процессов.



Кроме того, потенциал вполне достаточен для протекания реакции восстановления кислорода (12).



Выделение водорода (5.15) также возможно, поскольку потенциалы и локальные плотности тока в отрицательный импульс также очень высоки.



Реакции (5.14) и (5.15) сопровождаются повышением рН приэлектродного слоя, что благоприятно сказывается на процессе образования Cu_2O по реакции (5.5).

Кроме перечисленных реакций, которые периодически чередуются, и, соответственно, вызывают изменения в приэлектродном слое, при наложении переменного тока следует учитывать также:

- изменение структуры ДЭС;
- изменение направления диффузии ионов;
- чередование процессов кристаллизации и растворения кристаллов;
- образование пассивной пленки CuCl и CuO на поверхности, которые обладают полупроводниковыми свойствами и соответственно влияют на распределение заряда по поверхности электрода;
- в разные моменты синтеза оказывает влияние адсорбция и десорбция анионов например Cl^- , OH^- или CuCl_2^- .

Потенциал нулевого заряда меди (ПНЗ) иногда может отличаться более чем на 0,5 В [220]. Этот параметр зависит от типа электролита и метода подготовки поверхности электрода. ПНЗ меди в нейтральных растворах близок к -0,2 В (Ag/AgCl). Однако, это значение также может быть -0,1 В, что практически соответствует меди, покрытой поверхностными оксидами. Другими словами, во время синтеза поверхность меди заряжена положительно, что, в свою очередь, интенсифицирует процесс путем адсорбции на поверхности Cl^- и OH^- .

На рисунке 5.9 показаны электрохимические и химические реакции на медном электроде, которые термодинамически и кинетически возможны в различные стадии процесса [202]. Предлагаемая схема основана на литературных данных и измерении электродных потенциалов в процессе синтеза. В ней учтены только основные из возможных процессов, записаны они схематично в общем виде, поскольку детальный механизм любого процесса зависит от потенциала электрода, который в наших условиях

циклично изменяется во времени. Однако, эта схема дает представление о сложности процессов под действием ПИТ.

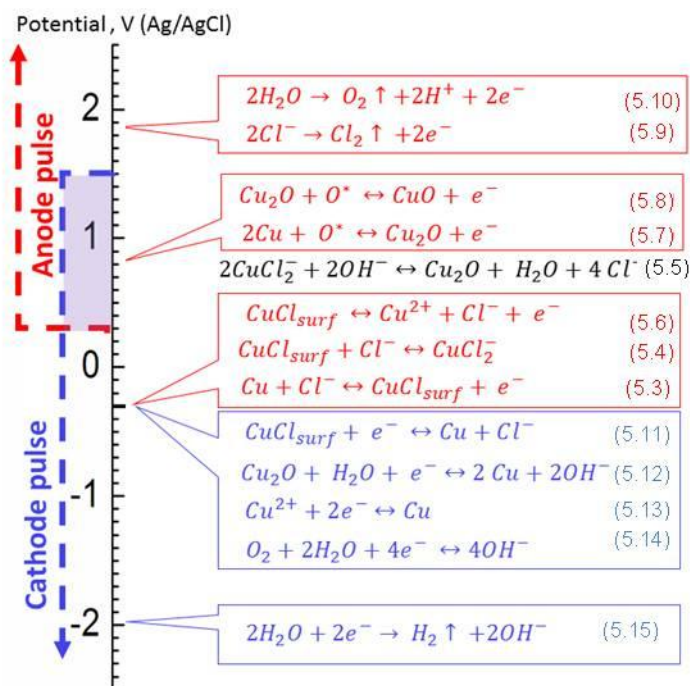


Рисунок 5.9 – Схема термодинамически и кинетически возможных электрохимических и химических реакций на медном электроде в процессе протекания переменного импульсного тока. Синие и красные пунктирные стрелки обозначают потенциалы, измеренные в положительный и отрицательный импульс, соответственно. Фиолетовый прямоугольник – окно потенциалов в периоды пауз между импульсами [202]

Во время положительного импульса, как и при наложении постоянного тока, возможно протекание следующих окислительных процессов [221, 222]:

- образование пленки $CuCl_{surf}$ (5.3) и комплекса $CuCl_2^-$ (5.4), который осаждается из раствора в виде Cu_2O (5.5) в приэлектродной области при $E > 0,3$ В;
- окисление $CuCl_{surf}$ в Cu^{2+} (5.6) при $E > -0,3$ В;
- прямое окисление Cu до CuO (5.8 и 5.7) при $E > 0,5$ В;
- разряд ионов хлора с выделением Cl_2 (5.9), и молекул H_2O с выделением O_2 (5.10) при пиковых потенциалах $E > 2$ В.

Во время отрицательного импульса, который начинается при $E = 0,25$ В, протекание реакций (5.3) – (5.6) все еще возможно, но также идут процессы восстановления, так как электродный потенциал ниже чем потенциал коррозии меди в нейтральном растворе NaCl при $E \leq -0,3$ В [9, 10].

При этом возможны процессы:

- восстановление $\text{CuCl}_{\text{surf}}$, Cu_2O и ионов Cu^{2+} до Cu (5.11), (5.12) и (5.13), соответственно;
- восстановление кислорода (5.14) [212] ;
- выделение водорода и образование OH^- (5.15) при $E < -2$ В. Этот процесс играет ключевую роль в интенсификации образования CuO_x , так как пузырьки H_2 обеспечивают удаление оксидных продуктов от поверхности электрода.

Приведенные выше данные по влиянию средней плотности тока и скважности на свойства порошков оксидов меди иллюстрируют возможности контроля свойств получаемых продуктов путем изменения условий синтеза (рисунок 5.10).

При плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$ и скважности $\leq 30 \%$ образуются преимущественно полые октаэдрические частицы Cu_2O ($\text{CuO}_x-0,5$). В таких условиях процесс роста частиц протекает медленно, а скорости образования $\text{CuCl}_{\text{surf}}$ (5.4) и Cu_2O (5.5) соизмеримы. Под действием переменного импульсного тока пузырьки H_2 , выделяющиеся во время отрицательного импульса, не успевают вырасти, так как рост таких пузырьков, главным образом, протекает из-за поверхностной диффузии по механизму коалесценции [223]. Таким образом, поверхность электрода покрыта маленькими пузырьками, которые служат центрами нуклеации для Cu_2O (5.5) в приэлектродной области в следующую паузу. В начале анодного импульса, заряд поверхности электрода быстро меняется, и пузырьки водорода отрываются с образованием частиц Cu_2O (рисунок 5.10а).

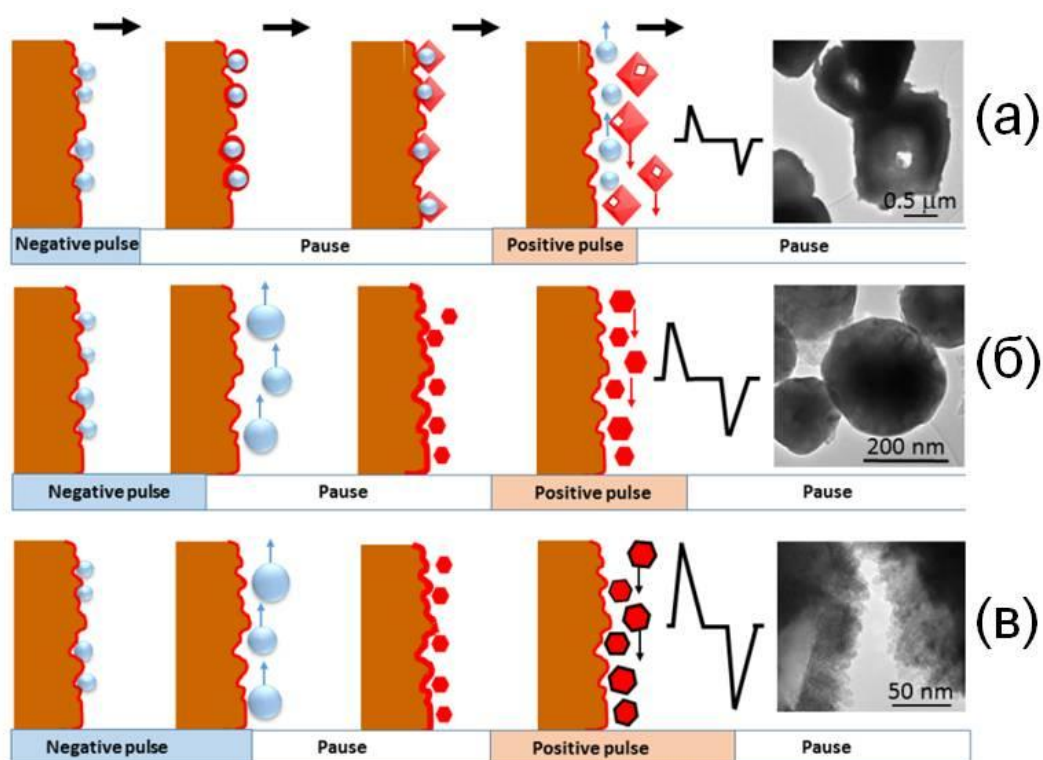


Рисунок 5.10 – Схематическое изображение CuO_x различного состава и морфологии, полученных под действием переменного импульсного тока

При плотности тока $1,0 \text{ A/cm}^2$ и скважности 40%, пузырьки H_2 коалесцируют и отрываются от электрода во время более длинного отрицательного импульса. Cu_2O кристаллизуется в растворе в приэлектродной области. Высокая истинная плотность тока обуславливает очень высокие скорости процессов и, следовательно, резкое локальное изменение концентраций реагентов в приэлектродном слое. Создаются экстремально нестационарные условия роста кристаллов. Так в положительный импульс приэлектродный слой обедняется ионами хлора, создаются условия для прямого окисления меди до Cu_2O и CuO . И чем выше плотность тока, тем больше дефицит ионов хлора и, следовательно, больше образуется кристаллитов CuO (рисунок 5.10б).

При плотности тока $1,5 \text{ A/cm}^2$ происходит формирование двухслойных композитов $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ (рисунок 5.10в). В этом случае импульсы длиннее (скважность 50%), при этом могут протекать окислительные процессы, ведущие к образованию небольших пластинчатых кристаллов CuO на

поверхности Cu_2O благодаря резкому изменению концентрации и pH в приэлектродной области [62].

5.1.2 Влияние электролита на скорость и состав продуктов окисления меди

Было исследовано влияние природы электролита (Na_2SO_4 , NaOH , NaF , NaCl , KCl , BaCl_2) на скорость окисления меди и состав продуктов. В хлоридсодержащих электролитах скорость окисления меди под действием асимметричного ПИТ несколько снижается в ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{Ba}$, а под действием симметричного ПИТ остается практически постоянной, хотя в целом поведение электрода и состав продуктов практически одинаковы (рисунок 5.11).

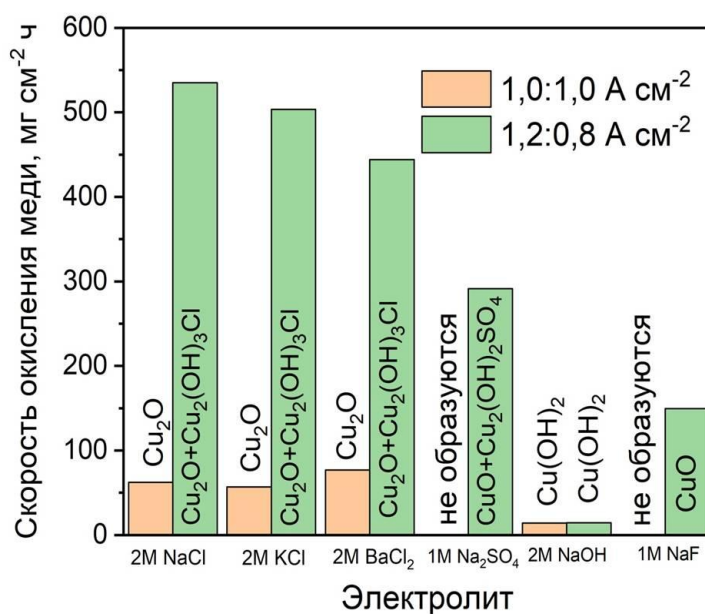


Рисунок 5.11 – Скорость и продукты окисления меди в различных электролитах под действием симметричного и асимметричного ПИТ

В растворе NaOH медные электроды растворяются с образованием гидроксида меди, а электрод пассивируется слоем CuO вне зависимости от характера тока. В NaF скорость окисления меди существенно ниже, чем в хлоридных растворах, и при использовании асимметричного тока образуется

очень мелкодисперсный порошок CuO черно-коричневого цвета (рисунок 5.12а, синяя кривая).

Наиболее интересным было поведение меди в растворе сульфата натрия. Под действием симметричного импульсного тока электроды пассивируются. При наложении асимметричного тока с преобладанием анодного импульса $j_a:j_k$ 1,2:0,8 А/см² электрод растворяется с образованием ионов Cu²⁺, которые реагируют с сульфат-ионами и щелочью с образованием коричневых хлопьев состоящих из 2-х фаз: CuO и гидросульфата меди Cu₂(OH)₂SO₄ (рисунок 5.12а, черная и красная кривые).

Если синтез проводить в условиях интенсивного перемешивания электролита, то образуются голубые хлопья нерастворимого Cu(OH)₂, который при стоянии со временем становится коричневым, превращаясь в смесь CuO и Cu₂(OH)₂SO₄ (рисунок 5.12а, красная кривая).

При анодном растворении меди в растворе Na₂SO₄ ионы Cu²⁺ и OH⁻, образуются на поверхности анода и катода, соответственно. Затем ионы Cu²⁺ реагируют с ионами OH⁻ с образованием Cu(OH)₂. На самом деле, образование CuO включает в себя адсорбцию/десорбцию и диффузионные процессы. При этом, восстановление ионов меди на катоде по реакции $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, $E^0 = 0,34$ V не происходит. Это может быть связано с малыми концентрациями ионов меди в растворе, так как они практически сразу реагируют с гидроксид ионами.

Таким образом, в растворе электролита формируются наноразмерные аморфные частицы Cu(OH)₂. В дальнейшем в результате реакции дегидратации Cu(OH)₂ образуются зародыши CuO, которые затем агрегируются в частицы различной морфологии. При этом стоит отметить, что без перемешивания черный осадок CuO образуется практически сразу в приэлектродном слое катодного пространства (рисунок 5.12а, черная кривая). Это, вероятно, связано с тем, что сильно щелочная среда благоприятствует быстрой дегидратации гидроксида меди (II). При перемешивании CuO

образуется медленно, о чем свидетельствует переход цвета осадка от голубого к черному при стоянии суспензии.

В работе [106] при окислении меди в потенциодинамическом режиме были обнаружены CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При этом осадок в суспензии медленно изменял цвет от голубого до черно-коричневого, так как голубой гидроксид меди менее стабильный.

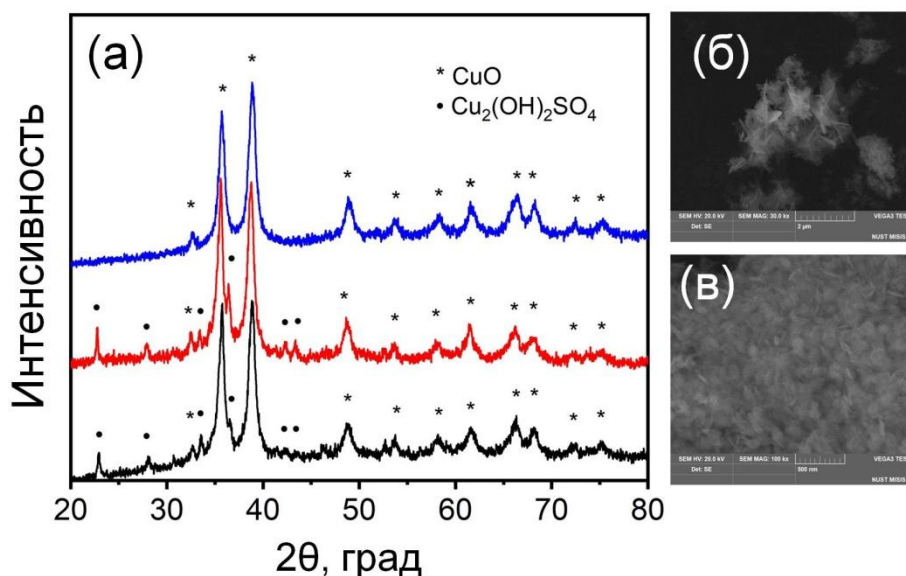
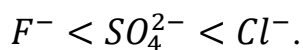


Рисунок 5.12 – Дифрактограммы продуктов окисления меди в 1М Na_2SO_4 (без перемешивания и с перемешиванием: черная и красная кривая, соответственно) и в 1М NaF (синяя кривая) (а) и СЭМ фотографии продуктов окисления меди в 1М Na_2SO_4 без перемешивания (б) и с перемешиванием (в) при средних плотностях ПИТ 1,2;0,8 A/cm^2

Формирование оксида меди с разной степенью окисления в электролитах разного состава, а именно Cu_2O в NaCl , CuO в Na_2SO_4 и CuO в NaF , связано с тем, что адсорбция аниона электролита на поверхности раздела фаз металл/раствор создает отрицательный заряд в ДЭС меди, что облегчает отрыв катиона меди от поверхности металла в раствор. Однако, анионы обладают разной специфической адсорбцией на поверхности меди. Известно, что адсорбционная способность анионов на поверхности электрода увеличивается в ряду [224]:



Этот ряд отражает уменьшение энергии сольватации анионов, при этом F^- является сильно сольватированным и, поэтому, слабо (или неспецифически) адсорбирующимся.

Поэтому в присутствии NaCl окисление может протекать через две последовательные стадии (одноэлектронный перенос): $Cu \rightarrow Cu(I)$, $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$. Однако в присутствии более слабо адсорбирующихся анионов, таких как SO_4^{2-} и F^- процесс электрохимического растворения меди становится более сложным и протекает одностадийно (через двухэлектродный перенос) $Cu \rightarrow Cu(II)$ [225].

5.1.3 Фотокаталитические свойства оксидов меди

Необходимым условием работы полупроводникового материала под действием света видимого спектра является достаточная ширина запрещенной зоны – минимальная энергия для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Значения ширины запрещенной зоны по литературным данным для Cu_2O – 2,17 эВ, для CuO 1,2 – 2,6 эВ в зависимости от метода синтеза [226], поэтому оксиды меди рассматривают в качестве потенциальных фотокатализаторов, активных в видимом свете. На рисунке 5.13 показано графическое определение ширины запрещенной зоны E_g образца $CuO_{x-1.0}$ с использованием функции Кубелки-Мунка. Значение E_g составило 2,38 эВ, что согласуется с результатами, полученными в работе [227] (2,3 эВ).

Фотокаталитическая активность синтезированных оксидов меди была исследована в реакции фотодегградации метилового оранжевого под действием видимого света. Установлено, что синтезированные оксиды меди проявляют чрезвычайно низкую эффективность в реакциях деградации МО под действием видимого света (около 1%), что вероятно связано с их электронной структурой и возможной фотокоррозией [228, 229].

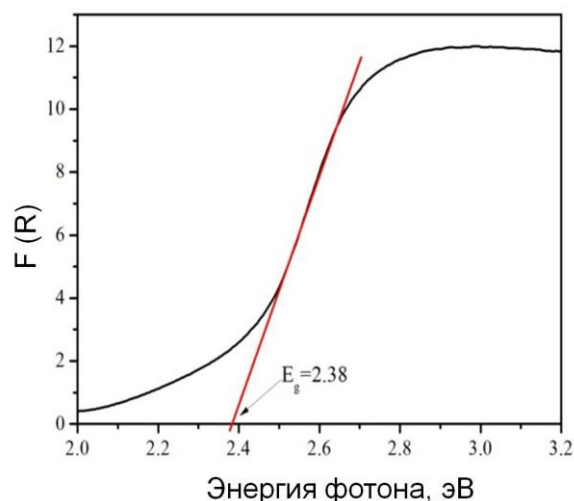
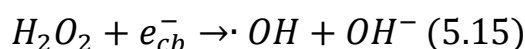


Рисунок 5.13 – Графический расчет ширины запрещенной зоны образца CuO_x -1.0 с использованием функции Кубелки-Мунка

Однако, эффективность значительно возросла при добавлении в фотокаталитическую систему пероксида водорода H_2O_2 . Похожие результаты были получены в работе, где фотокаталитическая активность Cu_2O , CuO $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ наблюдалась только в присутствии пероксида водорода [230]. На основании проведенных экспериментов в видимом свете без добавления пероксида водорода, а также повторения известных методик, авторами в другой работе [229] было высказано предположение, что сами оксиды меди не проявляют фотоактивности в реакциях прямого окисления красителей, и, поставлены под сомнение данные о их высокой эффективности в отсутствие пероксида водорода, приведенные в литературе. H_2O_2 принимает участие в реакции (5.15), тем самым повышая эффективность разделения фотогенерированных пар и образования гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$:



Из рисунка 5.14 видно, что максимальная эффективность наблюдалась в присутствии CuO_x -1.0 под действием видимого света. Это, вероятно, связано с влиянием состава и морфологии частиц на их фотокаталитическую активность [231]. Очевидно, что продукт, содержащий значительное количество CuO , обладает наименьшей активностью. В работе было

показано, что дизайн морфологии кристаллов в ходе синтеза открывает новые возможности управления фотокаталитической активностью материалов, в том числе оксидов меди [232].

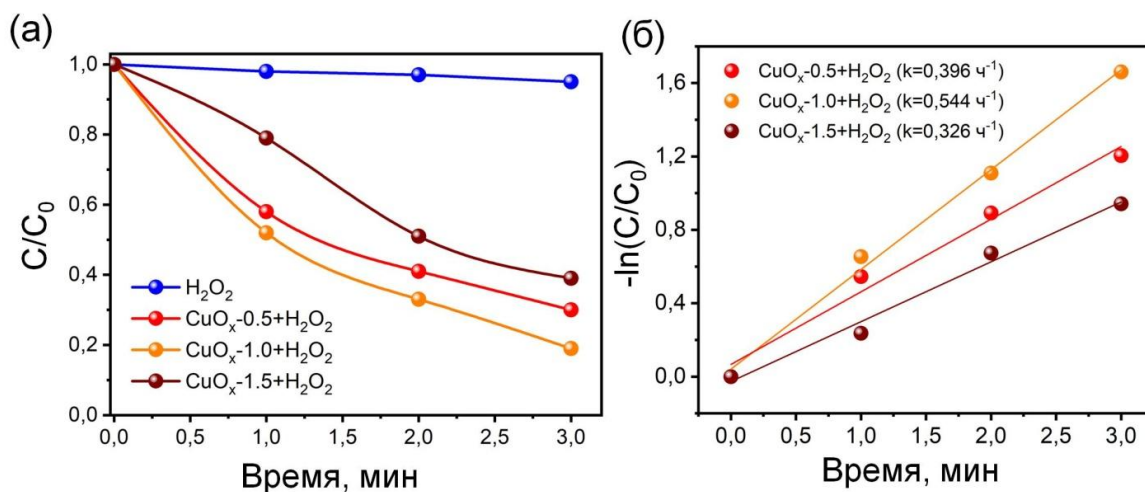


Рисунок 5.14 – Фотокаталитическое окисление метилового оранжевого под действием видимого света (а) и кинетика его фотодеградации (б)

5.2 Электрокаталитические свойства оксидов меди

Электрокаталитические свойства оксидов меди были исследованы в реакции электроокисления метанола. На рисунке 5.15 показаны ЦВА образцов CuO_x/C в фоне (0,1 М NaOH) и в присутствии 0,25 М CH_3OH при скорости развертки потенциала 50 мВ/с. Известно, что окисление метанола на поверхности меди протекает при определенных потенциалах, при которых происходит образование $Cu(OH)_2$ [233].

При этом потенциал начала окисления и анодная плотность тока являются важными параметрами этого процесса. Из рисунка 5.14 видно, что потенциалы начала окисления практически одинаковы для всех образцов (0,42 – 0,44 В). Полученные значения согласуются с результатами, представленными в литературе для материалов на основе оксидов/гидроксидов меди (таблица 5.1). При этом потенциале в щелочи на поверхности электрода происходит образование $CuOON$.

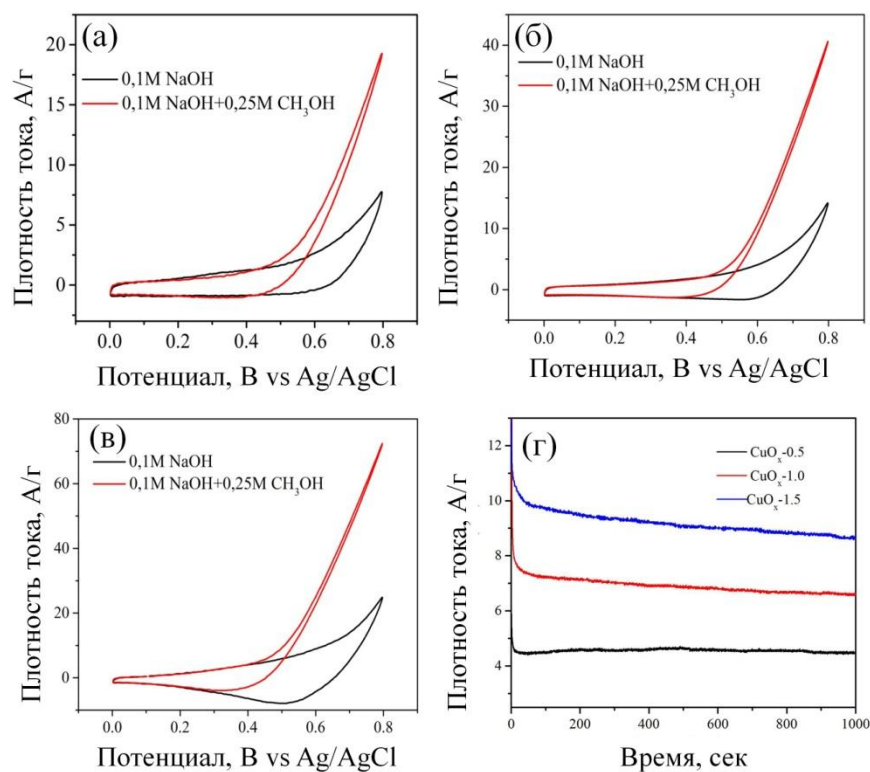
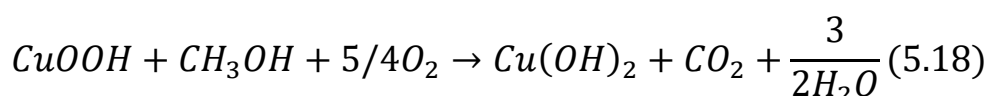
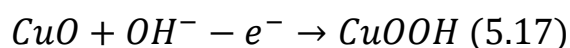
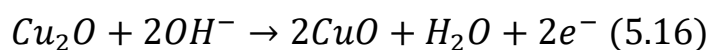


Рисунок 5.15 – ЦВА электродов на основе оксидов меди, синтезированных при плотности 0,5 А/см² (а), 1,0 А/см² (б) и 1,5 А/см² (в) при скорости развертки 50 мВ/с и хроноамперометрические кривые, снятые при потенциале 0,6 В (vs Ag/AgCl) в электролите состава 0,1 М NaOH+0,25 М CH₃OH (г)

Окисление метанола происходит при определенном потенциале, при котором формируется Cu(OH)₂ и CO₂ с резким ростом анодной плотности тока, что свидетельствует о протекании процесса на поверхности электрода[234]. Видно, что анодная плотность тока и, соответственно, электрокаталитическая активность, возрастает в ряду CuO_x-0.5 < CuO_x-1.0 < CuO_x-1.5. Стоит отметить, что активность CuO_x-1.5 при потенциале 0,6 В, по крайней мере, в 4 раза больше, чем активность образца CuO_x-0.5. Стоит отметить, что авторами была продемонстрирована повышенная активность CuO по сравнению с Cu₂O [67].

Соответствующий механизм электрокаталитического окисления метанола может быть представлен следующим образом:



Электрохимическая стабильность синтезированных образцов была протестирована с использованием метода хроноамперометрии при 0,6 В (vs Ag/AgCl) в течение 1000 секунд (рисунок 5.15г). Видно, что потеря активности, около 11,0 и 9,6 % наблюдалась для образцов CuO_x -1.5 и CuO_x -1.0, соответственно. Потеря активности может быть также связана с уменьшением концентрации метанола в системе и появлением побочных продуктов реакции.

Таблица 5.1 – Сравнение электрокаталитических свойств оксидов меди в реакции окисления метанола

Образец	Потенциал начала окисления (Ag/AgCl), В	Плотность тока (потенциал), А/г (В)	Электролит	Ссылка
$\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}$	0,44	55,0 (0,64)	1 М КОН+0,5 М CH_3OH	[68]
CuO/Cu	0,44	50,0 (0,64)	1 М КОН+0,5 М CH_3OH	[68]
Cu_2O	0,46	10,0 (0,54)	1М КОН + 0,5 М CH_3OH	[67]
CuO	0,46	29,4 (0,54)	1М КОН + 0,5 М CH_3OH	[67]
CuO_2/CuO	0,42	25,0 (0,6)	0,1 М КОН+0,25 М CH_3OH	Наст. работа

5.3 Исследование оксидов меди в качестве материалов суперконденсаторов

Емкостные свойства оксидов меди, синтезированных при плотностях анодного и катодного импульсов симметричного тока 0,5, 1,0 и 1,5 А/см² в растворе 2М NaCl, были исследованы методом циклического заряда/разряда в 1М Na₂SO₄. Часто в качестве раствора электролита для проведения исследований емкостных свойств материала используют водный раствор

КОН, так как значения удельной емкости в нем выше по сравнению, например, с Na_2SO_4 благодаря маленькому размеру ионов K^+ и OH^- , что обуславливает быстрое протекание процесса интеркаляции. С другой стороны, КОН, особенно высокой концентрации, обладает сильным коррозионным действием, что ограничивает его применение в коммерческих суперконденсаторах [235]. Удельная емкость была рассчитана по следующей формуле:

$$C_s = \frac{I \times t}{\Delta V \times m} \quad (5.19)$$

где I – ток разряда, t – время разряда, m – масса активного материала на электроде, ΔV – окно потенциалов.

Циклические зарядно-разрядные кривые приведены на рисунке. Удельные емкости составили 163,3, 126,7 и 82,7 Ф/г для образцов CuO_x -0,5; CuO_x -1,0 и CuO_x -1,5, соответственно. Стоит отметить, что значения удельных емкостей соизмеримы, а в большинстве случаев даже выше значений, полученных для материалов на основе оксидов меди, полученных другими методами (Таблица 5.2).

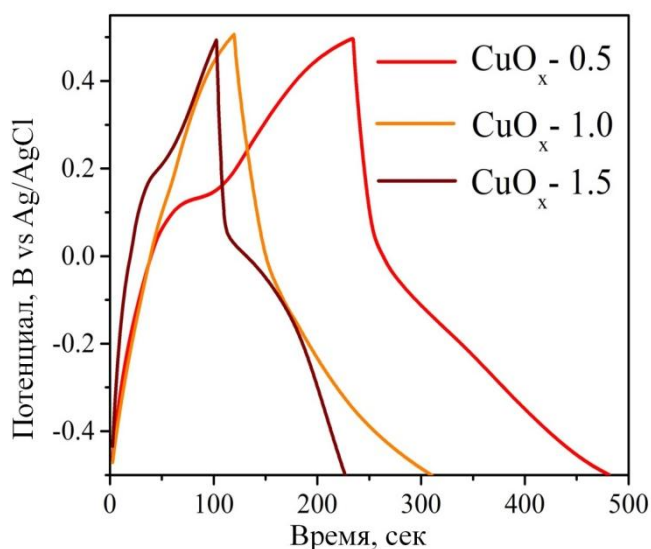


Рисунок 5.16 – Зарядно-разрядные кривые образцов CuO_x при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$ в $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$

Таблица 5.2 – Сравнение удельных емкостей материалов на основе оксида меди, полученных различными методами

Материал	Удельная емкость, Ф/г	Окно потенциалов, В	Электролит	Метод синтеза	Ссылка
rGO-Cu ₂ O	195,0	-0.8 to 0.8 (Ag/AgCl)	Na ₂ SO ₄	Жидкофазное восстановление	[236]
CuO/Cu	158,0	-0,6 – 0 (SCE)	1M Na ₂ SO ₄	Жидкофазный	[237]
Кубические частицы Cu ₂ O	132,0	0–0.8 (Hg/HgO)	2 М КОН	Полиоольный	[70]
Cu ₂ O «цветы»	45,0	0–0.8 (Hg/HgO)	2 М КОН	Полиоольный	[70]
Cu ₂ O сферы	144,0	0–0.8 (Hg/HgO)	2 М КОН	Полиоольный	[70]
RGO/Cu ₂ O/Cu	98,5	- 0.8 - 0 (SCE)	1 М КОН	Гидротермальный	[238]
CuO _x /C	147,0	-1,0 – (-0,3) (Hg/HgO)	3.0 М КОН	Гидротермальный	[72]
CuO _x -0,5	163,3	-0.5 to 0.5 (Ag/AgCl)	1M Na ₂ SO ₄	Электрохимический под действием ПИТ	Наст. работа
CuO _x -1,0	126,7				

5.4 Заключение по главе 5

Исследована кинетика и состав продуктов окисления меди в условиях НЭ в различных электролитах в зависимости от характера тока. Показано, что:

- в хлоридсодержащих электролитах скорость окисления растет при увеличении асимметрии тока и при увеличении плотности симметричного тока;
- продукты окисления меди в растворе 2М NaCl под действием анодного импульсного $j_a:j_k$ 1,2:0 А/см² или асимметричного переменного импульсного тока $j_a:j_k$ 1,2:0,4 А/см² состоят из двух фаз: оксида меди (I) Cu₂O и гидроксохлорида меди Cu₂(ОН)₃Cl, при этом образуются достаточно крупные частицы от 0,1 до 2 мкм, морфология которых не меняется при изменении асимметрии тока;
- в растворе 2М NaOH медь медленно окисляется с образованием Cu(ОН)₂ вне зависимости от характера тока;

– медь окисляется медленно и только под действием асимметричного тока в растворе 1,0 М NaF с образованием CuO и смеси CuO+Cu₂(OH)₂SO₄ в 1М Na₂SO₄.

Варьирование плотности симметричного ПИТ в 2М NaCl позволяет получать оксиды меди с разным составом и морфологией. При плотности тока 0,5 А/см² продуктом окисления меди является крупные (1-5 мкм) частицы Cu₂O в форме октаэдров с плоскостями (111). При увеличении плотности тока до 1,0 и 1,5 А/см² формируются более мелкие полиэдрические с множеством плоскостей (111) и (110) частицы Cu₂O, на поверхности которых наблюдаются отдельные при 1 А/см² хлопьевидные наночастицы CuO. При плотности тока 1,5 А/см² частицы CuO формируют слой на поверхности Cu₂O с образованием двухслойных композитов Cu₂O/CuO. Предложены механизмы формирования продуктов окисления меди, учитывающие влияние плотности тока на комплекс возможных химических и электрохимических процессов, протекающих у поверхности электрода под действием ПИТ.

Исследована каталитическая активность полученных оксидных материалов в различных процессах. Показано, что

– фотоактивность в реакции фотодеградации метилового оранжевого под действием видимого света в присутствии пероксида водорода увеличивается в ряду CuO_x-1,5 < CuO_x-0,5 < CuO_x-1,0;

– электрокаталитическая активность в реакции окисления метанола увеличивается в ряду CuO_x-0,5 < CuO_x-1,0 < CuO_x-1,5.

Исследованы перспективы применения полученных оксидных материалов в качестве электродов суперконденсаторов. Удельные емкости материалов на основе оксидов меди составили 163,3, 126,7 и 82,7 Ф/г для образцов CuO_x-0,5; CuO_x-1,0 и CuO_x-1,5, что соизмеримо или выше литературных значений для оксидов меди, полученных другими методами.

Заключение

- 1) Исследована кинетика окисления Ti, Zn, Cu в условиях нестационарного электролиза в различных электролитах; на основании анализа состава и морфологии продуктов окисления, потенциалов, устанавливаемых в различные фазы синтеза, и литературных данных предложены механизмы процессов, учитывающие влияние характера тока и природы металла и электролита.
- 2) Для всех исследованных металлов (Ti, Zn, Cu) скорость окисления растет с увеличением средней плотности тока и асимметрии переменного импульсного тока, достигая наибольшего значения при наложении анодного импульсного тока в хлоридсодержащих электролитах.
- 3) В условиях нестационарного электролиза в хлоридсодержащих электролитах титан окисляется с образованием аморфного (анодный импульсный ток) или низкокristаллического (переменный импульсный ток, $j_a:j_k 1,0:0,2 \text{ A/cm}^2$) диоксида титана.
- 4) Размер и морфология частиц ZnO, полученных в условиях нестационарного электролиза из хлоридных электролитов, определяется:
 - степенью асимметрии тока – анизотропия (D_{002}/D_{100}) частиц ZnO растет при уменьшении асимметрии тока;
 - плотностью тока – с ростом средней плотности тока $j_a:j_k$ размер частиц растет вследствие более интенсивной генерации гидроксид-ионов в катодный период;
 - составом электролита – размер и степень анизотропии частиц ZnO увеличивается в ряду $\text{LiCl} < \text{KCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl}$ от преимущественно равноосных частиц в LiCl до анизотропных вытянутых в NaCl и пластинчатых в Na_2SO_4 .
- 5) Применение переменного импульсного тока способствует формированию точечных дефектов в катионных и анионных подрешетках TiO_2 и ZnO.

б) Варьирование плотности симметричного переменного импульсного тока в 2М NaCl позволяет управлять составом и морфологией продуктов окисления меди; предложены механизмы формирования продуктов окисления меди, учитывающие влияние плотности тока на комплекс возможных химических и электрохимических процессов, протекающих у поверхности электрода под действием переменного импульсного тока.

7) Исследована фотокаталитическая активность оксидов титана, цинка и меди, полученных в условиях нестационарного электролиза, по отношению к трудноокисляемым органическим соединениям; установлены кинетические параметры и механизмы процессов. Показано, что:

– фотокаталитическая активность ZnO в реакции фотодеградации и минерализации (УФ излучение) ципрофлоксацина зависит от природы используемого для синтеза электролита и увеличивается в ряду $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} < \text{KCl} < \text{LiCl}$;

– в реакции фотодеградации (УФ излучение) метиленового синего высокую адсорбционную и фотокаталитическую активность проявляет TiO_2 (2М NaCl, $j_a:j_k$ 1,0:0,2 А/см²) без дополнительной термообработки, а в реакции фотодеградации родамина Б TiO_2 , термообработанный при температуре 400°С; с ростом температуры термообработки фотоактивность материалов снижается;

– реакция фотодеградации (видимый свет) метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода эффективно протекает на частицах Cu_2O (2 М NaCl, $j_a=j_k=1,0$ А/см²).

– TiO_2 -500 имеет высокую активность и селективность в процессах окисления 5-гидроксиметилфурфурола до 2,5-диформилфурана; доказана возможность его многократного использования без снижения каталитической активности.

8) Изучены перспективы применения оксидов меди в качестве электроактивных материалов в устройствах электрохимической энергетики.

Показано, что Cu_2O (2М NaCl, $j_a=j_k=0,5 \text{ A/cm}^2$) и $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ (2М NaCl, $j_a=j_k=1,5 \text{ A/cm}^2$) могут быть рекомендованы в качестве материалов электродов суперконденсаторов и анодов метанольных топливных элементов, соответственно.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications / D.-P. Häder, A.T. Banaszak, V.E. Villafañe [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2020. – V. 713. – P. 136586.
2. Proskuryakova, L.N. Global water trends and future scenarios for sustainable development: The case of Russia / L.N. Proskuryakova, O. Saritas, S. Sivaev // *J. Clean. Prod.* – 2018. – V. 170. – P. 867 – 879.
3. Tkaczyk, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review / A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak // *Sci. Total Environ.* – 2020. – V. 717. – P. 137222.
4. Occurrence and distribution of antibiotics and antibiotic resistant genes in water and sediments of urban rivers with black-odor water in Guangzhou, South China / Y.-H. Huang, Y. Liu, P.-P. Du [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2019. – V. 670. – P. 170 – 180.
5. Wang, J. The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview / J. Wang, R. Zhuan, L. Chu // *Sci. Total Environ.* – 2019. – V. 646. – P. 1385 – 1397.
6. Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban areas / E. Szekeres, C.M. Chiriac, A. Baricz [et al.] // *Environ. Pollut.* – 2018. – V. 236. – P. 734 – 744.
7. Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects / M.-C. Danner, A. Robertson, V. Behrends [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2019. – V. 664. – P. 793 – 804.
8. Sanganyado, E. Antibiotic resistance in drinking water systems: Occurrence, removal, and human health risks / E. Sanganyado, W. Gwenzi // *Sci. Total Environ.* – 2019. – V. 669. – P. 785 – 797.

9. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants / X. Van Doorslaer, J. Dewulf, H. Van Langenhove [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2014. – V. 500-501.– P. 250 – 269.
10. Fluoroquinolones (FQs) in the environment: A review on their abundance, sorption and toxicity in soil / L. Riaz, T. Mahmood, A. Khalid [et al.] // *Chemosphere.* – 2018. – V. 191. – P. 704 – 720.
11. Butterfly cluster like lamellar BiOBr/TiO₂ nanocomposite for enhanced sunlight photocatalytic mineralization of aqueous ciprofloxacin / J. Rashid, A. Abbas, L.C. Chang [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2019. – V. 665.– P. 668 – 677.
12. Akerdi, A.G. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review / A.G. Akerdi, S.H. Bahrami // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2019. – V. 7(5).– P. 103283.
13. Wang, J. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism / J. Wang, S. Wang // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 401.– P. 126158.
14. Martínez-Huitle, C.A. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment / C.A. Martínez-Huitle, M. Panizza // *Curr. Opin. Electrochem.* – 2018. – V. 11.– P. 62 – 71.
15. Zhu, D. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review / D. Zhu, Q. Zhou // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* – 2019. – V. 12.– P. 100255.
16. Template free synthesis, characterization and application of nano ZnO rods for the photocatalytic decolourization of methyl orange / N.U. Sangari, B. Jothi, S.C. Devi [et al.] // *J. Water Process Eng.* – 2016. – V. 12.– P. 1 – 7.
17. Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture / D. Štrbac, C.A. Aggelopoulos, G. Štrbac [et al.] // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2018. – V. 113.– P. 174 – 183.

18. Mutual interplay of ZnO micro- and nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process / D. Smazna, S. Shree, O. Polonskyi [et al.] // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2019. – V. 7(2).– P. 103016.
19. Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies / A.A. Isari, A. Payan, M. Fattahi [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 462. – P. 549 – 564.
20. Eco-friendly green and biosynthesis of copper oxide nanoparticles using *Citrofortunella microcarpa* leaves extract for efficient photocatalytic degradation of Rhodamin B dye form textile wastewater / M. Rafique, F. Shafiq, S.S. Ali Gillani [et al.] // *Optik.* – 2019. –V.208. – P. 164053.
21. Degradation of ciprofloxacin in aqueous bismuth oxybromide (BiOBr) suspensions under visible light irradiation: A direct hole oxidation pathway / X. Zhang, R. Li, M. Jia [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 274. – P. 290 – 297.
22. Sono-solvothermal hybrid fabrication of BiOCl-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀/rGO nano-heterostructure photocatalyst with efficient solar-light-driven performance in degradation of fluoroquinolone antibiotics / M. Shabani, M. Haghghi, D. Kahforoushan [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2019. – V. 193. – P. 335 – 350.
23. An innovative transformation of waste toner powder into magnetic g-C₃N₄-Fe₂O₃ photocatalyst: Sustainable e-waste management / S. Babar, N. Gavade, H. Shinde [et al.] // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2019. – V. 7(2). – P. 103041.
24. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis / M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi [et al.] // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95(1). – P. 69 – 96.
25. Mechanism of Photocatalysis. In: *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications* / J. Zhang, B. Tian, L. Wang [et al.] // Springer Singapore: Singapore. – 2018. – P. 1 – 15.

26. Herrmann, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions / J.-M. Herrmann // *Appl. Catal. B.* – 2010. – V. 99(3). – P. 461–468.
27. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review / K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai [et al.] // *Water Res.* – 2016. – V. 88. – P. 428–448.
28. Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7 / Y. Chen, S. Yang, K. Wang [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2005. – V. 172(1). – P. 47–54.
29. Native Defects in ZnO: Effect on Dye Adsorption and Photocatalytic Degradation / F. Liu, Y.H. Leung, A.B. Djurišić [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117(23). – P. 12218-12228.
30. Photocatalytic Selective Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde to 2,5-Furandicarbaldehyde in Water by Using Anatase, Rutile, and Brookite TiO₂ Nanoparticles / S. Yurdakal, B.S. Tek, O. Alagöz [et al.] // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2013. – V. 1(5). – P. 456–461.
31. Design, modification and application of semiconductor photocatalysts / L. Wang, J. Zhao, H. Liu [et al.] // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2018. – V. 93. – P. 590–602.
32. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications / C. Karthikeyan, P. Arunachalam, K. Ramachandran [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2020. – V. 828. – P. 154281.
33. Koide, S. Disinfecting efficacy of a plastic container covered with photocatalyst for postharvest / S. Koide, T. Nonami // *Food Control.* – 2007. – V. 18(1). – P. 1–4.
34. Kalaivani, T. Role of Temperature on the Phase Modification of TiO₂ Nanoparticles Synthesized by the Precipitation Method / T. Kalaivani, P. Anilkumar // *Silicon.* – 2018. – V. 10(4). – P. 1679–1686.

35. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials / J. Chen, F. Qiu, W. Xu [et al.] // *Appl. Catal. A.* – 2015. – V. 495.– P. 131 – 140.
36. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review / M.R. Al-Mamun, S. Kader, M.S. Islam [et al.] // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2019. – V. 7(5). – P. 103248.
37. Analysis of air photocatalytic purification using a total hazard index: Effect of the composite TiO₂/zeolite photocatalyst / N.S. Kovalevskiy, M.N. Lyulyukin, D.V. Kozlov [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2018. – V. 358.– P. 302-309.
38. Hanaor, D.A.H. Review of the anatase to rutile phase transformation / D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell // *J. Mat. Sci.* – 2011. – V. 46(4). – P. 855 – 874.
39. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis / R. Katal, S. Masudy-Panah, M. Tanhaei [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 384.– P. 123384.
40. Saputera, W.H. Ti³⁺-containing titania: Synthesis tactics and photocatalytic performance / W.H. Saputera, G. Mul, M.S. Hamdy // *Catal. Today.* – 2015. – V. 246. – P. 60 – 66.
41. Wang, J. Self-doped TiO_{2-x} nanowires with enhanced photocatalytic activity: Facile synthesis and effects of the Ti³⁺ / J. Wang, P. Yang, B. Huang // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V. 356. – P. 391 – 398.
42. High-Efficiency Photocatalysis of Self-Hydroxylated TiO₂ Nanocrystals for Water Splitting / S. Yu, C. Fan, B. Han [et al.] // *ChemistrySelect.* – 2019. – V. 4(47). – P. 13998 – 14003.
43. Kołodziejczak-Radzimska, A. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review / A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski // *Materials.* – 2014. – V. 7(4). – P. 2833 – 2881.

44. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO / K. Qi, B. Cheng, J. Yu [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 727.– P. 792 – 820.
45. Photocatalytic facile ZnO nanostructures for the elimination of the antibiotic sulfamethoxazole in water / T. Makropoulou, I. Kortidis, K. Davididou [et al.] // *J. Water Process Eng.* – 2020. – V. 36.– P. 101299.
46. Abebe, B. Enhancing the photocatalytic efficiency of ZnO: Defects, heterojunction, and optimization / B. Abebe, H.C.A. Murthy, E. Amare // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* – 2020. – V. 14.– P. 100336.
47. Photocatalytic activity of ZnO nanopowders: The role of production techniques in the formation of structural defects / I. Danilenko, O. Gorban, P. Maksimchuk [et al.] // *Catal. Today.* – 2019. – V. 328. – P. 99 – 104.
48. Cuprous oxide (Cu₂O) crystals with tailored architectures: A comprehensive review on synthesis, fundamental properties, functional modifications and applications / S. Sun, X. Zhang, Q. Yang [et al.] // *Prog. Mater. Sci.* – 2018. – V. 96.– P. 111-173.
49. Kuo, C.-H. Morphologically controlled synthesis of Cu₂O nanocrystals and their properties / C.-H. Kuo, M.H. Huang // *Nano Today.* – 2010. – V. 5 (2).– P. 106-116.
50. Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges / P. Raizada, A. Sudhaik, S. Patial, V. [et al.] // *Arab. J. Chem.* – 2020. – In Press.
51. Synthesis of Cu₂O Nanocrystals from Cubic to Rhombic Dodecahedral Structures and Their Comparative Photocatalytic Activity / W.-C. Huang, L.-M. Lyu, Y.-C. Yang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134(2). – P. 1261 – 1267.
52. Facet-dependent performance of Cu₂O nanocrystal for photocatalytic reduction of Cr(VI) / B. Qin, Y. Zhao, H. Li [et al.] // *Chinese J. Catal.* – 2015. – V. 36(8). – P. 1321 – 1325.

53. Morphology-controllable Cu₂O supercrystals: Facile synthesis, facet etching mechanism and comparative photocatalytic H₂ production / Y.-H. Zhang, B.-B. Jiu, F.-L. Gong [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 729. – P. 563 – 570.
54. Aguilar, M.S. A new synthesis of Cu₂O spherical particles for the degradation of methylene blue dye / M.S. Aguilar, G. Rosas // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* – 2019. – V. 11.– P. 100195.
55. Structure-dependent activities of Cu₂O cubes in thermal decomposition of ammonium perchlorate / X.-L. Luo, M.-J. Wang, L. Yun [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2016. – V. 90.– P. 1 – 6.
56. Ahmed, A. Low cost, surfactant-less, one pot synthesis of Cu₂O nano-octahedra at room temperature / A. Ahmed, N.S. Gajbhiye, A.G. Joshi // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184(8).– P. 2209 – 2214.
57. Rose-like Cu₂O nanoflowers via hydrothermal synthesis and their gas sensing properties / S. Cao, H. Chen, T. Han [et al.] // *Mater. Lett.* – 2016. – V. 180.– P. 135 – 139.
58. Electrochemical synthesis of hierarchical Cu₂O stars with enhanced photoelectrochemical properties / Y. Mao, J. He, X. Sun [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 62.– P. 1 – 7.
59. Photocatalytic performance enhancement of CuO/Cu₂O heterostructures for photodegradation of organic dyes: Effects of CuO morphology / D. Jiang, J. Xue, L. Wu [et al.] // *Appl. Catal. B.*– 2017. – V. 211.– P. 199 – 204.
60. Crystal-facet-controllable synthesis of Cu₂O micron crystals by one-step, surfactant- and capping agent-free method and the formation mechanism / J. Yang, X. Wan, S. Tie [et al.] // *Solid State Sci.* – 2020. – V. 104.– P. 106203.
61. Eco-friendly cost-effective approach for synthesis of copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic performance / S. Kayalvizhi, A. Sengottaiyan, T. Selvankumar [et al.] // *Optik.* – 2020. – V. 202.– P. 163507.

62. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications / Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu [et al.] // *Prog. Mater. Sci.* – 2014. – V. 60.– P. 208 – 337.
63. Winter, M. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? / M. Winter, R.J. Brodd // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104(10).– P. 4245 – 4270.
64. Introduction to direct methanol fuel cells, in *Direct Methanol Fuel Cell Technology* / S. Das, K. Dutta, G.D. Nessim [et al.] // Elsevier. – 2020. – P. 1–12.
65. Activity and Stability of Pt/C and Pt-Cu/C Electrocatalysts / V.E. Guterman, S.V. Belenov, A.A.Alekseenko [et al.] // *Electrocatal.* – 2018. – V. 9. – P. 550 – 562.
66. Electrochemical deposition of self-supported bifunctional copper oxide electrocatalyst for methanol oxidation and oxygen evolution reaction / A. Roy, H.S. Jadhav, M. Cho [et al.] // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2019. – V. 76.– P. 515 – 523.
67. Multi-functional reactively-sputtered copper oxide electrodes for supercapacitor and electro-catalyst in direct methanol fuel cell applications / S.M. Pawar, J. Kim, A.I. Inamdar [et al.] // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6(1).– P. 21310.
68. In-situ synthesis of Cu(OH)₂ and CuO nanowire electrocatalysts for methanol electro-oxidation / S.M. Pawar, B.S. Pawar, A.I. Inamdar [et al.] // *Mat. Lett.* – 2017. – V. 187. – P. 60 – 63.
69. Rational design of PdRu/TiO₂ composite material for advancing electrochemical catalysis of methanol oxidation / Y. Zheng, F. Chen, X. Liu [et al.] // *J. Power Sources.* – 2020. – V. 472.– P. 228517.
70. Copper Salts Mediated Morphological Transformation of Cu₂O from Cubes to Hierarchical Flower-like or Microspheres and Their Supercapacitors Performances / L. Chen, Y. Zhang, P. Zhu [et al.] // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5(1).– P. 9672.

71. Kumar, R. Facile synthesis of Cu₂O microstructures and their morphology dependent electrochemical supercapacitor properties / R. Kumar, P. Rai, A. Sharma // RSC Adv. – 2016. – V. 6(5).– P. 3815-3822.
72. Copper oxide/cuprous oxide/hierarchical porous biomass-derived carbon hybrid composites for high-performance supercapacitor electrode / Q. Wang, Y. Zhang, J. Xiao [et al.] // J. Alloys Compd. – 2019. – V. 782.– P. 1103 – 1113.
73. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview / C. Dhand, N. Dwivedi, X.J. Loh [et al.] // RSC Adv. – 2015. – V. 5(127). – P. 105003 – 105037.
74. Cargnello, M. Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals / M. Cargnello, T.R. Gordon, C.B. Murray // Chem. Rev. – 2014. – V. 114(19). – P. 9319 – 9345.
75. Mamaghani, A.H. Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance / A.H. Mamaghani, F. Haghightat, C.-S. Lee // Chemosphere. – 2019. – V. 219. – P. 804 – 825.
76. Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: Mechanism, synthesis, recent advances and environmental application / Q. Liang, X. Liu, G. Zeng [et al.] // Chem. Eng. J. – 2019. – V. 372.– P. 429 – 451.
77. Malwal, D. Recent Advances in the Synthesis of Metal Oxide (MO) Nanostructures, in Synthesis of Inorganic Nanomaterials / Malwal, D.,G. Packirisamy // Woodhead Publishing. – 2018. – P.255 – 281.
78. Basnet, P. Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis – A systematic review / P. Basnet, S. Chatterjee // Nano-Struct. Nano-Objects. – 2020. – V. 22. – P. 100426.

79. Bilecka, I. One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles / I. Bilecka, I. Djerdj, M. Niederberger // *Chem. Commun.* – 2008. – V.7.– P. 886-888.
80. Medina-Ramírez, I. Synthesis Methods for Photocatalytic Materials, in *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications* / I. Medina-Ramírez, A. Hernández-Ramírez, M.L. Maya-Treviño // Springer International Publishing. – 2015. – P. 69 – 102.
81. Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review / M. Kim, S. Osone, T. Kim [et al.] // *KONA.* – 2017. – V. 34.– P. 80-90.
82. Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites, in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* / A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha [et al.] // Woodhead Publishing. – 2018. – P. 121-139.
83. Mottillo, C. Advances in Solid-State Transformations of Coordination Bonds: From the Ball Mill to the Aging Chamber / C. Mottillo, T. Friščić // *Molecules.* – 2017. – V. 22.– P. 144.
84. Lawrence, M.J. Controllable synthesis of nanostructured metal oxide and oxyhydroxide materials via electrochemical methods / M.J. Lawrence, A. Kolodziej, P. Rodriguez // *Curr. Opin. Electrochem.* – 2018. – V. 10.– P. 7 – 15.
85. Pros and Cons of Sacrificial Anode Electrolysis for the Preparation of Transition Metal Colloids: A Review / M. Izzi, M.C. Sportelli, N. Ditaranto [et al.] // *ChemElectroChem.* – 2020. – V. 7. – P. 386 – 394.
86. High-Throughput Preparation of Metal Oxide Nanocrystals by Cathodic Corrosion and Their Use as Active Photocatalysts / M.L. Kromer, J. Monzó, M.J. Lawrence [et al.] // *Langmuir.* – 2017. – V. 33.– P. 13295 – 13302.
87. Kelly, E.J. Electrochemical Behavior of Titanium / E.J. Kelly // *Modern Aspects of Electrochemistry* / J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Ralph E. White. – Boston, 1982. – P. 319-424.

88. Фокин, М.Н. Титан и его сплавы в химической промышленности: справочное пособие / М.Н.Фокин, Ю.С. Рускол, А.В. Мосолов. – Ленинград: Химия, 1978. – 200 с.
89. Davydov, A.D. Electrochemical machining of titanium. Review / A.D. Davydov, T.B. Kabanova, V.M. Volgin // Russ. J. Electrochem. – 2017. – V. 53(9). – P. 941 – 965.
90. Casillas, N. Pitting Corrosion of Titanium / N. Casillas // J. Electrochem. Soc. – 1994. – V. 141(3). – P. 636.
91. Bezares, I. A simple aqueous electrochemical method to synthesize TiO₂ nanoparticles / I. Bezares, A. del Campo, P. Herrasti, A. Muñoz-Bonilla // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17(43). – P. 29319 – 29326.
92. Zhou, X.F. Anodic dissolution of spongy titanium in ethanol solution for preparation of nano-sized TiO₂ powder / X.F. Zhou, D.B. Chu, C.J. Lin // Electrochim. Acta. – 2002. – V. 47(17). – P. 2769 – 2773.
93. Electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ nanopowder involving choline chloride based ionic liquids / L. Anicai, A. Petica, D. Patroi [et al.] // Mater. Sci. Eng. B. – 2015. – V. 199. – P. 87-95.
94. Johnson, J.W. Anodic dissolution of Zn in aqueous salt solutions / J.W. Johnson, Y.C. Sun, W.J. James // Corros. Sci. – 1971. – V. 11(3). – P. 153. – 159.
95. Mouanga, M., P. Berçot. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions; Part II: Electrochemical analyses / M. Mouanga, P. Berçot // Corros. Sci. – 2010. – V. 52(12). – P. 3993 – 4000.
96. The role of the temperature in the morphology and properties of zinc oxide structures obtained by electrosynthesis in aqueous solution / U. Jaffry, E. Mazario, J. Lemus [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2016. – V. 181. – P. 367-374.

97. Chandrappa, K.G. Electrochemical Synthesis and Photocatalytic Property of Zinc Oxide Nanoparticles / K.G. Chandrappa, T.V. Venkatesha // *Nano-Micro Lett.* – 2012. – V. 4(1).– P. 14 – 24.
98. Electrochemical synthesis and photocatalytic behavior of flower shaped ZnO microstructures / T.G. Venkatesha, Y. Arthoba Nayaka, R. Viswanatha // *Powder Technol.* – 2012. – V. 225.– P. 232 – 238.
99. Starowicz, M. Electrochemical Synthesis of ZnO Nanoparticles / M. Starowicz, B. Stypuła // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 2008(6).– P. 869 – 872.
100. McMahon, M.E. Advanced chemical stability diagrams to predict the formation of complex zinc compounds in a chloride environment / M.E. McMahon, R.J. Santucci, J.R. Scully // *RSC Adv.* – 2019. – V. 9(35). – P. 19905 – 19916.
101. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation / C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* – 1988. – V. 18(3).– P. 374 – 383.
102. Di Quarto, F. Photoelectrochemical study of the corrosion product layers on copper in weakly acidic solutions / F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri // *Electrochim. Acta.* – 1985. – V. 30(3). – P. 315 – 324.
103. Ji, J. Electrochemical preparation of cuprous oxid powder: Part II. Process conditions / J. Ji, W.C. Cooper // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – V. 20(5).– P. 826 – 834.
104. Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles / H. Yang, J. Ouyang, A. Tang [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2006. – V. 41(7). – P. 1310 – 1318.
105. Isaev, A.B. Electrochemical synthesis of Cu₂O nanoparticles at high pressure and investigation of their photocatalytic activity / A.B. Isaev, N.A. Zakargaeva, Z.M. Aliev // *Nanotechnol. Russ.* – 2011. – V. 6(7). – P. 463.

106. Drogowska, M. Influence of anions on the passivity behavior of copper in alkaline solutions / M. Drogowska, L. Brossard, H. Ménard // Surf. Coat. Tech. – 1988. – V. 34(4).– P. 383 – 400.
107. Shape- and size-controlled electrochemical synthesis of cupric oxide nanocrystals / G.-Q. Yuan, H.-F. Jiang, C. Lin, S.-J. Liao // J. Cryst. Growth. – 2007. – V. 303(2).– P. 400 – 406.
108. Кинетика электродных процессов / А.Н. Фрумкин, В.С.Багоцкий, З.А. Иофа, Б.Н. Кабанов. – Москва: Издательство Московского университета, 1952. – 320 с.
109. Черненко, В.И. Прогрессивные импульсные и переменноточковые режимы электролиза / В.И. Черненко, К.И. Литовченко, И.И. Папанова. – Киев: Наукова думка, 1988. – 176 с.
110. Therese, G.H.A. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides / G.H.A.Therese, P.V. Kamath // Chem. Mater. – 2000. – V. 12(5).– P. 1195 – 1204.
111. Шульгин, Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе / Л.П. Шульгин. – Ленинград: Наука, 1974 – 74 с.
112. Коробочкин, В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.08 / Коробочкин Валерий Васильевич. – Томск, 2004. – 290 с.
113. Михайловский, Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока / Ю.Н. Михайловский // Коррозия металлов и сплавов. – Москва: Металлургиздат, 1963. – 300 с.
114. Озеров, А.М. Нестационарный электролиз / А.М. Озеров. – Волгоград: Нижне-Волж. изд-во, 1972. – 160 с.
115. Шульгин, Л.П. Перенапряжение электродных реакций в растворах при прохождении симметричного переменного тока / Л.П.Шульгин // Журнал физической химии. – 1979. – №. 3.– С. 2048 - 2051.

116. Никифорова, Е.Ю. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Вестник ТГТУ. – 2009. – Т. 15(3).– С. 604 - 614.
117. Михайловский, Ю.Н. Влияние переменного тока на скорость коррозии металлов под действием переменного тока низкой частоты / Ю.Н. Михайловский // Журнал прикладной химии. – 1964. – Т. 37.– С. 267.
118. Михайловский, Ю.Н. Коррозия металлов под действием переменного тока в электролитических средах / Ю.Н. Михайловский. – Москва: Труды третьего международного конгресса по коррозии металлов, 1968. – Т. 2.– С. 500-508.
119. Михайловский, Ю.Н. Растворение титана под действием переменного тока. / Ю.Н. Михайловский, Г.Г.Лоповок, Н.Д.Томашев // Коррозия металлов и сплавов. – Москва: Металлургия, 1963. – С. 263-265.
120. Мохов, А.Г. Поведение меди в серной кислоте при наложении переменного тока / А.Г. Мохов, А.Н. Карнаев, В.А. Рябин // Электрохимия. – 1984. – №. 10.– С. 1361 - 1363.
121. Investigation of the Anodic Dissolution of Zinc in Sodium Chloride Electrolyte - A Green Process / Ismail, I.M., O.E. Abdel-Salam, T.S. Ahmed, A. Soliman [et al.] // Port. Electrochim. Acta. – 2013. – V. 31.– P. 207 – 219.
122. Alternating voltage induced electrochemical synthesis of three-dimensionalization copper oxide for lithium-ion battery application / M. Jing, Z. Ding, H. Hou [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2016. – V. 653.– P. 30 – 34.
123. New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells / I. Leontyev, A. Kuriganova, Y. Kudryavtsev [et al.] // Appl. Catal., A. – 2012. – V. 431 – 432.– P. 120 – 125.
124. Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MO_x -C supports and Pt/ MO_x -C electrocatalysts for low-temperature fuel cells / A.B.

- Kuriganova, D.V. Leontyeva, S. Ivanov [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 2016. – V. 46(12).– P. 1245 – 1260.
125. Electrochemical dispersion method for the synthesis of SnO₂ as anode material for lithium ion batteries / A.B. Kuriganova, C.A. Vlaic, S. Ivanov [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 2016. – V. 46(5).– P. 527 – 538.
126. Electrochemical dispergation as a simple and effective technique toward preparation of NiO based nanocomposite for supercapacitor application / D.V. Leontyeva, I.N. Leontyev [et al.] // Electrochim. Acta. – 2013. – V. 114.– P. 356 – 362.
127. Ulyankina, A.A. Photocatalytic properties of SnO₂–SnO nanocomposite prepared via pulse alternating current synthesis / A.A. Ulyankina, A.B. Kuriganova, N.V. Smirnova // Mendeleev Communications. – 2019. – V. 29(2).– P. 215-217.
128. Electrochemical Synthesis of TiO₂ under Pulse Alternating Current: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity / A. Ulyankina, M. Avramenko, D. Kusnetsov [et al.] // ChemistrySelect. – 2019. – V. 4(6).– P. 2001 – 2007.
129. Ulyankina, A. Selective Photocatalytic Oxidation of 5-HMF in Water over Electrochemically Synthesized TiO₂ Nanoparticles / A.Ulyankina, S. Mitchenko, N. Smirnova // Processes. – 2020. – V. 8(6).– P. 647.
130. Ульянкина, А.А. Сравнительное исследование фотоактивности оксида цинка и диоксида титана, полученных в условиях нестационарного электролиза / А.А. Ульянкина // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2019. – №. 1.– С. 100 - 104.
131. Ханова, Е.А. Разработка процесса получения диоксида титана с применением переменного тока промышленной частоты: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Ханова Елена Александровна. – Томск, 2003. – 108 с.

132. Corrosion of titanium: Part 1: aggressive environments and main forms of degradation / D. Prando, A. Brenna, M.V. Diamanti [et al.] // *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* – 2017. – V. 15(4).– P. 291 – 302.
133. Сухотин, А.М. Пассивность титана и электрохимические свойства Ti_2O_3 / А.М. Сухотин, Л.Н.Тунгусова // *Защита металлов.* – 1971. – №. 7(6).– С. 654 – 659.
134. Zhang, Z. Investigation of photocatalytically-active hydrated forms of amorphous titania, $TiO_2 \cdot nH_2O$ / Z. Zhang, P.A. Maggard. // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2007. – V. 186(1).– P. 8 – 13.
135. Highly photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 (anatase, rutile) powders prepared from $TiCl_4$ by sol–gel method in aqueous solutions / L. Ellselami, F. Dappozze, N. Fessi [et al.] // *Process Saf. Environ.* – 2018. – V. 113.– P. 109 – 121.
136. Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO_2 nanoparticles synthesized by the modified sol–gel method / N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, S. Phanichphant // *Mater. Lett.* – 2012. – V. 82.– P. 195 – 198.
137. Low-temperature electrodeposition approach leading to robust mesoscopic anatase TiO_2 films / S. Patra, C. Andriamiadamanana, M. Tulodziecki [et al.] // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6.– P. 21588.
138. Balachandran, U. Raman spectra of titanium dioxide / Balachandran, U., N.G. Eror // *J. Solid State Chem.* – 1982. – V. 42(3).– P. 276-282.
139. Gonzalez, R.J. Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO_2 / R.J. Gonzalez, R. Zallen, H. Berger // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55(11).– P. 7014 –7017.
140. Structural properties of TiO_2 nanomaterials / A. Kusior, J. Banas, A. Trenczek-Zajac [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2018. – V. 1157.– P. 327 – 336.

141. Stable blue TiO_{2-x} nanoparticles for efficient visible light photocatalysts / Q. Zhu, Y. Peng, L. Lin [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2(12).– P. 4429 – 4437.
142. Electrochemical reduction induced self-doping of Ti^{3+} for efficient water splitting performance on TiO_2 based photoelectrodes / Z. Zhang, M.N. Hedhili, H. Zhu, P. Wang // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15(37).– P. 15637 – 15644.
143. Facile Oxidative Conversion of TiH_2 to High-Concentration Ti^{3+} -Self-Doped Rutile TiO_2 with Visible-Light Photoactivity / L.R.Grabstanowicz, S. Gao, T. Li [et al.] // *Inorg. Chem.*. – 2013. – V. 52(7).– P. 3884 – 3890.
144. McCafferty, E. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method / E. McCafferty, J.P. Wightman // *Surf. Interface Anal.* – 1998. – V. 26(8).– P. 549 – 564.
145. Wei, S. A new approach to inducing Ti^{3+} in anatase TiO_2 for efficient photocatalytic hydrogen production / S.Wei, S. Ni, X. Xu. // *Chinese J. Catal.* – 2018. – V. 39(3).– P. 510 – 516.
146. Annealing effect on the photoelectrochemical and photocatalytic performance of TiO_2 nanorod arrays / Z. Xie, S. Shuang, L. Ma [et al.] // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7(81).– P. 51382 – 51390.
147. Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO_2 for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity / K.H. Leong, H.Y. Chu, S. Ibrahim, P. Saravanan // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2015 – V.6 – P. 428 – 437.
148. Design and mechanism of core-shell TiO_2 nanoparticles as a high-performance photothermal agent / L. Sun, Z. Li, Z. Li [et al.] // *Nanoscale.* – 2017. – V. 9(42).– P. 16183 – 16192.
149. Sinhamahapatra, A. A new approach to prepare highly active and stable black titania for visible light-assisted hydrogen production / A.

- Sinhamahapatra, J.-P. Jeon, J.-S. Yu // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – V. 8(12).– P. 3539 – 3544.
150. Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone / C. Jin, B. Liu, Z. Lei, J. Sun // *Nanoscale Res. Lett.* – 2015. – V. 10(1).– P. 95.
151. Laser-Modified Black Titanium Oxide Nanospheres and Their Photocatalytic Activities under Visible Light / X. Chen, D. Zhao, K. Liu [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7(29).– P. 16070 – 16077.
152. In situ surface hydrogenation synthesis of Ti³⁺ self-doped TiO₂ with enhanced visible light photoactivity / J. Huo, Y. Hu, H. Jiang, C. Li // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6(15).– P. 9078 – 9084.
153. Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes / F. Jiang, S. Zheng, L. An, H. Chen // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258(18).– P. 7188 – 7194.
154. Natarajan, T.S. Preferential adsorption behavior of methylene blue dye onto surface hydroxyl group enriched TiO₂ nanotube and its photocatalytic regeneration / T.S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade // *J. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 433.– P. 104 – 114.
155. Photocatalytic synthesis of 2,5-diformylfuran from 5-hydroxymethylfurfural or fructose over bimetallic Au-Ru nanoparticles supported on reduced graphene oxides / B. Ma, Y. Wang, X. Guo [et al.] // *Appl. Catal. A.* – 2018. – V. 552.– P. 70 – 76.
156. Photocatalytic selective oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran on WO₃/g-C₃N₄ composite under irradiation of visible light / H. Zhang, Z. Feng, Y. Zhu [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2019. – V. 371.– P. 1 – 9.
157. Selective Oxidation of HMF via Catalytic and Photocatalytic Processes Using Metal-Supported Catalysts / A. Lolli, V. Maslova, D. Bonincontro [et al.] // *Molecules.* – 2018. – V. 23(11).

158. Large-scale synthesis of ZnO nanostructures by pulse electrochemical method and their photocatalytic properties / A. Ulyankina, I. Leontyev, M. Avramenko [et al.] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2018. – V. 76.– P. 7 – 13.
159. Ульянкина, А.А., Морфология и свойства наноразмерного оксида цинка, полученного с использованием переменного импульсного тока / А.А. Ульянкина, И.Н. Леонтьев, Н.В. Смирнова // *Инженерный Вестник Дона.* – 2017. – №. 4.
160. Патент № 2696460 Российская Федерация, МПК C01G 9/02; C25B 1/00; B82Y 40/00. Способ получения наноразмерного оксида цинка: № 2018130701; заявл. 23.08.2018; опубл. 01.08.2019 / Ульянкина А.А.; заявитель и патентообладатель Ульянкина А.А.
161. Effects of NaCl and NH₄Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc / Q. Qu, L. Li, W. Bai [et al.] // *Corros. Sci.* – 2005. – V. 47(11).– P. 2832 – 2840.
162. Beverskog, B. Revised pourbaix diagrams for zinc at 25–300 °C / B. Beverskog, I. Puigdomenech// *Corros. Sci.* – 1997. – V. 39(1).– P. 107 – 114.
163. Jin-xia, D. Synthesis and Characterization of ZnO Ellipsoid-like Nanostructures / D. Jin-xia, W. Hao, H. Xin-tang // *Chinese J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 20(6).– P. 613.
164. Microstructure and spatial distribution of corrosion products anodically grown on zinc in chloride solutions / M. Prestat, L. Holzer, B. Lescop [et al.] // *Electrochem. Commun.* – 2017. – V. 81(Supplement C).– P. 56 – 60.
165. Zhang. Hydrothermal Synthesis of Zinc Hydroxide Chloride Sheets and Their Conversion to ZnO / Zhang, K. Yanagisawa // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19(9).– P. 2329-2334.
166. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO / R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75(16).– P. 165202.

167. Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide / V. Russo, M. Ghidelli, P. Gondoni [et al.] // *J. Appl.Phys.* – 2014. – V. 115(7).– P. 073508.
168. Silambarasan, M. Effect of Fe-doping on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by solution combustion process / M. Silambarasan, S. Saravanan, T. Soga // *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* – 2015. – V. 71.– P. 109 – 116.
169. A Facile Approach for the Preparation of Nano-size Zinc Oxide in Water/Glycerol with Extremely Concentrated Zinc Sources / Z. Wang, H. Li, F. Tang [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2018. – V. 13(1).– P. 202.
170. The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy / H. Noei, H. Qiu, Y. Wang [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10(47).– P. 7092 – 7097.
171. Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-antibiotics / M.F. Khan, A.H. Ansari, M. Hameedullah [et al.] // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6.– P. 27689.
172. A feasible strategy to balance the crystallinity and specific surface area of metal oxide nanocrystals / Q.P. Zhang, X.N. Xu, Y.T. Liu, M. Xu, S.H. Deng, Y. Chen, H. Yuan, F. Yu, Y. Huang, K. Zhao, S. Xu, G. Xiong // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7(1).– P. 46424.
173. ZnO anchored graphene hydrophobic nanocomposite-based bulk heterojunction solar cells showing enhanced short-circuit current / R. Sharma, F. Alam, A.K. Sharma [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2(38).– P. 8142 – 8151.
174. Luminescence and Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals: Correlation between Structure and Property / Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46(16).– P. 6675 – 6682.

175. Galland, D. Temperature dependence of the ESR spectrum of the zinc vacancy in ZnO / D. Galland, A. Herve // *Solid State Commun.* – 1974. – V. 14(10).– P. 953 – 956.
176. Hausmann, A. Interstitial oxygen in zinc oxide single crystals / A. Hausmann, B. Schallenberger // *Z. Phys. B Con. Matter.* – 1978. – V. 31(3).– P. 269 – 273.
177. EPR and optical study of oxygen and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO / L.A. Kappers, O.R. Gilliam, S.M. Evans [et al.] // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 2008. – V. 266(12).– P. 2953 – 2957.
178. Smith, J.M. ESR of electron irradiated ZnO confirmation of the F^+ center / J.M. Smith, W.E. Vehse // *Phys. Lett. A.* – 1970. – V. 31(3).– P. 147 – 148.
179. Norberg, N.S. Influence of Surface Modification on the Luminescence of Colloidal ZnO Nanocrystals / N.S. Norberg, D.R. Gamelin // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109(44).– P. 20810 – 20816.
180. Formation of high concentrations of isolated Zn vacancies and evidence for their acceptor levels in ZnO / N.S. Parmar, J.-W. Choi, L.A. Boatne [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 729.– P. 1031–1037.
181. Zheng, J.H. Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method / J.H. Zheng, Q. Jiang, J.S. Lian // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257(11).– P. 5083 – 5087.
182. Controlling Morphologies and Tuning the Related Properties of Nano/Microstructured ZnO Crystallites / X.-G. Han, H.-Z. He, Q. Kuang [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113(2).– P. 584 – 589.
183. Surface properties of sprayed and electrodeposited ZnO rod layers / I. Gromyko, M. Krunks, T. Dedova [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 405.– P. 521-528.
184. Velayi, E. Annealing temperature dependent reversible wettability switching of micro/nano structured ZnO superhydrophobic surfaces / E. Velayi, R. Norouzbeigi // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 441.– P. 156-164.

185. Photocatalytic Reduction of CO₂ by ZnO Micro/nanomaterials with Different Morphologies and Ratios of {0001} Facets / X. Liu, L. Ye, S. Liu [et al.] // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6.– P. 38474.
186. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods / X. Zhang, J. Qin, Y. Xue [et al.] // *Sci. Rep.* – 2014. – V. 4.– P. 4596.
187. Influence of Atomic Hydrogen, Band Bending, and Defects in the Top Few Nanometers of Hydrothermally Prepared Zinc Oxide Nanorods / M.J. Al-Saadi, S.H. Al-Harhi, H.H. Kyaw // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – V. 12(1).– P. 22.
188. Investigation of luminescence and structural properties of ZnO nanoparticles, synthesized with different precursors / L. Kumar Jangir, Y. Kumari, A. Kumar // *Mater. Chem. Front.* – 2017. – V. 1(7).– P. 1413-1421.
189. Hassani, A. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling / A. Hassani, A. Khataee, S. Karaca // *J. Mol. Catal. A.* – 2015. – V. 409.– P. 149 – 161.
190. Influence of Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO / D. Chen, Z. Wang, T. Ren // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118(28).– P. 15300 – 15307.
191. Effect of annealing ambience on the formation of surface/bulk oxygen vacancies in TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution / L. Hou, M. Zhang, Z. Guan // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 428.– P. 640 – 647.
192. Impacts of ionic liquid capping on the morphology and photocatalytic performance of SbPO₄ crystals / S. Chen, Y. Di, T. Li // *CrystEngComm.* – 2018. – V. 20(30).– P. 4305 – 4312.
193. Insight into the mechanism for photocatalytic degradation of ciprofloxacin with CeO₂ / S. Xing, T. Li, Y. Gao, J. Liu // *Optik.* – 2019. – V. 183.– P. 266 – 272.

194. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process / N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2004. – V. 168(1).– P. 39 – 45.
195. You-ji, L. Photocatalytic degradation of Rhodamine B using nanocrystalline TiO₂-zeolite surface composite catalysts: effects of photocatalytic condition on degradation efficiency / L.You-ji, C. Wei // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – V. 1(5).– P. 802 – 809.
196. Photocatalytic Degradation of Acridine Orange over NaBiO₃ Driven by Visible Light Irradiation / Lu, C.-S., C.-C. Chen, L.-K. Huang // *Catalysts.* – 2013. – V. 3(2).– P. 501 – 516.
197. Highly-efficient photocatalytic degradation of methylene blue by PoPD-modified TiO₂ nanocomposites due to photosensitization-synergetic effect of TiO₂ with PoPD / C. Yang, W. Dong, G. Cui // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7(1).– P. 3973.
198. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water / A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi // *Appl. Catal. B.* – 2001. – V. 31(2).– P. 145 – 157.
199. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania / H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas // *Appl. Catal. B.* – 2002. – V. 39(1).– P. 75 – 90.
200. Asuha, S. Adsorption of methyl orange and Cr(VI) on mesoporous TiO₂ prepared by hydrothermal method / S. Asuha, X.G. Zhou, S. Zhao // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V. 181(1).– P. 204 – 210.
201. Ureolytic bacteria mediated synthesis of hairy ZnO nanostructure as photocatalyst for decolorization of dyes / P. Dhandapani, A.A. Prakash, M.S. AlSalhi // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – V. 243.– P. 122619.
202. Ionic liquid-assisted synthesis of highly dispersive bowknot-like ZnO microrods for photocatalytic applications / S. Zhao, Y. Zhang, Y. Zhou // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 400.– P. 269 – 276.

203. Copper oxides for energy storage application: Novel pulse alternating current synthesis / A. Ulyankina, I. Leontyev, O. Maslova // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2018. – V. 73.– P. 111 – 116.
204. Ульянкина, А.А., О механизме электрохимического образования нанодисперсных оксидов меди под действием переменного импульсного тока / А.А. Ульянкина, Н.В. Смирнова // *Фундаментальные исследования.* – 2017. – №. 12.– С. 126-130.
205. Патент № 2570086 Российская Федерация, МПК C01G 3/02, C25B 1/00, C25C 5/02. Способ получения оксида меди (I): № 2014112684; заявл. 01.04.2014; опубл.10.12.2015 / Куриганова А.Б., Барбашова А.А. (Ульянкина А.А.), Смирнова Н.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ЮРГПУ (НПИ).
206. Protective Properties of An Inhibitor Layer Formed on Copper in Neutral Chloride Solution / H.Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac // *J. Appl. Electrochem.* – 2004. – V. 34(5).– P. 545 – 550.
207. Electrochemical aspects of copper atmospheric corrosion in the presence of sodium chloride / E.J. Schindelholz, H. Cong, C.F. Jove-Colon [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2018. – V. 276.– P. 194 – 206.
208. Raman-scattering study of ion-implantation-produced damage in Cu₂O / D. Powell, A. Compaan, J.R. Macdonald, R.A. Forman // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V. 12(1).– P. 20 – 25.
209. Hsu, Y.-K. Synthesis of novel Cu₂O micro/nanostructural photocathode for solar water splitting / Y.-K. Hsu, C.-H. Yu, Y.-C. Chen, Y.-G. Lin // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 105.– P. 62 – 68.
210. Zheng, Y.-T. In-situ Raman monitoring of stress evaluation and reaction in Cu₂O oxide layer / Y.-T. Zheng, F.-Z. Xuan, Z. Wang // *Mater. Lett.* – 2012. – V. 78.– P. 11-13.
211. Facile preparation of Cu₂O microcrystals with morphologies of octahedron, half circular and rectangular plates by anodic dissolution of bulk Cu in alkaline

- aqueous solutions / H. Qiu, L. Lu, X. Huang, Y. Qu // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 56(1).– P. 291 – 296.
212. Kear, G. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review / G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh // *Corros. Sci.* – 2004. – V. 46(1).– P. 109 –135.
213. Corrosion product film formed on the 90/10 copper–nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism / A.L. Ma, S.L. Jiang, Y.G. Zheng, W. Ke // *Corros. Sci.* – 2015. – V. 91(Supplement C).– P. 245 – 261.
214. Braun, M. Electrodissolution Kinetics of Copper in Acidic Chloride Solutions / M. Braun, K. Nobe // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – V. 126(10).– P. 1666 –1671.
215. Investigation of the effects of the magnetic field on the anodic dissolution of copper in NaCl solutions with holography / B. Yuan, C. Wang, L. Li, S. Chen // *Corros. Sci.* – 2012. – V. 58.– P. 69 – 78.
216. Real time observation of the anodic dissolution of copper in NaCl solution with the digital holography / B. Yuan, C. Wang, L. Li, S. Chen // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11(7).– P. 1373 – 1376.
217. Electrochemical oscillations during copper electrodisolution/passivation in trifluoroacetic acid induced by current interrupt method / N.I. Potkonjak, Z. Nikolić, S.R. Anić, D.M. Minić // *Corros. Sci.* – 2014. – V. 83(Supplement C).– P. 355 – 358.
218. Cooper, J.F. Periodic Phenomena during Anodic Dissolution of Copper at High Current Densities / J.F. Cooper, R.H. Muller, C.W. Tobias // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – V. 127(8).– P. 1733 – 1744.
219. Betova, I. Influence of chloride on the long-term interaction of copper with deoxygenated neutral aqueous solutions / I. Betova, M. Bojinov, C. Lilja // *Corros. Sci.* – 2013. – V. 76(Supplement C).– P. 192 – 205.

220. Łukomska, A. Potential of zero charge of monocrystalline copper electrodes in perchlorate solutions / A. Łukomska, J. Sobkowski // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – V. 567(1).– P. 95 – 102.
221. Marcus, P. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure / P. Marcus, V. Maurice, H.H. Strehblow // *Corros. Sci.* – 2008. – V. 50(9).– P. 2698 – 2704.
222. Lee, H.P. Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media / H.P. Lee // *J. Electrochem. Soc.* – 1986. – V. 133(10).– P. 2035.
223. Zeng, K. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications / K. Zeng, D. Zhang // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2010. – V. 36(3).– P. 307-326.
224. The role of anions in surface electrochemistry / D.V. Tripkovic, D. Strmcnik, D. van der Vliet [et al.] // *Faraday Discuss.* – 2009. – V. 140(0).– P. 25 – 40.
225. B. A. Abd-El-Nabey, A.E. Role of Anion in the Electrochemical Dissolution of Copper and Its Inhibition by Diethyl Dithiocarbamate in Neutral Aqueous Solutions / A.E. B. A. Abd-El-Nabey, H. A. Fetouh, M. E. Mohamed // *Phys. Chem.* – 2018. – V. 8(1).– P. 1 – 12.
226. Xu, L., G. Zheng, S. Pei, J. Wang. Investigation of optical bandgap variation and photoluminescence behavior in nanocrystalline CuO thin films / Xu, L., G. Zheng, S. Pei, J. Wang // *Optik.* – 2018. – V. 158.– P. 382 390.
227. Abdolhoseinzadeh, A. Enhanced photocatalytic performance of Cu₂O nanophotocatalyst powder modified by ball milling and ZnO / A. Abdolhoseinzadeh, S. Sheibani // *Adv. Powder Technol.* – 2020. – V.31 (1).– P.40 – 50.
228. Recent advances in suppressing the photocorrosion of cuprous oxide for photocatalytic and photoelectrochemical energy conversion / C.Y. Toe, J. Scott, R. Amal, Y.H. Ng // *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* – 2019. – V. 40.– P. 191-211.

229. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of regularly shaped Cu₂O nanowire polyhedra / J. Shi, J. Li, X. Huang, Y. Tan // Nano Research. – 2011. – V. 4(5).– P. 448-459.
230. Template-free Hydrothermal Synthesis of CuO/Cu₂O Composite Hollow Microspheres / H. Yu, J. Yu, S. Liu, S. Mann // Chem. Mater. – 2007. – V. 19(17).– P. 4327-4334.
231. Shape Effects of Cu₂O Polyhedral Microcrystals on Photocatalytic Activity / Y. Zhang, B. Deng, T. Zhang [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114(11).– P. 5073-5079.
232. The crystal-facet-dependent effect of polyhedral Cu₂O microcrystals on photocatalytic activity / S. Sun, X. Song, Y. Sun [et al.] // Catal. Sci. Technol. – 2012. – V. 2(5).– P. 925-930.
233. Additive-Mediated Electrochemical Synthesis of Platelike Copper Crystals for Methanol Electrooxidation / R. Venkatasubramanian, J. He, M.W. Johnson [et al.] // Langmuir. – 2013. – V. 29(43).– P. 13135-13139.
234. Mesoporous NiCo₂O₄ nanoneedles grown on 3D graphene-nickel foam for supercapacitor and methanol electro-oxidation / M. Yu, J. Chen, J. Liu // Electrochim. Acta. – 2015. – V. 151.– P. 99-108.
235. One-step process to form a nickel-based/carbon nanofoam composite supercapacitor electrode using Na₂SO₄ as an eco-friendly electrolyte / R. Della Noce, S. Eugénio, M. Boudard // RSC Adv. – 2016. – V. 6(19).– P. 15920-15928.
236. Park, H. Facile hybridization of graphene oxide and Cu₂O for high-performance electrochemical supercapacitors / H. Park, T.H. Han // Macromol. Res. – 2014. – V. 22(8).– P. 809-812.
237. Preparation of CuO nanostructures coating on copper as supercapacitor materials / Momeni, M.M., Z. Nazari, A. Kazempour // Surf. Eng. – 2014. – V. 30(11).– P. 775-778.

238. Direct synthesis of RGO/Cu₂O composite films on Cu foil for supercapacitors / X. Dong, K. Wang, C. Zhao // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 586.– P. 745-753.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

«11» августа 2020 г.



АКТ

испытаний фотокаталитически активного материала

Комиссия в составе:

Председатель:

главный инженер, к.т.н. Черкесов Аркадий Юльевич.

Члены комиссии:

заместитель директора по инновационным технологиям, к.т.н. Гузий Владимир Анатольевич;
ведущий инженер производства Чистов Евгений Филиппович.

провела испытания материала «ZnO-LiCl», разработанного и изготовленного Ульянкиной А.А. при подготовке диссертационной работы по теме «Электрохимический синтез фото- и электроактивных материалов на основе оксидов Ti, Zn, Cu», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - Электрохимия.

Цель испытаний: исследование фотокаталитической активности материала в отношении фотодegradации органических загрязнений воды.

Объекты испытаний: 1) порошковый материал «ZnO-LiCl»

2) муниципальные сточные воды после биологической очистки;
содержание общего органического углерода (ООУ) – $26,3 \pm 0,6$ мг/л,
проводимость 669 мкСм/см, pH $7,2 \pm 0,2$.




Условия проведения испытаний: солнечный свет с интенсивностью в видимом и УФ диапазоне: 760 Вт/м² и 33 Вт/м², соответственно; загрузка фотокатализатора $0,5$ г/л.

Результаты испытаний: эффективность минерализации ООУ в присутствии «ZnO-LiCl» в течение 3-х часов составила $98,3\%$.

Заключение комиссии: разработанный Ульянкиной А.А. при подготовке диссертационной работы по теме «Электрохимический синтез фото- и электроактивных материалов на основе оксидов Ti, Zn, Cu» порошковый материал «ZnO-LiCl» характеризуется высокой фотокаталитической активностью в отношении органических загрязнений воды. Полученные автором технологические разработки могут быть использованы при проектировании и изготовлении очистных установок для удаления органических соединений из сточных вод.

Председатель комиссии:

Члены комиссии:

 Черкесов А.Ю.
 Гузий В.А.
 Чистов Е.Ф.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по образовательной деятельности
С.Н. Чеботарев
17 сентября 2020 г.



АКТ

о внедрении/использовании результатов диссертационной работы

Комиссия в составе:

Председатель декан технологического факультета, к.т.н., доцент Александров А.А.

Члены комиссии: заведующий кафедрой «Химические технологии», д.т.н. Липкин М.С.,
 доцент кафедры «Химические технологии», к.т.н. Куриганова А.Б.

рассмотрела результаты диссертационной работы Ульянкиной А.А. «Электрохимический синтез фото- и электроактивных материалов на основе оксидов Ti, Zn, Cu», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Комиссия постановила: использовать результаты диссертационной работы Ульянкиной А.А., в частности способ синтеза фотокаталитически активных оксидных материалов и способ фотокаталитической деградации трудноокисляемых органических соединений, в учебном процессе подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология» при проведении лекционных и лабораторных занятий по дисциплинам «Технология катализаторов» и «Физическая химия».

Председатель:

Александров А.А.

Члены комиссии:

Липкин М.С.

Куриганова А.Б.