

**Казахстанско-Британский Технический Университет**

УДК 539.216.2:538.975

На правах рукописи

**БАКРАНОВ НУРЛАН БОЛАТОВИЧ**

**Синтез и иерархическая декорация наноструктур ZnO для  
фотоэлектрохимического расщепления воды**

6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора философии (PhD)

Научный руководитель  
PhD, профессор Р.М. Искаков  
Зарубежный научный консультант:  
PhD, assistant professor N. Nuraje  
Chemical Department, Texas Tech  
University, Texas, USA

Республика Казахстан Алматы, 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

|          |                                                                                                                                                 |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|          | <b>ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....</b>                                                                                               | <b>4</b>  |
|          | <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>                                                                                                                            | <b>5</b>  |
| <b>1</b> | <b>ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ВОДЫ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....</b>                                                                           | <b>10</b> |
| 1.1      | Принципы фотоэлектрохимического выделения водорода из воды.....                                                                                 | 10        |
| 1.2      | Требования к полупроводникам при PEC реакции.....                                                                                               | 14        |
| 1.3      | Материалы фотоанода PEC ячейки.....                                                                                                             | 19        |
| 1.3.1    | Оксид цинка.....                                                                                                                                | 24        |
| 1.3.2    | Сульфид кадмия.....                                                                                                                             | 27        |
| 1.3.3    | Оксид железа.....                                                                                                                               | 28        |
| 1.4      | Наночастицы серебра.....                                                                                                                        | 30        |
| 1.5      | Постановка задачи .....                                                                                                                         | 31        |
|          | Выводы к главе.....                                                                                                                             | 31        |
| <b>2</b> | <b>МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....</b>                                                                                                               | <b>33</b> |
| 2.1      | Синтез низкоразмерных слоев оксида цинка.....                                                                                                   | 33        |
| 2.1.1    | Электрохимический синтез 2D наноструктур ZnO.....                                                                                               | 34        |
| 2.1.2    | Электрохимический синтез наностержней и нанотрубок оксида цинка.....                                                                            | 34        |
| 2.2      | Синтез наночастиц Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на поверхности наноструктур оксида цинка.....                                                  | 35        |
| 2.3      | Синтез наночастиц CdS на поверхности наноструктур ZnO.....                                                                                      | 35        |
| 2.4      | Синтез нанокомпозитов ZnO/Ag/CdS.....                                                                                                           | 37        |
| 2.5      | Оборудование, используемое для анализа полученных образцов.....                                                                                 | 37        |
|          | Выводы к главе.....                                                                                                                             | 42        |
| <b>3</b> | <b>ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ СИНТЕЗИРОВАННЫХ И ИЕРАРХИЧЕСКИ ДЕКОРИРОВАННЫХ МАССИВОВ ZnO НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ВОДЫ.....</b> | <b>43</b> |
| 3.1      | Свойства низкоразмерных пластинок оксида цинка, полученных электрохимическим методом.....                                                       | 38        |
|          | Выводы по разделу.....                                                                                                                          | 55        |
| 3.2      | Свойства наностержней и нанотрубок оксида цинка, осажденных электрохимическим методом.....                                                      | 56        |
|          | Выводы по разделу.....                                                                                                                          | 68        |
| 3.3      | Исследование фотокаталитических свойств композитов ZnO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                     | 68        |
|          | Выводы по разделу.....                                                                                                                          | 73        |
| 3.4      | Влияние морфологии композитных материалов ZnO/CdS                                                                                               |           |

|     |                                                                                                                   |     |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|     | на фотоэлектрохимические процессы.....                                                                            | 74  |
|     | Выводы по разделу.....                                                                                            | 86  |
| 3.5 | Исследование каталитических свойств композитных материалов ZnO/Ag/CdS при фотоиндуцированном разложении воды..... | 86  |
|     | Выводы по разделу.....                                                                                            | 96  |
|     | <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....                                                                                           | 97  |
|     | <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....                                                                     | 99  |
|     | ПРИЛОЖЕНИЕ А – Список опубликованных журнальных статей.....                                                       | 111 |
|     | ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Список докладов на международных конференциях, включая зарубежные.....                             | 112 |

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применены следующие термины с соответствующими определениями:

|                                |                                                      |
|--------------------------------|------------------------------------------------------|
| PEC                            | Фотоэлектрохимический                                |
| ZnO                            | Оксид цинка                                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Оксид железа (гематит)                               |
| CdS                            | Сульфид кадмия                                       |
| E <sub>g</sub>                 | Ширина запрещенной зоны                              |
| NRs                            | Наностержни                                          |
| NSs                            | Нанопластинки                                        |
| NTs                            | Нанотрубки                                           |
| ITO стекло                     | Стекло, покрытое тонким слоем оксида индия-олова     |
| СЭМ                            | Сканирующий электронный микроскоп                    |
| нм                             | Нанометр                                             |
| УФ/Вид                         | Спектроскопия в ультрафиолетовом и видимом диапазоне |
| ИК                             | Инфракрасный спектр излучения                        |
| CVD                            | Метод осаждения из газовой фазы                      |
| RedOx                          | Окислительно-восстановительная реакция               |
| СВЭ                            | Стандартный водородный электрод                      |
| УФ                             | Ультрафиолетовый спектр излучения                    |
| EIS                            | Электрохимическая импедансная спектроскопия          |

## ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика работы.** В ходе выполнения диссертационной работы синтезированы и исследованы массивы наноструктурированных полупроводниковых материалов ZnO различных геометрических форм (наностержни, нанопластины, нанотрубки). Для экспансии спектральной чувствительности широкозонного ZnO в видимой области солнечного излучения проведена его иерархическая декорация наночастицами узкозонных полупроводниковых материалов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и CdS, и наночастицами серебра, обладающими ярко выраженными свойствами локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Изучена зависимость морфологии полученных образцов от условий синтеза, проведены соответствующие структурные анализы. Осуществлено экспериментальное исследование оптических свойств пленок ZnO и композитов ZnO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ZnO/CdS, ZnO/Ag, ZnO/Ag/CdS. На основе синтезированных слоев произведена сборка фотоанодов PEC ячейки для расщепления воды. Показано влияние геометрических параметров сформированных активных поверхностей ZnO и иерархически синтезированных нанокомпозитных материалов на значения плотности тока электрохимической ячейки при облучении фотоанода светом мощностью  $60\text{Вт/см}^2$ . На основании измеренных значений фототока произведено вычисление фотокаталитической эффективности полученных фотоанодов при расщеплении воды. Путем измерения степени деградации получаемых образцов при фотоиндуцированных PEC процессах определены наиболее стабильные фотоактивные материалы.

### Актуальность темы

Парниковые эффекты, сопровождающиеся увеличением среднегодовой температуры поверхности Земли, в значительной степени стимулировали интерес научного и инженерного сообщества к разработке и внедрению альтернативных источников энергии. Основными требованиями, предъявляемыми к альтернативным источникам энергии – возобновляемость и экологичность. Ярким представителем, позволяющим производить «зеленую» энергию является конвертация солнечных фотонов в необходимый вид энергии, так как, на сегодняшний момент, Солнце является основным энергетическим поставщиком на Землю –  $32 \times 10^{24}$  джоулей в год, что в 10 000 раз превосходит значение величины потребляемой человечеством энергии. Иными словами, конвертация 0.1% падающих на Землю фотонов с эффективностью 10% вполне достаточно для удовлетворения хозяйственных и производственных нужд.

Среди существующих подходов в плане конвертации солнечной энергии, многообещающим является симулирующий природный фотосинтез процесс фотоэлектрохимического выделения водорода из воды. Так, фотоэлектрохимическая генерация водорода из воды позволяет преодолеть такие существующие трудности, как его (водорода) хранение и/или транспортировка ввиду возможности повсеместного использования систем фотоиндуцированного разложения воды. После проведения реакции разложения воды, энергия хранится в химическом виде, ковалентной связи

молекулы водорода, которая в дальнейшем может быть использована в процессе горения, выделяя теплоту, в водородной ячейке, вырабатывающей электричество и т.д. с образованием безвредного побочного продукта –  $H_2O$ .

Прямое разложение воды в земных условиях под действием солнечного света практически не осуществимо, так как вода прозрачна для световых волн длиннее 190 нм. Поэтому, применение фотоэлектрохимического процесса с помощью полупроводниковых материалов и/или органических соединений весьма перспективно. Полупроводниковые материалы, обладающие подходящими для PEC реакции положениями уровней валентных зон и зон проводимостей, являются важными компонентами фотоэлектродов. На сегодняшний день известен ряд материалов, с полупроводящими свойствами, осуществляющих в определенных условиях окислительно-восстановительную реакцию  $H_2O$ . Большинство из этих материалов являются дорогостоящими; требующими включений со-катализаторов, выполненных из благородных металлов; требующие жертвенных агентов и пр. Фотоэлектроды, изготовленные на основе этих веществ заметно удорожают стоимость получаемого продукта. Использование широко распространенных в земной коре элементов для получения полупроводниковых фотоэлектродов PEC ячейки заметно удешевляют технологию выделения водорода из воды. Так, оксид цинка, гематит, сульфид кадмия являются доступными в производственном смысле материалами, обладающими полупроводниковыми свойствами при использовании их в качестве активных слоев фотоанода. Относительно невысокая температура синтеза таких полупроводников позволяет снизить общую стоимость PEC ячейки и, следовательно, получить дешевый водород. Помимо полупроводниковых наночастиц, для очувствления широкозонных полупроводниковых материалов, получили широкое распространение получили плазмонные частицы. Например, наночастицы Ag осаждаемые на слой широкозонного полупроводникового материала повышают реакцию последнего в отношении видимого света. С другой стороны, методы подготовки образцов и условия синтеза должны быть приемлемыми для создания фотоэлектродов с большой площадью. Удобным и дешевым методом создания полупроводниковых покрытий с развитой морфологией является: гидротермальный, электрохимический, spin coating, dip coating и др. В диссертационной работе для синтеза развитых массивов 1D и 2D структур ZnO и нанокомпозитов ZnO/CdS, ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/Ag, ZnO/Ag/CdS были использованы вышеперечисленные методы. В дальнейшем образцы служили для сборки фотоанодов PEC систем апробации фотокаталитических свойств при расщеплении воды под действием света.

**Целью диссертационной работы** является создание фотокаталитических материалов путем синтеза массивов низкоразмерных стержней, нанопластинок, нанотрубок ZnO и нанокомпозитов ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/CdS, ZnO/Ag, и ZnO/Ag/CdS электрохимическим, spin-coating, гидротермальным и layer-by-layer методами и комплексные исследования влияния геометрических параметров на процессы фотоэлектрохимического расщепления воды с учетом

степени деградации каталитических материалов при фотоиндуцированных RedOx реакциях в водной среде.

Для реализации указанной цели были поставлены следующие задачи:

- Разработка режимов электрохимического синтеза структур ZnO для формирования однородных 1D и 2D массивов.
- Иерархическая декорация структур 1D и 2D ZnO узкозонными полупроводниками Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS и плазмонными наночастицами серебра.
- Определение оптимальных значений поперечных размеров пленки CdS осажденной на матричные массивы ZnO для достижения максимальной эффективности фотоэлектрохимической реакции.
- Определение влияния количества осажденных слоев оксида железа в нанокompозите ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на фотокаталитическую эффективность расщепления воды.
- Установление степени деградации фотоактивных материалов на основе ZnO и нанокompозитов ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/CdS, ZnO/Ag, и ZnO/Ag/CdS при фотоиндуцированных PEC процессах.

**Объекты исследования.** Слои низкоразмерных 1D и 2D структур ZnO и нанокompозитов ZnO/CdS, ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/Ag, ZnO/Ag/CdS полученные гидротермальным, электрохимическим, spin-coating, layer-by-layer методами для изучения их фотоэлектрохимических свойств при фотоиндуцированном расщеплении воды.

**Предмет исследования.** Влияние морфологии, структуры, оптических, физико-химических свойств низкоразмерных 1D и 2D структур ZnO и композитов ZnO/CdS, ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/Ag, ZnO/Ag/CdS полученных гидротермальным, электрохимическим, spin-coating, dip coating, layer-by-layer методами на фотоэлектрохимические процессы расщепления воды.

**Экспериментальные и теоретические методы.** Методологической базой исследования являются методика синтеза наностержней, нанопластин и нанотрубок ZnO, нанообъектов и тонких пленок CdS и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наночастиц серебра электрохимическим, гидротермальным, spin-coating и layer-by-layer методом; исследование пленок ZnO и композитных материалов ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/CdS, ZnO/Ag, ZnO/Ag/CdS методом сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, люминесцентной спектроскопии, УФ/видимой спектроскопии, электронной импедансной спектроскопии, потенциостатическим и вольтамперным измерениями.

**Научная новизна работы.** Научная новизна данного исследования заключается в экспериментальном определении технологических условий синтеза широкозонных и узкозонных полупроводниковых микро- и нанокристаллических материалов и композитов для создания эффективного фотоанода PEC ячейки для расщепления воды под действием света, а также на проведении селективного травления наностержней ZnO в направлении [0001] электрохимическим методом, что приводит к формированию трубчатых структур, обладающих лучшими электронно-транспортными свойствами в сравнении с нанопластинами и наностержнями оксида цинка.

**Практическая значимость исследования.** Наноразмерные массивы 1D и 2D структур оксида цинка и композитные слои на их основе:  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}/\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{CdS}$  являются новыми наноструктурированными материалами, обладающие важными свойствами для альтернативной энергетики и могут быть использованы в качестве электродов фотоэлектрохимических систем для генерации водородного топлива под воздействием солнечного света. Активные слои фотоэлектродов могут служить в качестве фотокаталитических систем для осуществления разнообразных химических реакций. Гомогенные массивы наностержней, нанопластин и нанотрубок оксида цинка и композитные материалы на их основе перспективны для использования в солнечных элементах, газовых датчиках, оптоэлектронных устройствах, пьезоэлектрических устройствах и т.д.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1 Формирование одномерных массивов оксида цинка путем электрохимического синтеза протекает при низких концентрациях предшественников цинка в электролите, что стимулирует взаимодействие ионов  $\text{OH}^-$  адсорбированных на поверхности (0001) с ионами  $\text{Zn}^{2+}$ , что приводит к образованию  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  с дальнейшим переходом в фазу  $\text{ZnO}$ , рост которого преимущественно происходит вдоль направления [002].

2 Модифицирование наноструктурированного массива  $\text{ZnO}$  узкозонными полупроводниками  $\text{CdS}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  путем иерархического осаждения с образованием нанокompозитов  $\text{ZnO}/\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  позволяет достигать существенной экспансии fotocувствительности материала в видимом диапазоне светового излучения.

3 При десяти циклах послойной сборки сульфида кадмия на поверхности массивов  $\text{ZnO}$  формируется композит  $\text{ZnO}/\text{CdS}$  проявляющий фотокаталитические свойства в электрохимической ячейке с 0.1M  $\text{KCl}$  электролитом, при этом под действием света мощностью 60 мВт/см<sup>2</sup> в материале генерируется фототок, плотность которого равна 110 мкА/см<sup>2</sup>.

4 Межслоевое осаждение наночастиц серебра в гетероструктурный полупроводник  $\text{ZnO}/\text{CdS}$  позволяет получать нанокompозит  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{CdS}$  обладающий фотокоррозионной стойкостью при расщеплении воды под действием света.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационного исследования были опубликованы в 11 работах: журнальных статьях (6), глава в книге (1), докладах (1) и тезисах (3) конференций, в том числе 1 статья в журнале «New Journal of Chemistry» (импакт-фактор 3,269, SCOPUS, Thomson Reuters), 1 статья в журнале «Semiconductors» (импакт-фактор 0,693, SCOPUS, Thomson Reuters), 1 статья в журнале «Journal of Experimental Nanoscience» (импакт-фактор 0,955, SCOPUS), 1 глава в книге «Thin Film Processes - Artifacts on Surface Phenomena and Technological Facets», 3 статьи в ведущих казахстанских научных журналах, рекомендованных ККСОН МОН РК – «Вестник НЯЦ», «Eurasian Physical Technical Journal», «Вестник СГУ им. Шакарима», в докладах и сборниках тезисов четырех международных конференций, включая 3 зарубежные – 8<sup>th</sup> International IUPAC Symposium

“Macro- and Supramolecular Architectures and Materials” (MAM Sochi, 2017), Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference 2017, 2017 IEEE 7th International Conference on “Nanomaterials: Applications and Properties, II Международная научная конференция “Высокие технологии – залог устойчивого развития” (Алматы, КазНИТУ имени Сатпаева – 2013).

**Связь диссертационной работы с научно-исследовательскими программами.** Основная часть материалов диссертации была получена в ходе выполнения научно-исследовательских работ по научно-технической программе: №0088/ПЦФ «Фотоиндуцированные электронные процессы в нанокompозитных материалах для «зеленой» энергетики».

**Личный вклад диссертанта** заключался в подготовке подложек, выполненных из токопроводящих стеклянных пластинок, подборке и методике синтеза 1D и 2D структур оксида цинка в виде наностержней, нанопластин, нанотрубок ZnO и композитов ZnO/CdS, ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/Ag, в проведении исследований методами УФ/видимой спектроскопии и электронной импедансной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа полученных тонких пленок, сканирующей электронной микроскопии; участие в обработке, обсуждении и обобщении полученных результатов на различных конференциях и симпозиумах.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 112 страницах, содержит 88 рисунков. Она состоит из введения, трех разделов, заключения, список литературы, включающей 156 наименований.

# 1 ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ВОДЫ

В этой главе представлен всесторонний обзор литературы по принципам фотокаталитического разложения воды при использовании различных типов фотокаталитических материалов, а также анализ основных свойств материалов, являющихся предметом данной работы. В первой части представлены принципы фотоэлектрохимического выделения водорода из воды и процессы, происходящие после фотовозбуждения электродов ячейки. Во второй части подробно описаны основные требования, предъявляемые к полупроводниковым материалам для проведения PEC реакции. В третьей части описаны вещества, используемые для фотоиндуцированного выделения водорода. В четвертом разделе проанализированы структуры  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , наночастицы  $\text{Ag}$  и обобщены методы их синтеза.

## 1.1 Принципы фотоэлектрохимического выделения водорода из воды

Парниковые эффекты, вызванные использованием углеводородных энергоносителей, мотивируют научное сообщество к созданию альтернативных путей получения энергии. Одним из наиболее перспективных направлений альтернативной энергетики является техники использования и конвертации электромагнитных волн, генерируемых Солнцем, приходящих к поверхности Земли в достаточно больших величинах, около  $32 \times 10^{24}$  Дж в год. Конвертация света в необходимый вид энергии имеет большое научное и прикладное значение для производственной и хозяйственной деятельности человечества. Так, эффективная конвертация лишь 0,001% приходящей от Солнца энергии света удовлетворит энергетическим запросам современного общества [1]. Среди основных методов преобразования солнечной энергии в электричество, тепло и топливо, таких как солнечные панели, вырабатывающие электроэнергию, солнечные коллекторы, концентрирующие тепловую энергию, основной проблемой является хранение и транспортировка получаемых мощностей. В связи с вышеизложенным, вопрос создания технологий альтернативной энергетики является открытым [2]. Одним из перспективных путей, направленных к решению устоявшихся задач, является конвертация фотонов в химическую энергию [3].

В настоящее время около 95% потребляемого в мире водорода в основном производится из ископаемого топлива путем ректификации струи и термического крекинга природного газа, газификации угля и электролиз. Ископаемые ресурсы не являются возможными ресурсами водорода, поскольку они не могут быть пополняются временным масштабом нашего срока службы и дополнительной эмиссией диоксида углерода из них превысят естественный потенциал и способствуют глобальному потеплению. Таким образом водород, полученный таким способом, не может считаться действительно экологически чистым топливом. Поэтому наилучшим способом получения водорода является использование альтернативной энергии, такой как гидроэнергетики, энергии ветра и солнечной энергии для проведения реакции расщепления воды. Среди эти альтернативные энергии, солнечная энергия является наиболее

перспективным подходом, поскольку ограничения менее строгие по сравнению с ветроэнергетикой и гидроэнергетикой. Водородное производство посредством разделения солнечной воды обычно можно разделить на три типа: 1) термохимическое расщепление воды; 2) фотобиологическое расщепление воды и 3) фотокаталитическое разделение воды. Среди них фотокаталитическое расщепление воды является наиболее перспективной технологией для производства «чистого» водорода. По сравнению с термохимическими и фотобиологическими методами разделения воды, он показывает следующие преимущества: (1) разумная эффективность от солнечного до водорода; (2) низкая стоимость процесса; (3) способность достигать отдельных выделений водорода и кислорода во время реакции; и (4) малые реакторные системы, пригодные как и для огромного рыночного потенциала [4].

Для проведения преобразования фотонов в химическую энергию может применяться подобная процессу энергетических превращений в фотосинтезе методика фотоиндуцированного электрохимического расщепления воды на водород и кислород. Фотоиндуцированное электрохимическое выделение водорода предусматривает участие фотокаталитических систем, активация которых проявляется при их облучении определенными длинами электромагнитных волн. На сегодняшний день основными элементами фотоэлектродов PEC систем являются полупроводниковые материалы и органические молекулы. В настоящее время эффективность органических молекул в качестве фотокатализаторов выделения водородного сырья из воды относительно низкая в сравнении с полупроводниковыми материалами [5]. В связи с этим, актуальным является разработка методов изготовления активных слоев PEC систем на базе полупроводников [6].

Реакция расщепления воды относится к uphill реакциям, при этом энергия необходимая для разрыва молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{H}_2$  и  $\frac{1}{2}\text{O}_2$  в стандартных условиях равна  $\Delta G = 237,2$  кДж/моль, что в соответствии с уравнением Нернста  $\Delta E^\circ$  эквивалентно 1,23 В на электронный перенос. Поэтому для выполнения RedOx реакции воды, полупроводниковый материал должен поглощать фотон с энергией не меньше 1.23 эВ, что соответствует длинам волн света короче 1000 нм. При облучении, фотоактивные электроды выполняют функцию катализаторов, предоставляющих необходимую энергию системе для преодоления энергетического барьера. При поглощении квантов света материалом фотоэлектрода PEC ячейки, запускается окислительно-восстановительная реакция воды [7], описанная уравнением (1). Процесс RedOx реакции начинается после генерации электрон-дырочной пары поглощенным фотоном. В деталях, поглощенный квант энергии света накачивает зону проводимости полупроводника или LUMO уровня органических молекул электронами из валентной зоны, или HOMO уровня органических молекул [8]. Электроны в зоне проводимости транспортируются к поверхности раздела фаз фотокатализатор/электролит (вода), запускают восстановительную полуреакцию разложения воды. Носители положительных зарядов в валентной зоне мигрируют в центры окислительной полуреакции, запуская механизмы выделения кислорода [9].



Энергия окисления 1.23 V относительно SHE (стандартный водородный электрод).



Энергия восстановления 0 V относительно SHE.

В реакции восстановления воды должны учувствовать две электрон-дырочной пары, два фотона ( $2 \times 1,23$  эВ, что равно 2.46 эВ), в окислительной реакции воды – четыре электрон-дырочной пары ( $4 \times 1,23$  эВ = 4,92 эВ).

Фотокаталитическая генерация водорода может протекать как на поверхности диспергированного в воде порошка фотокатализатора (фотохимическая система), так и на поверхностях электродов фотоэлектрохимической ячейки [10]. При протекании реакции разложения воды на поверхностях диспергированных в электролите порошков сепарация выделившихся газов затруднена по причине отсутствия достаточного пространственного дистанцирования центров RedOx полуреакций. При использовании фотоэлектродов, центры полуреакций пространственно оттянуты (минимальное расстояние между электродами выбирается сравнительно большим размеров областей, насыщенных выделяемыми молекулами газа), что оказывает благоприятные условия в дифференциации выделившихся газов. Исходя из сказанного, применение фотокаталитических электродов является более перспективной практикой при производстве водородного сырья. Продуктивность использования квантов света в процессе разложения воды измеряется квантовой эффективностью PEC ячейки. Достижение достаточно высокой эффективности производства водорода возможно при удовлетворении PEC реактором следующих требований [11]:

- 1) Большая абсорбция света;
- 2) Быстрый разрыв экситона;
- 3) Быстрый транспорт носителей заряда к центрам RedOx реакций;
- 4) Уменьшение потерь носителей заряда на контактах и дефектах;
- 5) Увеличение площади проведения RedOx реакций.

Увеличение абсорбции света полупроводниковым материалом достигается оптимизацией поперечно-продольных размеров активного слоя, с учетом коэффициента абсорбции, а также созданием шероховатостей на поверхности материала (рисунок 1.1). При создании развитой поверхности, площадь материала, способного абсорбировать падающий пучок фотонов, увеличивается, что приводит к уменьшению количества фотонов, поглощаемых единицей поверхности фотоэлемента, следовательно, к снижению значения напряжения холостого хода. Скорость разделения и миграции

фотогенерируемых носителей зарядов в большей степени определяется размерами частиц и степенью кристалличности материала катализатора. Как показано на рисунке 1.2, чем выше кристалличность, тем меньше количество дефектов, следовательно, выше вероятность миграции носителей зарядов к центрам RedOx реакций. Дефекты действуют как центры улавливания носителей зарядов и центры рекомбинации фотогенерируемых электронов и дырок. Процессы рекомбинации экситонов приводят к уменьшению фотокаталитической активности. При снижении размера частиц, расстояния миграции фотогенерируемых электронов и дырок в направлениях к реакционным центрам уменьшаются, что приводит к подавлению вероятностей рекомбинаций [12]. Иными словами, вероятность транспорта зарядов за время жизни экситонов увеличивается при уменьшении расстояний переноса. Использование наноразмерных фотокатализаторов является многообещающей технологией в связи с увеличением удельной площади поверхности активного слоя, уменьшением расстояния диффузии носителей зарядов и пр. [13]

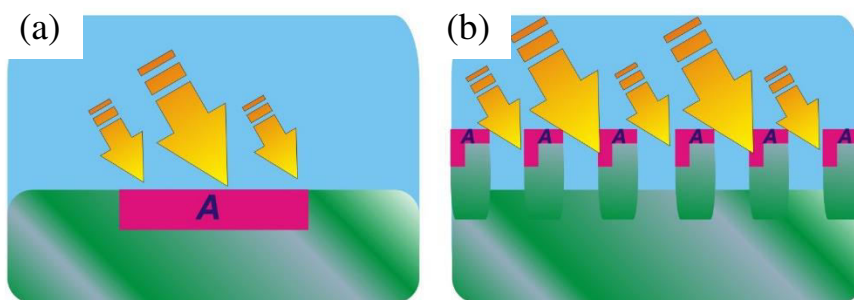


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение профиля контакта светового пучка с 3D (а) и 1D (б) структурами. Увеличение площади шероховатости приводит к уменьшению абсорбированного потока единичной площадью поверхности

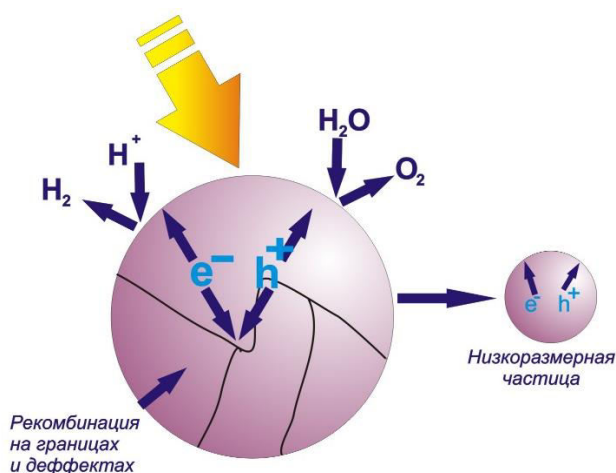


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение переноса носителей зарядов в частице с дефектами и в низкоразмерной частице

## 1.2 Требования к полупроводникам при PEC реакции

Использование исключительно широкозонных полупроводниковых материалов в качестве элемента фотоэлектрода имеет проблему, связанную с недостаточной чувствительностью материала к видимой части электромагнитного спектра. Так, широкозонные полупроводники реагируют только на УФ часть спектра, которая составляет не более 4% от всего падающего на Землю солнечного света. Экспансия сенсibilизации фотоэлектрода в видимую область солнечного излучения, составляющую порядка 46% падающих на Землю фотонов, обозначается критической задачей PEC процессов. Работы по увеличению абсорбционной способности материала фотоэлектрода основаны на зонной инженерии, создании много-переходных систем, учета размерных эффектов и т.д. Соединение двух или более полупроводниковых материалов в иерархической манере широкозонный-узкозонный полупроводник позволяет увеличивать количество захваченных фотонов солнечного излучения. Иерархия зонных переходов допускает улучшения транспорта носителей зарядов и увеличение стабильности материала. Поэтому, комбинированные PEC устройства, известные как тандемные ячейки, показывают лучшую эффективность на данный момент [14]. Режим иерархического комбинирования активных сред исходит из основного требования к веществу фотоэлектродов. В идеальном случае для монокристаллического полупроводника, достаточной шириной запрещенной зоны для разложения воды является, как было отмечено выше, величина равная или большая значению свободной энергии Гиббса 1,23эВ и имеющей потенциал уровня зоны проводимости лежащем в более негативной области в сравнении с потенциалом восстановления водорода  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$  и потенциал энергии валентной зоны, находящийся положительнее потенциала окисления воды  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  [15]. На рисунке 1.3 приведена диаграмма отношений зонной структуры полупроводников к RedOx потенциалам PEC реакции разложения воды при нейтральном pH среды.

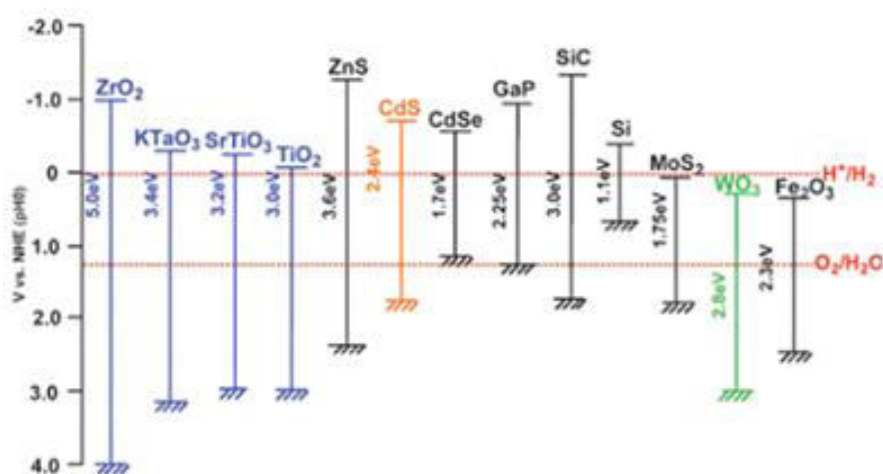
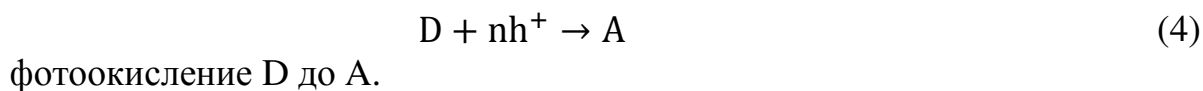
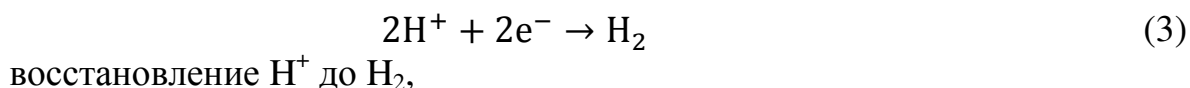
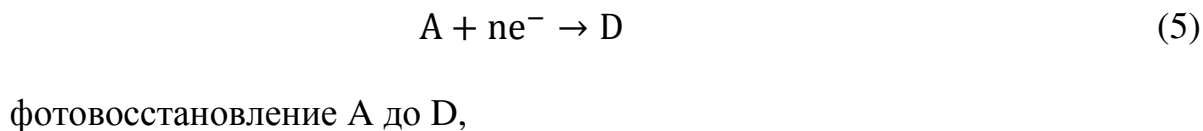


Рисунок 1.3 – Диаграмма отношений зонных структур полупроводников к RedOx потенциалам расщепления воды при pH0

Не менее значимыми параметрами эффективности работоспособности PEC систем являются фото и коррозионная стойкости фотокатализаторов. Как было упомянуто выше, эффективность PEC процессов значительно зависит от скорости перехода носителей заряда к разделу фаз полупроводник/жидкость, что в свою очередь влияет и на стабильность материала. Для осуществления быстрых межфазовых переходов носителей зарядов используются жертвенные доноры, которые являются восстановителями легче окисляющимися чем вода, например, этилендиаминтетрауксусная кислота, триэтаноламин или  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  RedOx медиаторы.  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  RedOx медиаторы зачастую применяются при комбинированной эксплуатации фотоанода и катода в PEC конструкциях, известных как Z-схемы, введенные Бардом в 1979 году. Выполнение Z-схемы в большей степени симулирует естественный фотосинтез на зеленых растениях, где фотосистемы I и II собирают фотоны с длинами волн 700 и 680 нм, соответственно, окисляя  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{O}_2$ . Квантовый выход при этом близок к единице. Так, в Z-схеме два разных фотокатализатора образуют одну фотокаталитическую систему с использованием соответствующего челночного RedOx-посредника. В таких ячейках видимый свет используется более эффективно, чем в обычных одношаговых системах, поскольку энергия, необходимая для активации отдельного фотокатализатора, уменьшается. В Z-системах эволюции  $\text{H}_2$  прямые реакции происходят на поверхности фотокатализатора - восстановление протонов электронами зоны проводимости и окисление донора (D) носителями положительных зарядов валентной зоны, для формирования соответствующего акцептора электронов (A) следующим образом:



С другой стороны, прямая реакция выделения молекулы кислорода протекает как:



Фотоокисление воды до  $\text{O}_2$ , где электронный акцептор превращается в его восстановленную форму (D), и окисление воды происходит с участием

положительных зарядов валентной зоны. Таким образом, происходит цикл окислительно-восстановительных пар (D и A) с достижением полного разложения воды.[16]. Использование таких конструкций обычно значительно повышает эффективность процесса, но явно не представляет интерес с практической точки зрения, поскольку приводит к увеличению затрат на производство жертвенных доноров или медиаторов, и увеличению стоимости произведенного  $H_2$  [17]. Использование же некоторых отходов химической промышленности в роли жертвенных доноров в PEC процессе так же не является практичным, поскольку при крупномасштабной добыче водорода поставки жертвенных доноров должны быть бесперебойными.

Когда полупроводник контактирует с другой фазой (то есть с жидкостью, газом или металлом), проявляющие другой уровень Ферми или окислительно-восстановительный потенциал, электрические заряды на границе раздела перераспределяются для выравнивания химического потенциала между полупроводником и вторая фаза индуцирует образование двойного слоя [18].

При погружении фотоэлектродов в электролит, начинается процесс уравнивания уровня Ферми электролита и уровня Ферми фотоэлектродов. Такой процесс протекает при переносе зарядов из системы с более отрицательным уровнем Ферми в систему с более положительным уровнем Ферми. Перенос зарядов в этом случае образует двойной слой Гельмгольца [19].

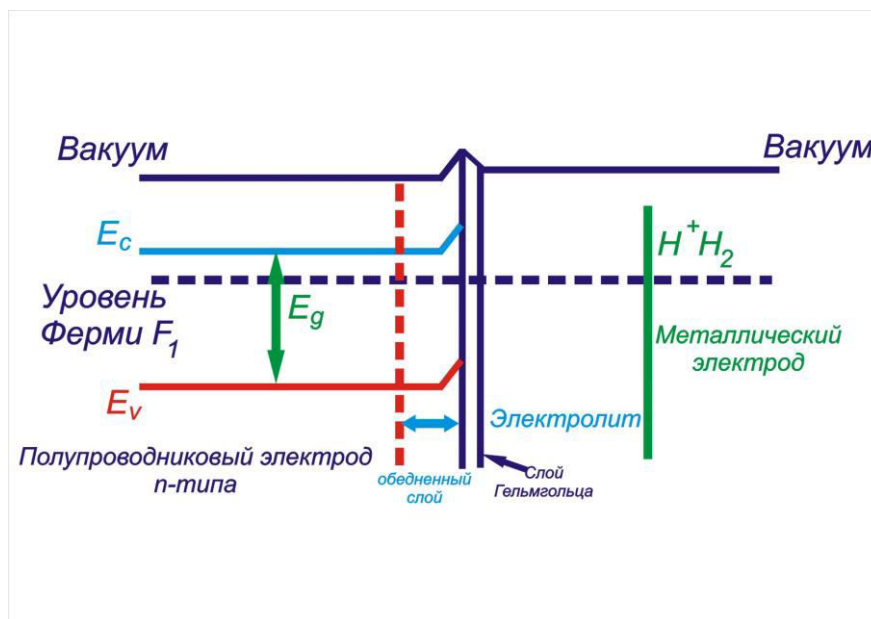


Рисунок 1.4 – Схематическая диаграмма границы раздела полупроводник n-типа/электролит. В полупроводнике (слева)  $E_g$  определяет запрещенную зону,  $E_c$  – потенциал зоны проводимости,  $E_v$  – потенциал валентной зоны,  $H^+/H_2$  восстановительный потенциал водорода [19].

Равновесие системы электролит-фотоэлектрод достигается при достижении равенства уровня Ферми фотоэлектрода RedOx потенциалу электролита. При этом уровень Ферми в нелегированном полупроводниковом материале находится в

средней области между зоной проводимости и валентной зоной. Тогда как в полупроводнике n-типа уровень Ферми расположен вблизи зоны проводимости, а в полупроводнике p-типа – вблизи валентной зоны. Поэтому при погружении фотоэлектрода на основе n-типа в раствор, электроны транспортируются из полупроводника в электролит. Если полупроводник является p-типом, его уровень Ферми будет ниже, чем у электролита, следовательно, электроны транспортируются из электролита в полупроводник. При равновесии область положительного заряда, известная как обедненный слой, в большинстве случаев носители – «электроны», распределяется по каждой стороне перехода, которая отличается от распределения массового заряда в полупроводнике. Следовательно, валентность и края зоны проводимости изогнуты вверх и создается потенциальный барьер против дальнейшего переноса электронов из полупроводника в электролит через границу раздела электролит/полупроводник (рисунок 1.4).

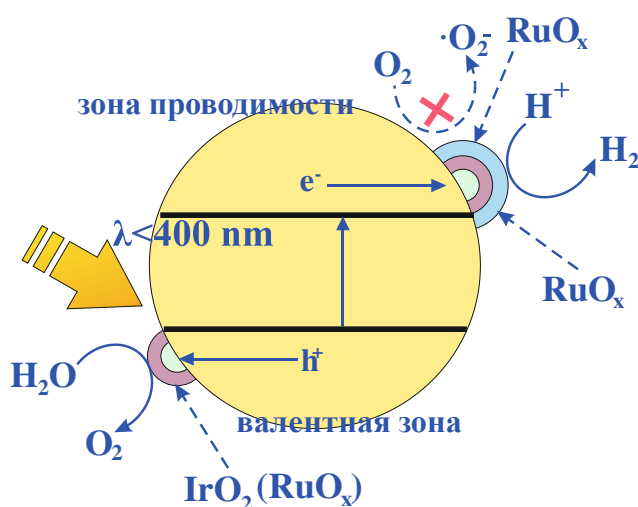


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение переноса зарядов в гетероструктурах фотокатализатор/со-катализатор

Введение со-катализаторов на поверхность фотоактивных материалов также способствует повышению плотности фототока фотоэлектрохимической ячейки или повышению скорости окислительно-восстановительной реакции фотохимической системы:

1) Со-катализаторы способны понижать энергию активации или создавать перенапряжения способствующих выделению водорода и кислорода на поверхности полупроводников. Процесс выделения молекул кислорода в результате электрохимической реакции требует трансфера четырех электронов, направленных на удаление четырех протонов из молекулы воды, образуя таким образом кислород-кислородную связь. Следовательно, такая полуреакция является сложным этапом фотокаталитического разложения воды. Так, введение со-катализаторов, имеющих низкий избыточный потенциал выделения кислорода способствует заметному увеличению эффективности генерации молекул  $O_2$ .

2) Со-катализаторы способны поддерживать разделение электрон-дырочной пары на границе раздела фаз –со-катализатор/полупроводник. Как показано на рисунке 1.5, фотоиндуцированные электроны находящиеся в зоне проводимости полупроводника транспортируются центрами восстановления водорода ко-катализатора, в то время как фотогенерируемые носители положительного заряда в валентной зоне перемещаются в центры окислительной реакции ко-катализатора. Ключевым фактором, влияющим на сепарацию носителей заряда при использовании ко-катализатора, является создание хорошего контакта между фотокаталитическим материалом и ко-катализатором.

3) Со-катализаторы способны подавлять фотокоррозию материала полупроводника, что в свою очередь является важным фактором, обеспечивающим стабильность фотокатализатора. К примеру, многие окси(сульфидные) материалы подвержены быстрой фотокоррозии, что снижает интерес к их использованию в фотокатализе. Уровень фотокоррозии снижается при быстрых вытягиваниях фотоиндуцированных положительных зарядов в центры окислительных реакций ко-катализаторов [20].

Осаждение низкоразмерных частиц с ярко выраженными свойствами поверхностного плазмонного резонанса на поверхность структур фотоэлектродов способствует увеличению величины фототока фотоэлектрохимической ячейки, следовательно, увеличивается скорость проведения реакции. Например, использование благородных металлов таких как Pt и Rh, для повышения эффективности фотокаталитических систем благоприятно влияет на активность общего расщепления воды, но в то же время играет негативную роль за счет ускорения протекания обратной реакции, т.е. формирования молекулы воды из образовавшихся в результате реакции водорода и кислорода [21]. Декорация полупроводникового материала наночастицами золота приводит к увеличению чувствительности фотоэлектрода к электромагнитному излучению, лежащему в диапазоне видимого света [22]. Центральным аспектом процесса повышения фоточувствительности полупроводниковых материалов при нанесении на их поверхность частиц со свойствами локализованных плазмонных резонаторов является гармонические колебания электронов зоны проводимости наночастиц металла в резонансе с колебаниями электрического поля. Таким образом, при увеличении поля электромагнитного излучения, колебания электронного облака в наноструктурированной частице приводят к образованию дефицита электронов в одной области плазмонной структуры и перенасыщению отрицательного заряда в другой области. Перераспределение заряда создает электрическое поле внутри и снаружи металлической наночастицы, которое направленно противоположно электрическому полю света. При смещении электронной плотности возникает кулоновская восстанавливающая сила, которая начинает серию колебаний в наночастице. Эти когерентные колебания плотности заряда и электрического поля называются локализованными поверхностными плазмонами и могут продолжаться около 10 фс, когда электроны дефазированы. При 100 фс происходит электрон-электронное рассеяние; создавая горячие электроны, которые соединяются с фононами примерно через 1 пс, с последующим забросом горячих электронов в

зону проводимости полупроводника. Частота, при которой электроны проводимости будут колебаться в металлической наночастице с минимальной диссипацией мощности, называется частотой резонанса плазмона. Многие металлы имеют плазмонные резонансы, которые перекрываются с солнечным спектром; резонансная частота также может быть спроектирована путем настройки размера и формы частиц, и окружающей среды [14].

### 1.3 Материалы фотоанода PEC ячейки

Исследовательская активность в области PEC ячеек с использованием фотоэлектродов берет начало с 1970-х годов, после выхода в печать работы ученых Fujishima и Honda [23], в которой авторы использовали фотоанод выполненный из слоя диоксида титана – широкозонного полупроводника. С этого момента был разработан широкий диапазон материалов, проявляющих фотокаталитическую активность. По свойствам электронных конфигураций такие материалы образуют четыре группы:

- 1) оксиды металлов с конфигурацией  $d^0$ , такие как  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$  и  $Ti^{4+}$ ;
- 2) оксиды металлов с конфигурацией  $d^{10}$  ( $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Sb^{5+}$  и  $In^{3+}$ );
- 3) оксиды металлов с конфигурацией  $f^0$  [24], например,  $Ce^{4+}$ ;
- 4) неоксидные фотокатализаторы ( $Ta_3N_5$ ,  $CdS$ ), [25].

Фотокатализаторы на основе катионов переходных металлов с пустыми d-орбиталями определяются как имеющие электронную конфигурацию  $d0$ , тогда как на основе типичных катионов металлов с заполненными d-орбиталями определяются как имеющие электронную конфигурацию  $d10$ . Введение катионов переходных металлов с частично заполненными d-электронами (т. е. электронная конфигурация:  $0 < n < 10$ ) в фотокаталитические материалы в целом способствует неэффективному фотоотклику. Предполагается, что другие оксиды металлов с электронными конфигурациями  $d0$  или  $d10$ , такими как  $Mo^{6+}$  и  $Zn^{2+}$ , будут активными фотокатализаторами для общего разделения воды [26].

Оксиды металлов, такие как  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$  и т. д., широко используются в качестве основного (первого слоя на пути волнового фронта света) материала анодов PEC ячеек [27], но подбор полупроводниковых фотоэлектродов сочетающих свойства абсорбентов видимого света с высокой химической стабильностью и эффективным разделением заряда находится в активной фазе. На сегодняшний день не найдено ни одного материала, который бы сочетал эти свойства в желаемой степени. Оксиды металлов известны хорошей химической стабильностью, но зачастую имеют ряд недостатков, выраженных довольно большими значениями ширины запрещенной зоны, скромными коэффициентами оптического поглощения, низкими каталитическими активностями и слабыми подвижностями носителей заряда при непродолжительном времени жизни экситонов [28]. Применение фотокатализаторов, на основе тантанатов, таких как  $K_3Ta_3Si_2O_{13}$ ,  $Sr_2Ta_2O_7$ ,  $A0Ta_2O_6$  ( $A0 = \frac{1}{4} Ca, Sr \text{ и } Ba$ ) и др. активных в разложении воды даже без

использования со-катализаторов [29], также ограничено ввиду больших значений ширины запрещенной зоны этих материалов.

При проектировании конструкции фотоэлектродов важными параметрами выступают следующие моменты:

- 1) выбор подходящих материалов для использования в качестве фотокатализаторов, которые обладают подходящими зонными уровнями и полосами с высокими коэффициентами поглощения;
- 2) синтез высококристаллических слоев фотокатализатора по всему электроду с соответствующими концентрациями основных носителей;
- 3) инициирование омического контакта (минимизировать барьер Шоттки) между полупроводником и со-катализаторами (при его использовании);
- 4) разработка высокой активности со-катализаторов для поверхностного электрокатализа;
- 5) эффективное нахождение места и максимизирование концентрации восстановительных/окислительных со-катализаторов на поверхностях фотокатализатора [30].

Применение нанотехнологий и наноматериалов оказалось эффективным подходом к решению нескольких вышеизложенных вопросов. Метаноксидные наночастицы могут быть получены широким спектром физических и химических методов которые могут быть грубо разделены на подходы сверху вниз и снизу вверх. Подходы сверху вниз основаны на физических процессах, таких как истирание или шаровое фрезерование. Нанопорошки, произведенные в этот способ обычно демонстрирует широкие размеры распределений, а их размер, форма и морфология трудно контролировать. Кроме того, возможные структурные и поверхностные примеси могут иметь существенное влияние на химию поверхности и, следовательно, каталитические свойства наноматериалы Низкоразмерные структуры наиболее выгодны с точки зрения эффективной абсорбции света с генерацией носителей зарядов, миграции носителей зарядов к поверхностям материала, укладывающейся за время жизни экситона, а также обладания достаточно значительной площади контакта полупроводник/электролит. По геометрическим формам наноматериалы классифицируются на нулевые, одномерные и двумерные наноструктуры:

1) Нулевые наноструктуры (0D), также называемые наночастицами, включают монокристаллы, поликристаллические и аморфные структуры такие как сферы, кубы и тромбоциты. Характерный размер частиц составляет до 100 нанометров. При этом если наночастицы монокристаллические, их часто называют нанокристаллами. Для наночастиц с достаточно малой характерной размерностью и наблюдаются квантовые эффекты, применяется понятие квантовые точки.

2) Одномерные (1D) наноструктуры включают структуры геометрические формы которых представляют собой нановолокна, нанопроволоки, наностержни, нанорубки и т.д.

3) Тонкие пленки представляют собой двумерные наноструктуры 2(D), которые также являются предметом интенсивного изучения, вследствие чего многие методы были разработаны и улучшены.

Расширение реакционной способности широкозонных фотокатализаторов на видимый свет может протекать при формировании твердых растворов между полупроводниками с широкими и узкими величинами запрещенной зоны с аналогичной структурой решетки, как показано на рисунке 1.6. Твердые растворы двух или более полупроводников формируются с образованием структур, где узлы решетки интерферируются с компонентами твердого раствора. В этих системах ширина запрещенной зоны может быть изменена путем изменения состава твердого раствора. Примеры полупроводниковых сплавов включают GaN-ZnO, ZnSCdS, ZnS-AgInS<sub>2</sub> и CdS-CdSe [31].

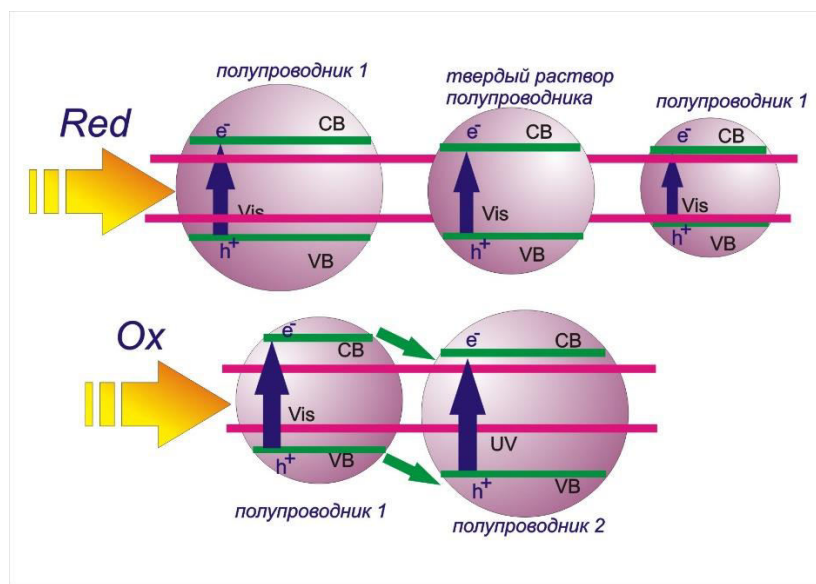


Рисунок 1.6 – Зонная структура фотокатализаторов, состоящих из твердых растворов широко-узкозонных полупроводников (сверху) и зонная структура композиционного фотокатализатора, выполненного путем смешивания широко-узкозонного полупроводникового материала (снизу)

Смешивание полупроводников (т.е. формирование композитов) также является принятой стратегией разработки фотокатализаторов, реагирующих на излучение в видимом диапазоне. Эта стратегия основана на иерархической архитектуре построения связи широкозонного полупроводникового материала с узкозонным полупроводником с более отрицательным уровнем зоны проводимости. Таким образом, электроны проводимости могут быть введены из узкозонного полупроводника в широкополосный полупроводник, увеличивая поглощающую способность смешанного фотокатализатора (рисунок 1.5 снизу). Дополнительным преимуществом использования композитных полупроводниковых фотокатализаторов является возможность снижения вероятности рекомбинации носителей посредством межчастичного переноса электронов. В композициях фотокатализатора полупроводниковые частицы находятся в электронном контакте без какого-либо смешения на молекулярном уровне. Для успешного сочетания полупроводников должны быть выполнены следующие условия:

1) уровень проводимости зондирующего узкозонного полупроводника должен быть более отрицательным, чем уровень широкозонного полупроводника;

2) положение уровня проводимости широкозонного полупроводника должно быть более отрицательным, чем потенциал восстановления;

3) впрыск электронов должен быть быстрым и эффективным.

Наиболее иллюстративными примерами такого подхода являются композиты  $\text{CdS-TiO}_2$ ,  $\text{CdS-ZnO}$  [31], а также композитный материал  $\text{BiVO}_4$ , малоразмерные фотокатализаторы которого демонстрируют способность выделения кислорода из водного раствора нитрата серебра инициированное видимым светом [32]. Гетерогенный фотокатализ представляет собой сложную последовательность реакций, процесс окисления которого еще не полностью понятен. В классическом гетерогенном фотокаталитическом процессе сама реакция происходит в адсорбированной фазе, и общий процесс можно разложить на четыре этапа:

1) массоперенос реагентов в жидкой фазе на поверхность катализатора;

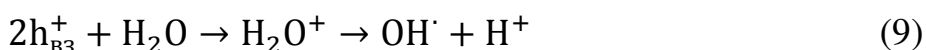
2) адсорбция реагентов на поверхность фотокатализатора, активированного фотоном (активация поверхности энергией фотонов происходит одновременно на этом этапе);

3) реакция фотокатализа на поверхности катализатора;

4) десорбция продуктов окислительно-восстановительных реакции с поверхности фотокатализатора [33].

Установлено, что внедрение допирующих элементов в материал полупроводникового электрода приводит к изменению спектральной зависимости фототока системы, к примеру, легирование массивов диоксида титана хромом, ванадием или легирование слоев  $\text{ZnO}$  алюминием и т.д. повышает фототок проходящий через электрохимическую ячейку [34]. Также разработана серия оксинитридных материалов для фотокаталитического выделения водорода. Обнаружено, что оксинитриды  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  и  $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge}_x)(\text{N}_2\text{O}_x)$  функционируют как стабильные фотокатализаторы для восстановления и окисления воды при облучении видимым светом. При этом твердые растворы с электронной конфигурацией  $d10$  достигают общего разделения воды под действием видимого света без заметного ухудшения химической стойкости материала. Некоторые из оксинитридов типа  $d0$  применимы к двухступенчатой системе разделения воды, которая может собирать широкий спектр видимых фотонов [35]. Объемные слои  $\text{Nb/Ti}$ , изготовленные путем анодирования сплавов  $\text{Ti-Nb}$ , могут демонстрировать усиленные фотоэлектрохимические свойства расщепления воды. Уже при сравнительно низкой концентрации Nb, порядка 0,1 ат.%, достигается заметный эффект. Этот эффект по сравнению с другими допинговыми подходами (такими как легирование N или C) стабилен с течением времени (т.е. не наблюдается значительного фотодегradации). Ввиду широких возможностей контроля морфологии и геометрии при синтезе слоев нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , возможность дальнейшей оптимизации этого материала демонстрируют важность проведения работ по использованию  $\text{TiO}_2$  для получения оптимальных

результатов фотоэлектрохимического разделения воды [36]. В работе [37] нанокристаллический мезопористый  $\text{TiO}_2$  синтезировали гидротермальным методом с использованием буюксида титана в качестве исходного материала. Фотокаталитическая активность синтезированного  $\text{TiO}_2$ , обработанного соответствующей температурой прокаливания, была значительно выше, чем у коммерческого  $\text{TiO}_2$  (Ishihara ST-01). Осаждение молекулярного катализатора Ru, на поверхность наноструктурированной пленкой  $\text{TiO}_2$  показывает относительно хорошую каталитическую эффективность иницируемую видимым светом [38]. Как было обсуждено выше, конструирование PEC систем с одновременным использованием фотоанода и катода позволяет в значительной степени снизить энергию активации реакции расщепления воды. Ярким примером могут выступить системы, состоящие из фотоанода на основе ZnO,  $\text{TiO}_2$  и катода на базе  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Использование фотокатодов  $\text{Cu}_2\text{O}$  для фотоэлектрохимического разделения воды требует их стабилизации из-за фотокоррозии в водных электролитах. Ультратонкие пленки широкозонных полупроводниковых оксидов, покрываемые поверх оксида одновалентной меди осаждением атомного слоя, могут выполнять двойную функцию: 1) облегчение извлечения заряда (посредством создания p-n-перехода), 2) защита активного материала от водного электролита. Тем самым подавляя фотокоррозию в пользу образования водорода [39]. При этом, фотогенерируемые электроны мигрированные в зону проводимости выполняют функцию восстановителя  $\text{H}^+$  до  $\text{H}_2$ , а дырки мигрируя к поверхности полупроводника разлагают  $\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{O}_2$  и  $\text{H}^+$  [40]:



Качество работы фотокаталитической системы измеряют квантовым выходом ячейки. Квантовый выход ( $\text{Kв}_{\text{вых}}$ )  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в процентах вычисляется по формулам:

$$\text{Kв}_{\text{вых}} = \left( \frac{2 \cdot \text{число выделившихся молекул } \text{H}_2}{\text{Количество падающих на фотокатализатор фотонов}} \right) \times 100; \quad (11)$$

$$\text{Kв}_{\text{вых}} = \left( \frac{2 \cdot \text{число выделившихся молекул } \text{O}_2}{\text{Количество падающих на фотокатализатор фотонов}} \right) \times 100; \quad (12)$$

При использовании оценки работы фотоэлектрохимической или фотохимической ячейки путем прямого измерения квантового выхода необходимо учесть точный объем выделенного газа и точное количество падающих на фотокатализатор фотонов, что в реальных условиях тяжело

воспроизводимо. Удобно проводить оценку фотоэлектрохимической или фотохимической системы путем измерения так называемой фотокаталитической эффективности  $\eta$ , вычисляемой по формуле:

$$\eta = \frac{(1,229V - V_{см})J}{P} \quad (13)$$

1,229V стандартный потенциал, необходимый для расщепления молекулы воды,  $V_{см}$  – напряжение смещения, подаваемое внешним источником питания,  $J$  – плотность тока, проходящего через фотоэлектрохимическую ячейку ( $A/m^2$ ) и  $P$  – мощность электромагнитного излучения испускаемого источником света ( $Вт/м^2$ ) [41].

### 1.3.1 Оксид цинка

В последние десятилетия глобальный интерес к исследованиям полупроводниковых материалов с широкой запрещенной зоной был значительно сфокусирован на оксиде цинка благодаря его отличным электрофизическим свойствам. Высокая подвижность электронов, высокая теплопроводность, хорошая прозрачность, широкий и прямой переход между валентной и проводящей зонами (3,37 эВ), большая энергия связи экситона позволяют использовать ZnO в большом спектре применений: в оптоэлектронике, прозрачной электронике, лазерном и сенсорном оборудовании. Так, большая энергия связи экситона делает ZnO перспективным материалом для оптических устройств, которые основаны на экситонных эффектах. [42]. Ввиду многофункциональности полупроводникового оксида цинка, его использование нашло в применение также и в косметическом производствах [43]. Ярким примером использования объемных и тонкопленочных покрытий ZnO в хозяйственной деятельности являются варисторы ZnO, известные под разными названиями, такими как нелинейные резисторы, переменные резисторы, ограничители перенапряжений, сетевые фильтры и ограничители напряжения [44], газовые датчики, например для контроля уровня аммиачного газа [45], в текстильной промышленности, где наночастицы ZnO наносят на хлопчатобумажные и шерстяные ткани, для проявления солнцезащитных эффектов, тепловую и механическую стойкость [46], антибактериальные покрытия [47] и фотокатализаторах.

ZnO предпочтительно кристаллизуются в стабильной гексагональной структуре вюрцита, хотя ZnO также может кристаллизуются в форме цинковой обманки [48]. ZnO имеет параметры решетки  $a = 3,296$  нм,  $c = 0,520$  нм с плотностью  $5,60$  г  $см^{-3}$ . Величины электроотрицательности  $O^{2-}$  и  $Zn^{2+}$  составляют 3,44 и 1,65 соответственно, что приводит к очень сильной ионной связи между ионами цинка и кислорода. При этом структура вюрцита очень проста для объяснения – каждый ион кислорода окружен тетраэдрически четырьмя ионами цинка и наоборот, таким образом, что формирование кристалла характеризуется укладкой их друг на друга вдоль оси  $C$ . Ясно, что такой вид тетраэдрической компоновки  $O^{2-}$  и  $Zn^{2+}$  в ZnO образует

нецентральная структура, состоящая из двух взаимопроникающих шестиугольно закрытых упакованных субрешеток цинка и кислорода, которые смещены относительно друг друга на 0,375 вдоль шестиугольной оси. Описанная компоновка кристалла ZnO отвечает за пьезоэлектричество. Вюрцит ZnO имеет четыре общие грани кристалла, включая полярный Zn-конец (0001) и O-концевые (000 $\bar{1}$ ) грани (ориентированные по оси c), а неполярные (11 $\bar{2}$ 0) (ось A) и (10 $\bar{1}$ 0), в которых оба содержат равное число атомов Zn и O. Полярная и (1010) поверхности оказываются устойчивыми; однако, поверхность (11 $\bar{2}$ 0) менее стабильна [49].

Среди целого ряда полупроводниковых материалов, проявляющих способность эффективной конвертации солнечной энергии в виде водорода посредством фотоэлектрохимической ячейки, ZnO остается одним из широко используемых для таких целей материалов. Это обусловлено несколькими ключевыми для фотокатализа причинами: подходящий зонный потенциал, низкое электросопротивление, отсутствие токсичностей, низкая стоимость и ресурсоемкость. Использование оксида цинка в качестве фотоэлектрода PEC систем разделения воды в масштабе, соответствующем мировому потреблению энергии, крайне желательно. Исследования полупроводникового ZnO в качестве фотоанода для световой декомпозиции воды подробно раскрыли его перспективные аспекты и ограничения. К основным недостаткам ZnO относят обладание быстрой рекомбинацией фотоиндуцированных электронно-дырочных пар, плохой оптической поглощательной способностью к облучению видимого света и низкой фотоустойчивостью в водном растворе. Такие недостатки по своей природе ограничивают характеристики оксида цинка при преобразовании солнечной энергии. В последнее время широкие исследовательские усилия были направлены на преодоление этих недостатков с помощью поверхностной модификации ZnO, такой как легирование углеродом и гибридизация с углеродсодержащими видами. Таким образом, возможно, что эффективное интегрирование пористых наноструктур ZnO и гибридизации углерода приведет к созданию фотоанода с повышенной эффективностью выделения водорода и длительным сроком службы в водной среде [50]. Несмотря на имеющиеся недостатки, ZnO обладает очень полезной особенностью, так как его можно выращивать при относительно низких температурах (ниже 773 K), что позволяет получать структуры различных форм и размеров, такие как гранулированные, иглообразные и цветочные формы, наностержни, нанопровода, наноленты, нанокольца, трубки и т. д.

Электрохимический синтез слоев оксида цинка является простым и удобным методом получения массивов с высоко контролируемой морфологией. Так, при использовании данного подхода к формированию низкоразмерных пленок оксида цинка получают 1D, 2D и 3D структуры. Основной реакцией, ведущей к образованию оксидов, при этом является электрогенерация основания [51]. В целом, для проведения электроосаждения массивов ZnO используют водные электролиты, содержащие растворенные ионы цинка. Одним из наиболее часто используемых источников ионов цинка является

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Добавление  $\text{KCl}$  в электролит приводит к осаждению  $\text{ZnO}$  структур с ярко выраженным гексагональным контуром [52]. Проведение электрохимического синтеза структур оксида цинка не требует использования затравочного слоя, при этом благоприятным условием для осаждения слоев  $\text{ZnO}$  является нагрев электролита выше  $40^\circ\text{C}$ . Нагрев системы электрохимического синтеза придает кинетически энергию, способствующую повышению скорости образования в водных растворах ионов  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . При дегидратации  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  на поверхности рабочего электрода системы происходит образование семян  $\text{ZnO}$  с дальнейшим зародышеобразованием. Соответственно, общий механизм формирования пленки  $\text{ZnO}$  состоит из нескольких стадий. Первой стадией является осаждение геля гидроксида цинка на проводящую подложку. Образование этого соединения приводит к быстрому поглощению массы на электроде в начале поляризации и прогрессивной пассивации поверхности (уменьшение плотности тока). При  $34^\circ\text{C}$  и выше наблюдаются последующие этапы, которые приводят к образованию хорошо кристаллизованного оксида цинка. При повышении температуры электролита до достаточно высоких значений, происходит вторая реакция: прогрессирующая дегидратация исходного геля гидроксида цинка. Эта реакция приводит к образованию семян оксида цинка, и ее скорость значительно возрастает при относительно высоких температурах системы осаждения. При температурах выше  $70^\circ\text{C}$ , образование семян  $\text{ZnO}$  происходит только через 1 или 2 секунды после подачи потенциала на рабочий электрод. Заключаящей стадией является рост кристаллитов  $\text{ZnO}$ . Ориентация семян в целом зависит от их размера, поскольку при более коротком времени реакции формирование структур происходит вдоль оси  $C$ , перпендикулярной поверхности, следовательно, полярная плоскость (002) ориентирована параллельно поверхности подложки [51]. Увеличение скорости образования  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  достигается также при добавлении в раствор электролита пероксида водорода. Электроосаждение с использованием перекиси водорода [53] состоит в образовании ионов гидроксида на поверхности электрода путем катодного восстановления предшественника кислорода. В литературе описаны три предшественника кислорода: молекулярный кислород, нитратные ионы и перекись водорода.  $\text{H}_2\text{O}_2$  представляет некоторые интересные преимущества в качестве предшественника: его использование является простым и удобным, поскольку  $\text{H}_2\text{O}_2$  является высоко растворимым в водной среде и не вызывает нежелательного побочного продукта путем восстановления. Предлагаемый ступенчатый механизм довольно прост. Восстановление пероксида водорода приводит к образованию ионов гидроксида:



Общая реакция осаждения  $\text{ZnO}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  может быть разумно записана как [54]:



Проведение электрохимического синтеза в режимах циклической вольтамперометрии позволяет регулировать морфологию поверхности осаждаемых массивов. При этом использование вольтамперометрического режима позволяет получать структуры вьюрцита ZnO с преимущественной ориентацией вдоль оси (002) в то время как хронометрический режим способствует формированию структур вдоль оси (001) [55]. Контроль морфологии поверхности получаемых покрытий достигается также варьированием концентрации ионов предшественников [56]. Зависимость скорости роста пленки от значения pH также значительна [57]. Помимо скорости роста уровень pH электролита имеет влияние и на размер образующихся зародышевых кристаллитов.

Приобрело широкую популярность комбинирование электрохимического синтеза с другими методиками. Так например, улучшение люминесцентных свойств электроосажденных массивов ZnO достигается путем применения гидротермальной обработки электроосажденных массивов оксида цинка [58]. Улучшение фотокаталитических свойств электродов PEC ячеек выполненных на основе электроосажденных слоев ZnO также достигается путем декорирования структур оксида цинка частицами широкозонного диоксида титана (3.2 эВ) [59]. При этом необходимо уделять особое внимание качеству гетеропереходов и соблюдению иерархии выстраиваемой архитектуры слоев [60]. Повышение эффективности фотокаталитической активности также достигается при декорировании массивов ZnO узкозонными полупроводниками, такими как CdS, CuO, Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и пр., что позволяет расширение абсорбции света в видимой части диапазона солнечного спектра [61].

### 1.3.2 Сульфид кадмия

Считаются, что сульфиды металлов являются потенциальными кандидатами для применения в фотокатализе иницируемым видимым светом. Валентная зона таких материалов обычно состоит из 3p-орбиталей серы, что приводит к более отрицательным ее значениям и узкой запрещенной зоны в сравнении с оксидами металлов [10] стр 603. Сульфид кадмия представляет собой полупроводник способный абсорбировать видимую область света и поэтому часто изучается как электрод для фотоэлектрохимических ячеек и как фотокатализатор для расщепления воды. Однако полезность CdS в качестве фотокатализатора ограничена в виду анодного разложения, называемого фотокоррозией [62]. Коррозия является одним из ограничивающих факторов в использовании сульфида кадмия в устройствах для преобразования световой энергии [63]. Существует обширный ряд методик синтеза узкозонного полупроводника CdS различных форм – наночастицы, наносферы, наностержни [64], нанопластины [65] и т.д., в том числе получение нанокристаллов CdS достигается дешевым и эффективным биологическим [66] и мокрым

химическими методами [67]. Особый интерес вызывают методики получения композитных материалов с использованием сульфида кадмия. Разработке различных архитектур включения частиц CdS в состав композитов прогнозируемо позволит улучшить устойчивость материала к фотокоррозионным процессам, а также сыграет благоприятную роль в повышении эффективности PEC реакций. Так, осаждение электрохимической техникой слоев сульфида кадмия на поверхность нанотрубок диоксида титана в манере ядро-оболочка позволяет получать гетероструктурный фотоактивный материал способный проводить PEC реакции разложения воды под воздействием видимого света [68, 69]. Послойное включение частиц CdS на поверхности оксидов и сульфидов металлов позволяет проводить эффективную эволюцию водорода [70, 71]. Одной из наиболее эффективных стратегий по повышению фотокоррозионной стабильности фотокатализаторов на основе CdS является стратегия создания трех компонентных композитов. Ключевым компонентом таких систем являются частицы благородных металлов, выполняющих функцию места бора и переброски носителей зарядов. Как правило такие частицы помещаются между слоями двух полупроводников, одним из которых является CdS. Наглядным примером таких систем является фотоактивный композит CdS/Au/TiO<sub>2</sub>, где частицы золота являются не только источниками фотоиндуцированных зарядов, но и так называемыми каналами вывода электронов с поверхности сульфида кадмия, что снижает количество рекомбинаций и увеличивает коррозию материала [72]. Создание гетероструктуры CdS/Pt, на основе порошка CdS с гексагональной кристаллической структурой, имеет большой потенциал использования в качестве фотокатализатора в производстве водорода [73]. Зонная инженерия проводимая над смесью полупроводников позволяет получать фотоактивные материалы генерирующие водород, работающие в видимом спектре электромагнитного излучения. Так, при твердотельном смешивании сульфида кадмия с широкозонным ZnS получают полупроводники с контролируемым значением запрещенной зоны. В этом случае ширина запрещенной зоны получаемого материала зависит от пропорций смешиваемых компонентов. Xing с соавторами в работе [74] показали, что твердый раствор Cd<sub>0,62</sub>Zn<sub>0,38</sub>S является оптимальным материалом с хорошими показателями эффективности производства водорода фотокаталитическим способом.

### 1.3.3 Оксид железа

Железо является изобилующим и важным элементом земной коры [75], поэтому его использование считается практичным с экономической точки зрения. Окисление железа в фазу  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит) формируется с приобретением полупроводниковых свойств. Гематит - полупроводниковый материал n-типа, использование которого широко распространено, например, в качестве материала для магнетизма, ионно-литиевых батареи и газовых датчиков [76]. Гематит кристаллизуется в тригональной системе с пространственной группой R-3c, атомы кислорода в структуре  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> расположены аналогично структуре корунда [77], единичная ячейка

ромбоэдрическая с параметрами решетки  $a = 0,50356$  нм,  $c = 1,37489$  нм. Упаковка анионов  $O^{2-}$ , в структуре гематита происходит в гексагональной замкнутой решетке вдоль  $[001]$ . Катионы ( $Fe^{3+}$ ) занимают две трети октаэдрических междоузлий (регулярно, с двумя заполненными, за которым следует один свободный) в  $(001)$  базальных плоскостях, и тетраэдрические стороны остаются незанятыми. Устройство катионов приводит к получению пары октаэдров  $FeO_6$ , которые разделяют края с тремя соседними октаэдрами в одной и той же плоскости и одной грани с октаэдром в смежной плоскости в направлении  $[001]$ . Полупроводник  $Fe_2O_3$  стабилен в большинстве электролитов при  $pH > 3$  и имеет относительно узкую запрещенную зону, равную 2-2,2 эВ, достаточную для использования примерно 40% падающего на поверхность Земли солнечного света. Кроме того, материал широко распространен, недорог и экологически безопасен [78]. Помимо хорошей химической стабильности, гематит обладает подходящей для фотоиндуцированного выделения из воды кислорода уровень края валентной зоны (+1,6В/SCE при pH 14) [79]. Также, считается, что энергия края зоны проводимости относительно уровня окислительно-восстановительного потенциала  $H^+/H_2$  препятствует переносу заряда для реакции восстановления [78]. Хотя, гематитовые электроды и порошки широко изучаются в качестве активных слоев фотоанодов PEC систем, фотоактивность  $Fe_2O_3$  ограничена рядом факторов, в том числе плохой электропроводностью и медленной кинетикой реакции выделения кислорода [64], высокой скоростью рекомбинации электронно-дырочных пар [80]. Поэтому использование низкоразмерных систем оксида железа выделяется перспективным направлением решения проблем, связанных с быстрыми рекомбинациями экситонов. Так, авторы работы [81] измеряя время жизни фотосгенерированных электронов в планарных пленках гематита выяснили, что в слоях оксида железа толщиной 25 нм, 50 нм, 75 нм и 100 нм время жизни электронов составляют 2,5 мс, 2,2 мс, 1,8 мс и 1,3 мс соответственно. Однако, при использовании наноструктурированного гематита в качестве фотоанода PEC ячейки фотогенерирующий эффект может оставаться низким. Это обусловлено главным образом медленной кинетикой окисления воды на границе раздела требующей большего времени жизни носителей зарядов – от миллисекунд до секунд. Увеличение скорости реакции положительных носителей зарядов на границе раздела полупроводник/электролит достигается покрытием поверхности наноструктур оксида железа эффективным катализатором для окисления воды, например такого как платиновый, оксид рутения,  $IrO_2$  и  $Co-Pi$  [82]. Durrant утверждал, что требуется прикладывать высокие потенциалы смещения для разделения воды в фотоэлектрохимических системах на основе гематита до значений порядка 0,6 В по сравнению с RHE [83] или использование  $H_2O_2$  в качестве электролита системы. Пероксид водорода показал качества эффективного поглотителя носителей положительного заряда, которые поступают на границу раздела электрод/электролит [84]. Использование в качестве активных фотокаталитических слоев наностержни  $\alpha-Fe_2O_3$  или нанопроволки также могут благоприятно влиять на фотокаталитическую

активность PEC расщепления воды. Это связано с более эффективной транспортировкой и сбором фотогенерированных электронов по прямолинейному пути по сравнению с пленками, состоящими из спеченных сферических частиц [85]. При нанесении нанопроволок синтезированных, например, гидротермальным методом в объеме [86], на подложку с последующим спеканием, качество транспортировки электронов может снижаться по сравнению с переносом электронов в перпендикулярно ориентированных системах. Среди известных методов получения 1D, 2D, 3D структур оксида железа электрохимический [87], гидротермальный и spin coating получили широкое распространение в виду простоты исполнения.

### **1.3.4 Наночастицы серебра**

Поверхностный плазмонный резонанс определяется как фотоиндуцированный коллективный резонанс свободных электронов на металлической поверхности, где частота и интенсивность плазмонных колебаний очень чувствительны к размеру и форме металла, а также к диэлектрической постоянной окружающей среды. Плазмонные наночастицы из благородных металлов (такие как Au, Ag и т.д.) устойчивы к деградации и демонстрируют высокие коэффициенты поглощения в широком спектре ультрафиолетового, видимого и ближнего инфракрасного излучений [88]. Использование благородных металлов в качестве материалов с ярко выраженными свойствами плазмонного резонанса широко распространено в плоских волноводах и фотонных кристаллах [89], а также в создании на их основе биосенсорных устройств [90]. Наночастицы со свойствами поверхностного плазмонного резонанса нашли свое применение и в фотокатализе. Так, осаждая наночастицы благородных металлов на поверхность фотоактивных слоев электродов PEC систем достигают уширения спектральной чувствительности фотокатализаторов. Типичные подходы к синтезу наночастиц Ag включают коллоидный химический метод, нанолитографию и фото-тепловое восстановление наночастиц в месте осаждения. Несмотря на свою простоту, эти подходы включают в себя несколько сложных этапов и часто вводят нежелательные химические вещества, которые ставят под угрозу эффект плазмонного резонанса и усложняют перенос заряда. Следствием чего является интересным разработку простых, но эффективных способов получения плазмонных наночастиц и композитов с их участием, например, структур в виде ядро-оболочка [91]. Так, композиты Ag/TiO<sub>2</sub> получают в широком масштабе с использованием микроволновой гидротермальной стратегии, за которой следует процесс фотохимического восстановления при облучении ксеноновой лампой [92]. Широкое распространение получили композиты ZnO/Ag [93]. Обнаружено, что наличие наночастиц серебра на поверхностях фотоактивных структур ZnO, способствует поглощению видимого спектра за счет поверхностного плазмонного резонанса. Что подтверждается увеличением значения плотности тока при проведении электрохимических измерений, свидетельствующих о том, что на поверхности Ag/ZnO при облучении видимым светом генерируется

больше фотоиндуцированных электронов [94]. При этом энергия связи трех элементов Ag, Zn и O в структурах Ag/ZnO заметно отличается по сравнению с металлическим Ag и ZnO, и это связано с взаимодействием между Ag и ZnO. Такие композитные материалы возможно производить путем самоорганизации наночастиц термическим испарением тонких слоев Ag, с последующим низкотемпературным отжигом [95], сольвотермическим методом [96], электроспиннингом с последующей термообработкой для удаления полимера и превращения нитрата серебра в наночастицы серебра [97]. Другим не менее интересным, но достаточно простым и эффективным способом получения композитов является метод химического осаждения плазмонных частиц Ag на 1D ZnO. Морфология поверхности Ag-прослоек может контролироваться условиями осаждения слоев Ag, при этом морфология интерфейса ZnO/Ag оказывает драматическое влияние на процесс поверхностного плазмонного резонанса. Установлено, что общее усиление плазмонного резонанса в системе ZnO/Ag в конечном итоге определяется как размером частиц Ag, так и их плотностью. Большие частицы Ag обеспечивают большее поперечное сечение рассеяния при облучении материала светом, а более высокая плотность частиц приводит к большему количеству излучающих антенн рассеяния [98]. Помимо фотокаталитических свойств наночастицы серебра, осажденные на поверхность структур ZnO усиливают люминесцентные свойства последнего. В работе [99] сообщается о десятикратном усилении люминесценции после осаждения частиц Ag на поверхность 1D ZnO.

#### **1.4 Постановка задачи**

Таким образом, анализ литературных источников свидетельствует о перспективности и практической значимости разработки активных слоев фотоэлектродов PEC систем путем использования широкодоступных материалов на основе оксидных и сульфидных полупроводников, а также наночастиц серебра, обладающих плазмонными свойствами.

Целью настоящей работы является разработка методов синтеза высокоразвитых равномерных массивов наноструктурированных оксидных и сульфидных полупроводников и нанокомпозитных материалов с заданной морфологией и оптимальными электрохимическими и оптическими свойствами. В задачу исследования входило проведение сравнительного анализа различных методов формирования наноструктур, подбор оптимальных режимов получения наноструктурированных материалов и определение свойств полученных образцов в зависимости от технологических условий.

В круг рассматриваемых задач также входили разработка экспериментальных методов получения наноструктурированных слоёв оксида цинка и узкозонных полупроводников, определение оптимальных режимов синтеза наноматериалов с заданными свойствами (морфология, оптические и электрические характеристики), синтез наноструктурированных материалов 1D и 2D массивов оксида цинка и композитных материалов.

#### **Выводы к главе**

Фотоэлектрохимическое выделение водорода с использованием полупроводниковых материалов в качестве активных слоев электродов ячейки является перспективным направлением конвертации энергии солнечного света в другой вид энергии. Следовательно, создание высокоэффективных электродов фотоэлектрохимической ячейки занимает ключевую функцию. Активные слои таких электродов, выполненные на основе тандемных гетерокомпозигов обозначаются как многообещающая ориентация развития фотоиндуцированного выделения водородного топлива.

Полупроводниковые материалы на основе оксидов металлов занимают основные положения с точки зрения выполнения на их базе фотоэлектродов. Одним из наиболее интересных полупроводников является оксид цинка ввиду доступности материала и простоты методик синтеза массивов ZnO различных морфологий. Слабой стороной формирования активных слоев фотоанодов на основе ZnO является широкая запрещенная зона (3.32 эВ). Поэтому иерархическая декорация массивов оксида цинка узкозонными полупроводниками и плазмонными частицами является решением задачи экспансии чувствительности фотоэлектрода к видимому свету.

## 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной главе дано детальное описание экспериментальных процедур формирования полупроводниковых материалов, а также приведено описание основных аналитических техник исследования полученных образцов. Ключевые эксперименты направлены на разработку методик получения массивов 1D и 2D наноструктур ZnO, образующих равномерные покрытия и нанокомпозитов ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/CdS, ZnO/Ag/CdS. Фотоактивные материалы на основе оксида цинка в виде наностержней, нанопластин и нанотрубок синтезированы электрохимическим методом. Нанокомпозиты ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/CdS, ZnO/Ag, ZnO/Ag/CdS сформированы в иерархической манере методами декорирования структур ZnO узкозонными полупроводниками CdS и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также наноразмерными частицами серебра.

Во всех экспериментальных работах использованы химически чистые коммерческие реагенты.

### 2.1 Синтез низкоразмерных слоев оксида цинка

Синтез наноразмерных массивов 1D и 2D структур оксида цинка выполнялся электрохимическим путем. Методика заключается в формировании тонких покрытий на поверхности прозрачной токопроводящей подложки (ITO стекло), выполняющей функцию рабочего электрода трех электродной ячейки. Функцию опорного и противоточного электродов выполняли Ag/AgCl и платиновая фольга соответственно. Схематическое изображение электрохимической ячейки приведено на рисунке 2.1, где СЕ-противоточный, РЕ-опорный и WE-рабочий электроды. Расстояние между WE и СЕ, а также между РЕ и СЕ было выбрано равным 20 мм. Расстояние между рабочим электродом WE и опорным электродом РЕ равно 10 мм. Емкость электрохимической ячейки составляла 50 мл.

Перед проведением экспериментальных работ пластинки ITO стекла подвергались очистке в следующей последовательности:

1. Промывка мыльным раствором;
2. Промывка деионизованной водой (18MΩ);
3. Промывка 96%-ным этиловым спиртом в течение 15 минут в ультразвуковой ванне;
4. Промывка в ацетоне в течение 15 минут в ультразвуковой ванне;
5. Ополаскивание деионизованной водой (18MΩ).

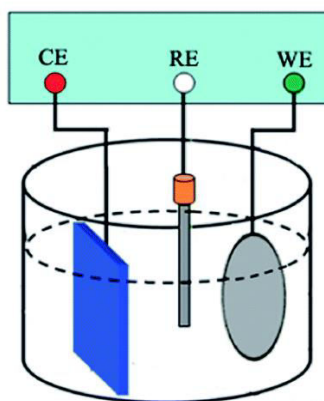


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение электрохимической ячейки для проведения электрохимического синтеза наноразмерных структур ZnO, где CE-противоточный электрод, RE-опорный электрод и WE-рабочий электрод

### 2.1.1 Электрохимический синтез 2D наноструктур ZnO

Массивы нанопластинок оксида цинка синтезированы в водном растворе. Концентрация солей цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в электролите варьировалась в пределах 0,05M – 0,5M в присутствии 0.5M KCl [100]. В ходе выполнения экспериментов температура электролита поддерживалась в диапазоне от 50°C до 80°C. Потенциал системы поддерживался в пределах отрицательных значений 0.8 –  $1 \pm 0,1$  В. Время синтеза составляло 1 - 30 минут. После проведения электрохимического осаждения пластинкообразных структур, полученные образцы тщательно промывались в дистиллированной воде и отжигались в муфельной печи при температуре 500°C в течение 2 часов.

### 2.1.2 Электрохимический синтез наностержней и нанотрубок оксида цинка

Наностержни ZnO синтезировались электрохимически в трехэлектродной ячейке при приложении постоянного отрицательного потенциала в пределах  $0,9 \pm 0,05$  В. Осаждение равномерных покрытий 1D массивов проводилось с использованием нитрата цинка с концентрацией 0,005M. Электроосаждение наностержней оксида цинка проводилось в температурном интервале от 50°C до 80°C в течение 20 минут.

Формирование нанотрубок оксида цинка проводилось путем селективного травления наностержней ZnO. Процесс селективного травления протекал в потенциостатическом режиме в трехэлектродной ячейке. Электролитом системы служил раствор, содержащий 0,05M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0.5M KCl. Температура 70°C, время 120 мин, прикладываемое напряжение 1 В.

После проведения синтеза образцы промывались в дистиллированной воде и отжигались в муфельной печи при температуре 500°C. Время отжига образцов составляло 2 часа.

## 2.2 Синтез наночастиц $\text{Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности наноструктур оксида цинка

Нанесение слоев гематита на поверхность наноструктур ZnO проводилось методом spin coating, согласно процедуре, описанной в работе [101]. Предварительно осажденные на прозрачную токопроводящую поверхность образцы оксида цинка размещали на вращающемся со скоростью 1500 об/мин устройстве. Дозированные порции 0.02M  $\text{FeCl}_3$  растворенные в 96%-ном этиловом спирте наносились на вращающуюся матрицу ZnO. После осаждения образцы подвергались термообработке на воздухе при температуре 300°C в течение 10 минут. Кальцинация проводилась для удаления хлора из образовавшейся пленки и окисления железных остатков. Улучшение контакта ZnO –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  проводилось посредством отжига полученных образцов при температуре 450°C в течение 1 часа. Схематическое изображение процесса осаждения слоев гематита на матрицу ZnO представлено на рисунке 2.2.

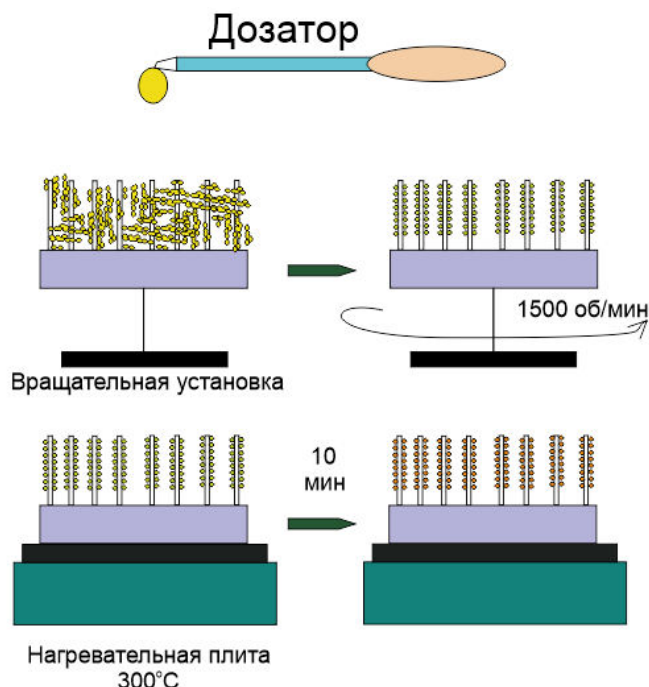


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение процесса осаждения гематита на поверхность массивов ZnO

## 2.3 Синтез наночастиц CdS на поверхности наноструктур ZnO

Нанокompозитные материалы ZnO/CdS получены путем нанесения тонких слоев сульфида кадмия на массивы ZnO. Синтез последнего описан в разделах 2.1.1.1 и 2.1.1.2. Осаждение тонких пленок CdS на матрицу ZnO осуществлялось двумя независимыми путями. Первый подход известен как методика послойной адсорбции LbL, описанной в работе [102, 103]. По LbL методике токопроводящая стеклянная пластинка с нанесенной матрицей ZnO последовательно погружалась в четыре емкости:

- 1) водный раствор содержащий катионы  $\text{Cd}^{2+}$  (5 mM  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ );

- 2) деионизованная вода;
- 3) водный раствор с содержащий анионы  $S^{2-}$  (5 mM  $Na_2S$ );
- 4) деионизованная вода.

Автоматизированная установка, использованная для для послойной сборки покрытий CdS представлена на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Фотографическое изображение установки для LbL сборки

Режим работы автоматизированной установки LbL сборки производства Nadetch Innovation экспериментально подобран согласно следующим параметрами:

- скорость погружения подложки в раствор равна 50 мм/мин.
- скорость вынимания подложки из раствор 10 мм/мин.
- скорость радиального перемещения подложки между сосудами с различными растворами  $10^\circ/\text{сек}$ .

При погружении подложки с матрицей ZnO в первую емкость протекала реакция адсорбции ионов кадмия на поверхность наномассивов оксида цинка. Время погружения составляло 10 секунд. После чего образцы подвергались промыванию в деионизованной воде, погружением во вторую емкость в течение 20 секунд. Этот шаг необходим для удаления избыточных ионов кадмия слабо связанных с массивами оксида цинка. Формирование сульфида кадмия достигалось погружением образца с адсорбированным слоем ионов кадмия в емкость с катионами  $S^{2-}$  в течение 10 секунд. После чего образцы подвергались промыванию в деионизованной воде, погружением во вторую емкость в течение 20 секунд. Таким образом, на массивах структур ZnO образовывался первый слой CdS. Толщина осаждаемого покрытия CdS на поверхности ZnO контролировалась количеством циклов погружений.

Второй метод формирования нанокompозитов core/shell структуры ZnO/CdS, проводился методом spin-coating. Для этого предварительно

подготовленная смесь 0.2M  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  и 0.2M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , растворенная в 96%-ном этиловом спирте использовалась в качестве носителя вещества сульфида кадмия. Процесс spin-coating проводился на вращающемся со скоростью 2000 об/мин столе с закрепленным на его поверхности подложкой с массивом оксида цинка. Формирование тонкой пленки CdS начиналось после дозированного нанесения на вращающуюся подложку предварительно подготовленной смеси 0.2M  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  и 0.2M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Время формирования одного слоя равнялось 5 минутам. Процесс spin-coating проводился при комнатной температуре. После адсорбции слоев образцы промывались в дистиллированной воде для удаления излишек реагента. Переход адсорбированных реагентов в слои CdS достигался путем нагрева образца на воздухе при температуре 130°C в течение 30 минут. Конечная пленка окрашивалась в желтый цвет.

#### **2.4 Синтез нанокompозитов ZnO/Ag/CdS**

Наночастицы серебра осаждались на поверхность оксида цинка электрохимическим методом. Формирование наночастиц серебра проводилось гидротермальным способом из водного раствора 0.001M нитрата серебра и 0.038M цитрата натрия при температуре 97-100°C в течение 2 минут. Водный раствор нитрата серебра доводили до кипения, после чего быстро добавляли водный раствор цитрата натрия с концентрацией 0.038M. После смешения реагентов раствор принимал желтую окраску. Синтез осуществлялся в течение 2 мин при температуре 97°C. По окончании синтеза нагретый раствор помещался в термостатируемый масляный охладитель, температура которого поддерживалась в пределах (-5)°C. При продолжительности синтеза более 5 минут раствор мутнел из-за агломерации наночастиц серебра. Увеличение температуры синтеза приводит к увеличению скорости образования наночастиц серебра в коллоидном растворе. Композитные материалы ZnO/Ag получали электроосаждением наночастиц серебра на массивы ZnO [104] при наложении отрицательного напряжения  $1 \pm 0,1\text{В}$  в течение 1-2 минуты с последующей промывкой образцов в деионизованной воде. После декорации массивов ZnO наночастицами серебра проводилось осаждение слоев CdS методом LbL, подробно описанной в разделе 2.3

#### **2.5 Оборудование, используемое для анализа полученных образцов**

Морфология и элементный состав образцов, полученных электрохимическими методами, а также методами spin coating и LbL, исследованы с помощью электронных растровых микроскопов JSM-6490 LA (JEOL) и MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) с вольфрамовым катодом прямого накала (рисунок 2.4). Микрозондовый анализ состава проведен энергодисперсионными приставками сканирующих электронных микроскопов. Электронная микроскопия является мощной инструментальной основой, позволяющей создавать изображения в субмикронном и нанометровом диапазонах. Основной электронный пучок генерируется нагретой вольфрамовой нитью или пушкой для полевого выброса,

и обычно ускоряется приложением напряжением 1 – 30 кВ. Наличие электромагнитных линз приводит к фокусировке луча на образце до размера пятна в нанометровом диапазоне. Когда электронный луч проникает в образец, происходит несколько процессов, таких как поглощение, рассеяние и излучение. Изучение морфологии поверхности полученных образцов проходила при анализе данных детектора вторичных электронов. Вторичные электроны генерируются, когда на образец попадают электроны падающего пучка с достаточно высокой энергией. Поскольку энергия вторичных электронов довольно мала ( $<50$  эВ), то можно получить лишь сведения о поверхности материала. Обратные рассеянные и дифрагированные электроны также можно обнаружить (такие электроны теряют только 20-40% начальной энергии), однако они проявляются при различных дифракционных углах. Избыточная энергия может быть сбалансирована путем испускания характерных рентгеновских лучей, которые используются в энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Электроны детектируются с помощью ПЗС камеры или на флуоресцентном экране.



Рисунок 2.4 – Фото СЭМ JSM-6490 LA (JEOL)

Фазовый состав и кристаллическая структура полученных образцов исследованы рентгеновским дифрактометром X'pert PRO (PANalitical, Германия), показанным на рисунке 2.5. Ввиду того, что кристаллическая решетка представляет собой регулярное трехмерное распределение атомов в пространстве с образованием рядов параллельных плоскостей, отделенных друг от друга на расстоянии  $d$ , которое изменяется в зависимости от характера материала, то любой кристалла может быть идентифицирован собственным  $d$ -интервалом. XRD играет важную роль в определении и оценки кристаллических свойств и является одним из известных и неразрушающих методов анализа образцов. Спектр XRD, полученный при проведении анализа

кристалла зависит от формы и размера основной элементарной ячейки кристалла [105-109], поэтому свойства материала очень сильно зависят от его структуры. Например, HgS в тригональной структуре – полупроводник с запрещенной зоной  $E_g = 2,0$  эВ, но в модификации типа цинковой обманке становится полупроводником с  $E_g = 0,5$  эВ. Поэтому важно определить структуру материала после его синтеза. Когда материал облучается монохроматическим излучением рентгеновской длины волны, излучение рассеивается атомами материала, что препятствует образованию дифрагированного света с большей интенсивностью. Распределение интенсивности рассеянного света в пространстве связано с расположением атомов в материале. Если длина волны света равна  $\lambda$  и угол падения равен  $\theta$ , тогда конструктивная интерференция будет наблюдаться под углом  $2\theta$  от пучка падения, следовательно по Брэггу уравнение дифракции имеет вид:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (16)$$

где  $d$ -расстояние между плоскостями,  $\theta$  брэгговский угол и  $n$  - дифракционный порядок. Следует отметить, что  $d$ -расстояние между плоскостями связано с его индексами Миллера. Поскольку длина волны падающего света известна и  $\theta$  измеряется из эксперимента, то межплоскостное расстояние можно вычислить, а дифракционный пик можно проиндексировать с помощью индексов Миллера плоскостей. Объединенный комитет по стандартам порошковой дифракции (JCPDS) имеет дифракционные данные несколько тысяч кристаллических веществ. Поскольку параметры решетки уникальны для конкретного вещества, сравнение позиций пика (поиск/совпадение) с базой данных помогает в идентификации материалов. Обычно в XRD излучение Cu-K $\alpha$  используется как падающий свет, для которого  $\lambda = 0,154$  нм.



Рисунок 2.5 – Фото рентгено-дифракционного анализатора X'pert PRO

Спектры оптического пропускания сформировавшихся тонких пленок измерены на двухлучевом UV/Vis спектрофотометре Specord® plus (Analytik Jena), при этом положение ячейки для исследуемого образца находится непосредственно перед детектором, что позволяет анализировать мутные образцы (рисунок 2.6). UV/Vis спектрофотометрия в большинстве случаев является неразрушающим инструментом и обычно требует малого количества образцов для исследования оптических свойств. УФ-спектрометр используется для исследования электронных переходов и определения электронного состояния молекул. В УФ-видимой спектрометрах луч света разбивается на две части частичным зеркалом; одна половина луча направляется через прозрачную ячейку, содержащую образец, а другая половина (эталонный луч) направлена через идентичную ячейку без образца.



Рисунок 2.6 – Фото УФ-видимого спектрофотометра Specord® plus

Вольтамперные характеристики образцов были измерены потенциостатическим методом на потенциостате/гальваностате Ellins P-2X в трехэлектродной ячейке в условиях отсутствия света и при освещении. Источником света служила ксеноновая лампа, спектр излучения которой был идентичен спектру излучения тела нагретого до температуры порядка 6000K, что соответствует средней температуре поверхности Солнца. Рабочим электродом ячейки служил синтезированный образец, противоточным и опорным электродами служили платиновая фольга и Ag/AgCl. Плотность тока, проходящей через ячейку при воздействии электромагнитного излучения на фотоанод измерялась прерывистой подачей электромагнитного излучения в направлении рабочего электрода PEC системы. К основным особенностям при измерении электрических характеристик синтезированных покрытий потенциостата/гальваностата относятся:

- 6 диапазонов тока
- 1 диапазон потенциала ( $\pm 5\text{В}$ );
- Разрешение по току до 100 пА;
- Разрешение по потенциалу 180 мкВ;

- Минимально рекомендуемый рабочий ток, равный 10 нА;
- Подключение по 2, 3, 4 электродным схемам;
- Встроенная энергонезависимая память для всех экспериментальных данных;
- Встроенные функции и узлы самодиагностики.

Степень деградации полученных в работе фотоанодов измерялась путем сравнения электропроводности рабочих растворов РЕС ячейки до и после проведения фотоиндуцированных RedOx реакций. Считается, что при растворении материала фотоанода в электролите, проводимость раствора претерпевает изменения вследствие появления добавочных ионов. Измерения электропроводности рабочих растворов осуществлялись путем погружения в электролит кондуктометрического электрода S30 (рисунок 2.7) Значения уровня электропроводности растворов выводятся на дисплей. К основным параметрам кондуктометра относятся:

- диапазон измерения УЭП — 0.01мкСм/см ... 500 мСм/см;
- дискретность по УЭП — 0.01мкСм/см...1 мСм/см;
- автоматическая калибровка (распознавание буферного раствора);
- автоматическая температурная компенсация.



Рисунок 2.7 – Фото кондуктометра S30

Измерение объема выделяемого газа проводилось волюметрическим методом. После генерации в РЕС ячейке (рисунок 2.8 а), водород собирался в бюретке, наполненной водой и перевернутом через лоток воды. Бюретка откалибрована с интервалами 0,10 см<sup>3</sup>. РЕС реакция проводилась в трех горловой колбе, снабженной уплотнительным резиновым пробивкой, но трубкой, позволяющей собирать газ в волюметрической установке (рисунок 2.8 б).

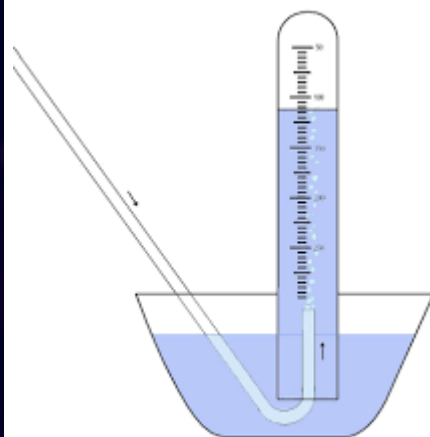


Рисунок 2.8 – а) Фото PEC ячейки для фотоиндуцированного разложения воды, б) схематическое изображение волюметрической установки

### **Выводы к главе**

Подобраны простые и эффективные методы проведения экспериментальных работ по синтезу 1D и 2D структур оксида цинка и нанокompозитов  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}/\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{CdS}$ : электрохимический подход, spin-coating, техника послойного нанесения слоев LbL и комбинация гидротермального и электроосаждения.

### **3 ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ СИНТЕЗИРОВАННЫХ И ИЕРАРХИЧЕСКИ ДЕКОРИРОВАННЫХ МАССИВОВ ZnO НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ВОДЫ.**

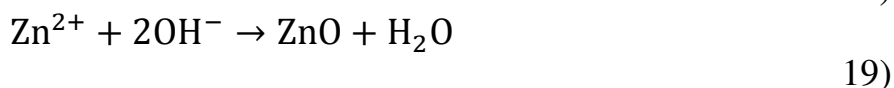
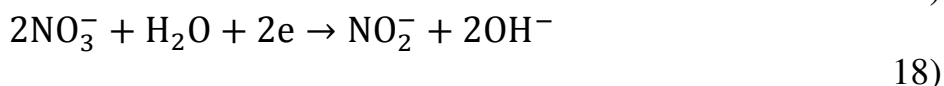
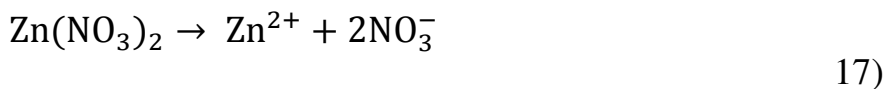
В данной главе приведены основные результаты и их обсуждение. Она состоит из нескольких разделов, описывающих характеристики полученных образцов для конкретного применения в фотоэлектрохимическом производстве водорода. В разделах 3.1 и 3.2 рассмотрено влияние основных параметров электрохимического синтеза на морфологию 1D и 2D структур ZnO. Следует отметить, что изготовленные на основе наноструктур оксида цинка фотоаноды показали стабильные фотоотклики. В разделе 3.3 подробно излагаются свойства нанокомпозитов ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для применения в фотоэлектрохимических устройствах. Фотоаноды на основе ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивают фотоотклик синтезированных активных слоев. Раздел 3.4 описывает характеристики осажденных слоев CdS на матрицу 1D и 2D ZnO. В разделе 3.5 показано использование нанокомпозитов ZnO/Ag/CdS для повышения фотокоррозионной стойкости анода PEC ячейки при проведении реакции разложения воды под действием света.

#### **3.1 Свойства низкоразмерных пластинок оксида цинка, полученных электрохимическим методом**

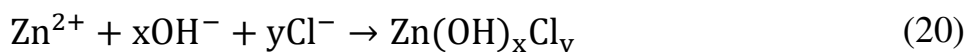
Раздел содержит результаты исследований образцов полученных при проведении электрохимического осаждения массивов 2D ZnO. Отработка режимов синтеза проводилась при вариации формата синтеза с последующим анализом морфологии поверхности получаемых образцов. Основными корректируемыми параметрами являлись: концентрация ионов Zn<sup>2+</sup> в растворе, температура электролита, значение и время прикладываемого потенциала. Вместе с тем, pH раствора в проводимых экспериментах поддерживался в пределах 6.5-7.5.

В целом, электрохимический синтез ZnO состоит главным образом из двух частей: химические процессы в растворе и электрохимия. Во-первых, предшественник оксида цинка растворяясь в воде, образует электролит, который содержит долю цинкового катиона и другого аниона. Во-вторых, основная реакция восстановления кислорода проходящая на поверхности катода приводит к образованию гидроксидных ионов, которые связываясь с ионами Zn<sup>2+</sup> образуют гидроксид цинка, являющегося источником оксида цинка. Следовательно, электроосаждение структур ZnO выполняется при отрицательной поляризации после образования ионов гидроксида. При этом электростатические взаимодействия происходят между отрицательно поляризованным рабочим электродом и ионами цинка Zn<sup>2+</sup>. Такие взаимодействия стимулируют формирование слоев ZnO на подложке (токопроводящая поверхность ИТО стекла). Электрохимически генерируемые ионы гидроксида вступающие в химическую реакцию с ионами Zn<sup>2+</sup> в растворе образуют Zn(OH)<sub>2</sub> близ поверхности катода при поддержании pH электролита в пределах 6.5-7.5. После Zn(OH)<sub>2</sub> спонтанно деградируют до ZnO.

При избыточной концентрации ионов гидроксида в растворе электролита (рН электролита 9 и выше) скорость реакции ионов цинка с  $\text{OH}^-$  повышается приводя к возникновению  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , следствием чего является снижение числа взаимодействий между поляризованным рабочим электродом ячейки и формирующими оксид цинка предшественниками [110]. При более высокой концентрации электролита  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  гидроксилирование происходит при гораздо большей скорости на поверхности электрода до полной дегидратации до  $\text{ZnO}$ . Процесс катодного электроосаждения  $\text{ZnO}$  пленок из раствора нитрата описывается реакциями (16-18) [111]:



Известно, что это приводит к выводу  $\text{OH}^-$  лиганда на поверхности (0001), что предотвратит эффективное включение новых ионов  $\text{OH}^-$  в сформированные нанокристаллиты  $\text{ZnO}$  вдоль направления оси С. Таким образом, рост кристаллов вдоль оси С частично подавляется, и, следовательно, другие направления роста частично усиливаются, приводя к формированию двумерной наноструктуры  $\text{ZnO}$  [112]. С другой стороны, при создании поддерживающих электролитов на основе  $\text{KCl}$ , использование раствора с высокой концентрацией ионов цинка приводит к большому выходу ионных продуктов  $[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^x[\text{Cl}^-]^y$ , что ведет к образованию гидроксилхлоридов  $(\text{Zn}(\text{OH})_x\text{Cl}_y)$  [113], реакция чего может быть описана уравнением (19) [114]:



Ион  $\text{Cl}^-$ , обусловленный сильной адсорбцией на нанокристаллах  $\text{ZnO}$ , действует как укупорочный агент, блокирующий рост определенных граней и увеличивающий рост других. При электроосаждении наноструктур оксида цинка предпочтительная адсорбция  $\text{Cl}^-$  на положительно заряженной плоскости (0001) улучшает рост вдоль направления  $(10\bar{1}0)$ , что ведет к формированию пластинчатых нанообъектов  $\text{ZnO}$  [115] (рисунок 3.5). Поскольку ионы натрия имеют меньшие геометрические размеры в сравнении с ионами калия, добавление соли  $\text{NaCl}$  как источника ионов  $\text{Cl}^-$  в раствор не желательно в виду возможного негативного влияния на чистоту синтезируемых структур оксида цинка поскольку меньшие размеры ионы натрия способствуют его большей проникающей способности в материал осаждаемой пленки. Исходя из этого источником  $\text{Cl}^-$  ионов в экспериментах, проводимых в рамках данной диссертации, являлся  $\text{KCl}$ , добавляемый в электролит для обеспечения хорошей проводимости раствора при низкой концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  [116].

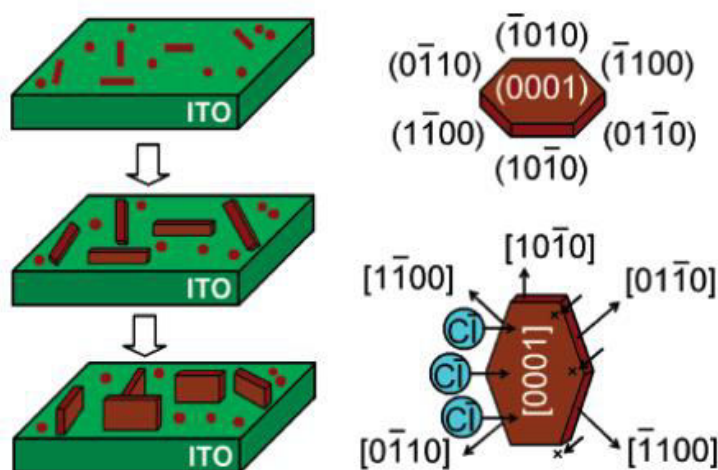


Рисунок 3.1 – Схематическое представление формирования 2D структур ZnO [49]

Необходимая температура электролита для формирования равномерных покрытий имеющих морфологию поверхности соответствующую 2D структурам оксида цинка подбиралась экспериментально при подачи в электрохимическую ячейку постоянного отрицательного электрического потенциала равного 1000 мВ. Температурный диапазон при этом лежал в пределах 50-75°C. Влияние температуры электролита, в процессе осаждения массивов нанопластин структур ZnO, на значения плотности тока показаны на рисунке 3.2. Кривые плотности тока проходящего через электрохимическую систему при разных температурах электролита имеют характерный спад сразу после начала реакции, относящийся к увеличению модуля значений тока системы. Это поведение свидетельствует о том, что на поверхности электрода начинается процесс активации одних и пассивации других зон путем осаждения плохо проводящего слоя широкозонного полупроводника. При температуре равной 50°C (розовая кривая на рисунке 3.2) колебания  $J$  происходят сразу после поляризации рабочего электрода. Однако в районе 500 секунд наблюдаются изменения поведения кривой и плотность снижается до возникновения пика. В работе [117] такое поведение кривых плотности тока связывают с образованием зародышевого слоя оксида цинка. Таким образом, кристаллизация структур, проходящая при 50°C, не является мгновенный, это отложенный во времени процесс, который возникает после периода индукции [118]. С увеличением температуры осаждения наблюдаются уменьшение времени образования зародышевого слоя ZnO на поверхности рабочего электрода.

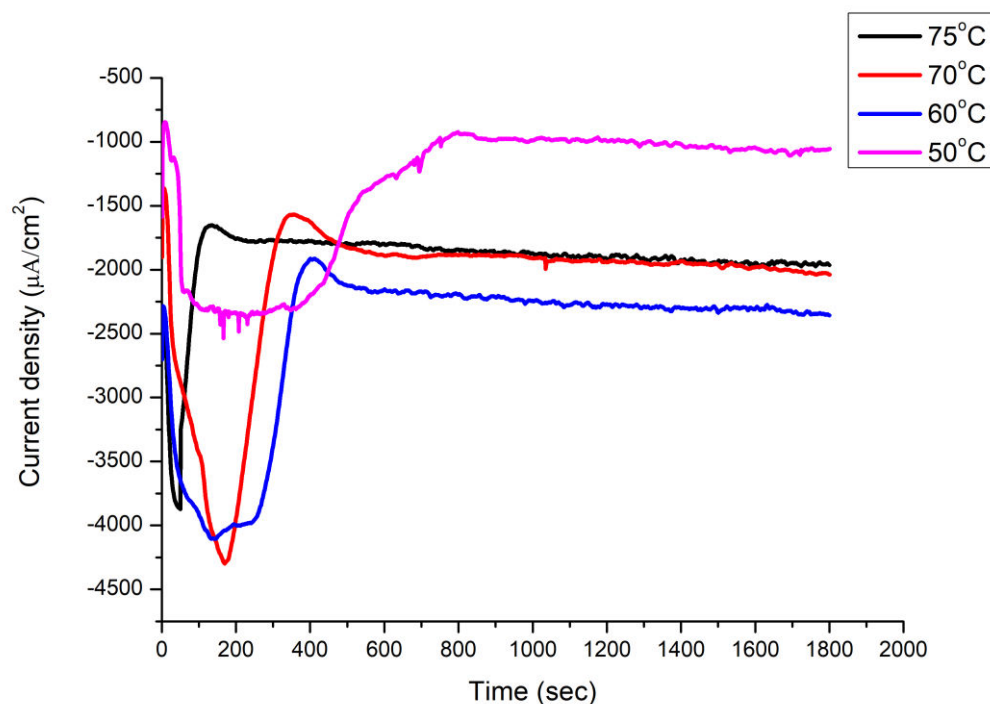


Рисунок 3.2 – Влияние температуры электролита на значения плотности тока переходных процессов при осаждении 2D ZnO

Как видно из рисунка 3.2, при увеличении температуры, временной интервал кристаллизации становится более узким, индукционный период времени, измеренный при максимальных значениях плотности тока, уменьшается и становится очень коротким. При этом при температуре 60°C, 70°C и 75°C интервал времени образования зародышевого слоя приблизительно равен 280, 180 и 50 сек. соответственно. После чего плотность тока достигает плато значений принимая относительно постоянное значение. Влияние нагрева системы на ускорение кинетики электрохимической реакции может быть связано с различной скоростью растворимости молекулярного кислорода при разных значениях температуры. Исходя из диаграм зависимости можно заключить, что при применении низкотемпературного синтеза время проведения реакции должно увеличиваться. Температурная зависимость формирования тонкой пленки ZnO подтверждается микрографическим изображением, приведенным на рисунке 3.3 а. Здесь осаждение структур оксида цинка в течении 1-3 минуты при температуре 50°C протекало без видимого, в пределах разрешения используемого сканирующего электронного микроскопа, роста равномерных структур, также не было обнаружено локализации отчетливых кристаллитов, относящихся к ZnO. В результате анализа соответствующего рентгенографического спектра также не было выявлено рефлексов относящихся к оксиду цинка 3.3 б. Ясно, что имеющаяся текстура поверхности образца может принадлежать только слою оксида индия-олова, которым покрыта подложка. Отсутствие сформированного массива при вышеописанном режиме объясняется недостаточностью времени-температуры синтеза.

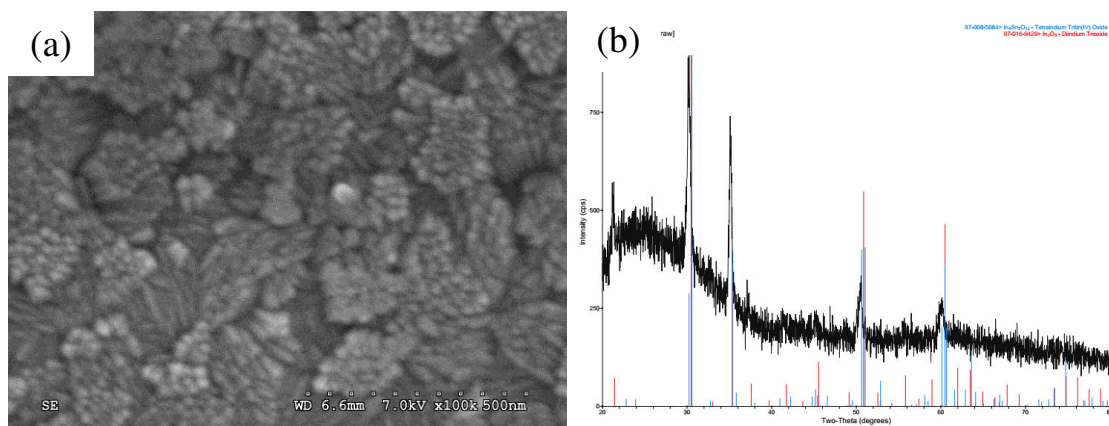


Рисунок 3.3 – а) СЭМ изображение морфологии поверхности, б) спектр рентгеновского излучения образца электрохимический синтез которого длился в течении 1 минуты при температуре 50-60°C

Увеличение времени электрохимического синтеза до 10 минут при температуре 60°C привело к формированию на поверхности ИТО стекла покрытия, имеющего цвет совпадающего с цветом металлического Zn, что свидетельствует о формировании пленки состоящей в том числе из частичек цинка (рисунок 3.4). Такое свойство полученных образцов может объясняться низкой кинетикой взаимодействий ионов электролита с рабочим электродом, в следствии чего скорость осаждения ионов  $Zn^{2+}$  на поверхность подложки превосходит скорость образования  $Zn(OH)_2$ .



Рисунок 3.4 – Фотографическое изображение образца, синтезированного электрохимически в течении 5 минут при температуре 60°C

Последовательное повышение температуры синтеза до 70°C привело к изменению характера формирования структур электрохимически осаждаемых в течении 5 минут. Визуально подложка приобрела исключительно белый окрас,

что согласуется с цветом эталонного порошка ZnO. Таким образом, было установлено, что оптимальная минимально допустимая температура для электроосаждения однородных пленок ZnO равна 70°C. Время выхода реакции на плато при этом составляет около 6 минут (рисунок 3.2).

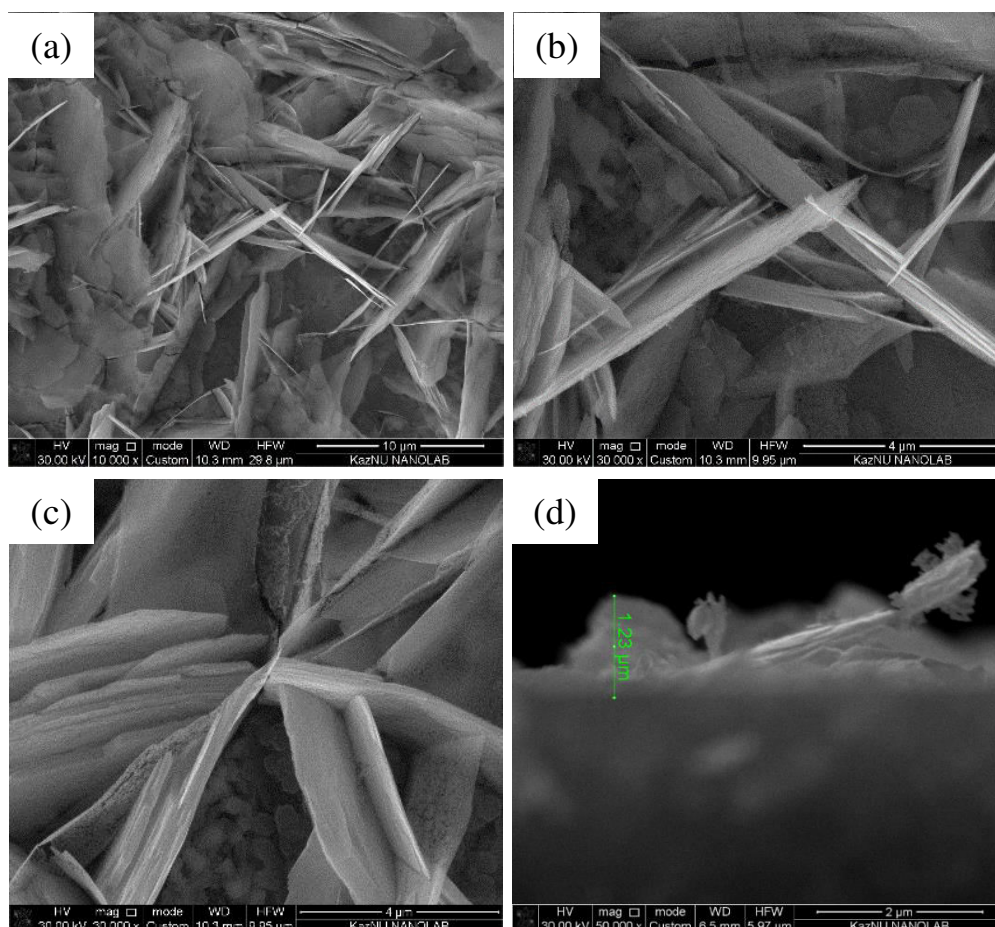


Рисунок 3.5 – СЭМ изображение морфологии поверхности образца, полученного в результате электрохимического синтеза в течении 30 минут.

Температура синтеза лежала в пределах 70°C: а, б) потенциал 1.0 В и концентрация 0.05M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ; с) потенциал 0.8 В и концентрация 0.05M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ; д) снимок поперечного среза образца, синтезированного при потенциал 1.0 В и концентрация 0.05M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Дальнейшие исследования морфологии синтезируемых покрытий проводились при подборке концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и значений прикладываемых потенциалов, температура и время поддерживались равными 70°C и 30 минут соответственно. Электрохимический синтез проводимый при потенциале 1.0 В и концентрации 0.01M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  вызывает образование на поверхности подложки массива, состоящего из чешуеобразных форм (рисунок 3.5 а, б, д). Как видно из микрографического изображения поверхности исследуемого образца, рост 2D массива происходит неравномерно, вследствие чего средний размер крупных образований не сопоставим с мелкими кристаллитами, образованных в пространстве между чешуеобразными

формами. Среднее значение высоты крупных объектов лежит в пределах 1.23 мкм. Обнаружено, что эти низкоразмерные структуры хорошо распределены по поверхности подложки и аналогичны полученным в литературе слоям оксида цинка [119]. Мы считаем, что подобная низкоразвитая морфология поверхности слоя полупроводника будет иметь недостаточно хорошие показатели фотокаталитической активности, поэтому были предприняты попытки создания более равномерного массива 2D структур ZnO.

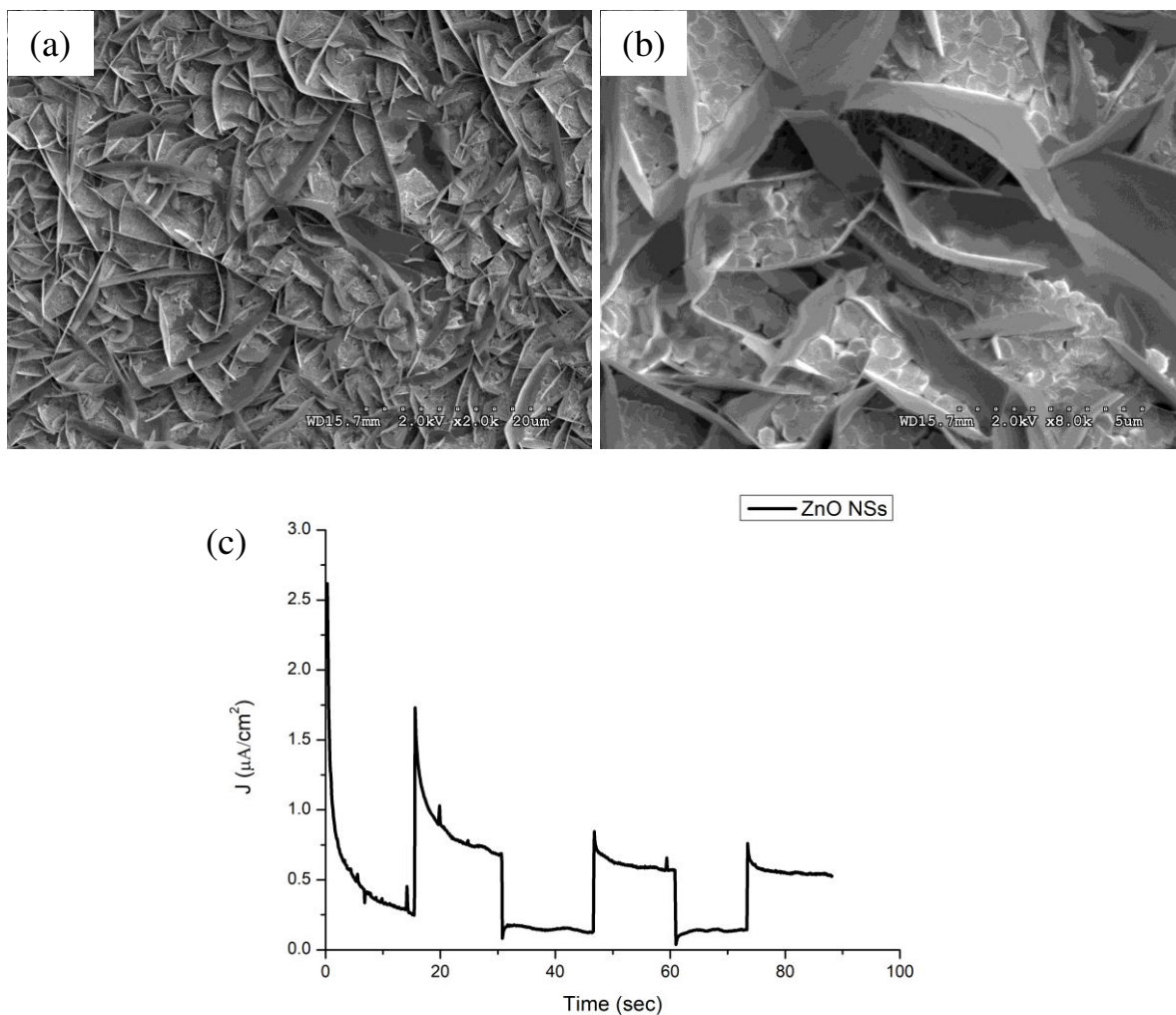


Рисунок 3.6 – а,b) СЭМ изображение морфологии поверхности низкоразмерных структур ZnO синтезированных электрохимическим методом, при использовании 0,05M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , с) соответствующий JT спектр, при использовании 0.1M KCl электролита

Небольшие изменения в электрохимическом потенциале до -0,8В приводят изменениям морфологии получаемых образцов, в частности наблюдается рост переходных форм между 1D и 2D (рисунок 3.5 с), при котором образуются двумерные гексагональные листовидные структуры толщиной всего 50 – 100 нм в то время как диаметр большой грани составляет несколько микрон.

Возникновение на фоне 2D форм близких к одномерным структурам может быть связано с недостаточной поляризацией рабочего электрода. Разумно предположить, что одномерные структуры являются еще одной формой анизотропии роста, с определенным набором условий, приводящих к устойчивому, но медленному росту в нормальном направлении к поверхности подложки. Подобная морфология поверхности синтезируемых слоев также свойственна образцам электрохимически осажденных при низких концентрациях ионов цинка в электролите. Типичное СЭМ изображение поверхности образца, синтезированного при 70°C в течении 1800 секунд представлено на рисунке 3.6. Водный раствор 0.01M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  и 0.1M KCl использовался в процессе электрохимической реакции при 1.0В. Как видно, на поверхности образца сформировались слипшиеся гексагональные нанобъекты перпендикулярно разместившиеся у оснований изогнутых низкоразмерных пластин ZnO. Диаметр гексагональных нанобъектов при этом равен порядка 100 нм. По всей видимости массив гексагональных образований является зародышевым слоем для роста 1D структур, при этом изогнутые нанопластины могут формироваться на начальных этапах роста нанопластин. Диаграмма зависимости плотности тока тока проходящего через фотоанод выполненный на базе полученных структур от времени облучения показана на рисунке 3.10 с. Видно, что при облучении возбуждается фототок, кратковременный пик которого 1.75 мкА/см<sup>2</sup> соответствует перезарядке активного слоя и выравниваю уровней Ферми анода и электролита. Дальнейшее снижение плотности фототока до значений 0.6 мкА/см<sup>2</sup> является характеристическим для неплотно упакованных 2D ZnO. Ненулевые значения J при отсутствии излучения могут свидетельствовать о низких транспортных свойствах носителей зарядов.

Результатом использования в качестве электролита водного раствора с содержанием нитрата цинка в пределах 0,5M стало формирование массива, состоящего из исключительно 2D структур ZnO (рисунок 3.7). Таким образом в результате анализа микрографических изображений поверхностей образцов, полученных при варьировании параметров электрохимического синтеза массивов ZnO, были выявлены оптимальные условия синтеза искомых 2D структур. Средний размер толщины образовавшихся пластинок ZnO при этом колеблется в пределах 100 нм.

Форма осаждаемых нанокристаллических образований ZnO, полученных при различных потенциалах также имеет характерные различия. Это подтверждается изучением поверхности образцов. При потенциале катода равного или превышающего значений 1.2 В относительно опорного электрода процесс формирования нанопластин ZnO сопровождается образованием пор и неровностей, обнаруженных на поверхностях [0001] и [10 $\bar{1}$ 0] (рисунок 3.7 d).

Формирование пористых образований может объясняется увеличением скорости роста структур, сопровождаемой водородной эволюцией происходящей на поверхности рабочего электрода при большом напряжении. При этом, такие поры не изменяют структуры ZnO [120].

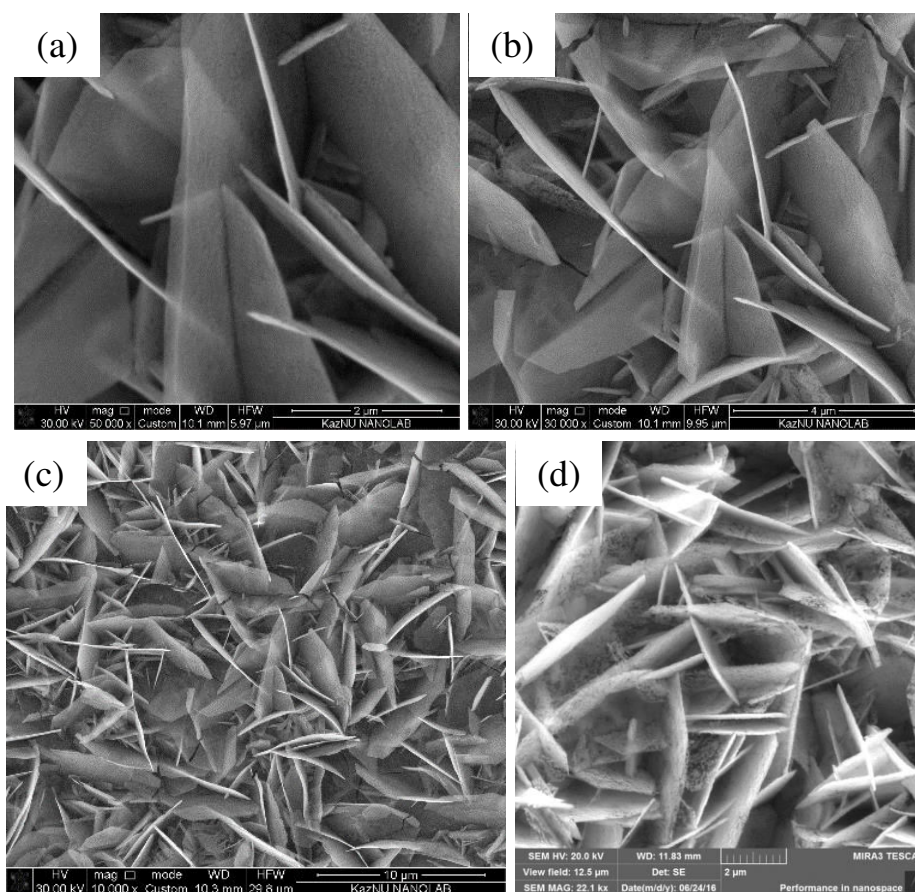


Рисунок 3.7 – СЭМ изображение поверхности 2D структур ZnO, синтезированных электрохимическим методом при  $T=70^{\circ}\text{C}$ ,  $t=30$  минут; а) снимок полученный при 50 000 увеличении, б) при 30 000 увеличении и с) при 10 000 увеличении; д) образец получен путем электрохимического синтеза в течении 20 минут при температура  $75^{\circ}\text{C}$

Изучение границы раздела ИТО стекло без осажденного материала – массив 2D структур оксида цинка проводился при анализе микрографического изображения, представленного на рисунке 3.8 а. Как видно из СЭМ снимка вся приграничная область населена низкоразмерными образованиями, составляющими слой нанопластинок. Равномерная плотность слоя, сформированной на приграничной зоне ИТО стекло-ZnO свидетельствует о правильно подобранных параметрах синтеза, при котором образовались 2D объекты, ориентированные преимущественно в перпендикулярном направлении к поверхности подложки. При изучении приграничной области ИТО стекло-ZnO становится очевидным, что нанопластины формируются в гексагональной форме.

При этом поперечный размер слоя массивов 2D ZnO, полученного электрохимическим методом, колеблется в пределах  $2.11\text{--}2.21\text{ }\mu\text{m}$  (рисунок 3.8 б), что свидетельствует об образовании равномерного слоя. При дальнейшем увеличении времени синтеза до 40 минут формируются слои, поперечный размер массива 2D структур которых достигает  $3,4\text{ }\mu\text{m}$  (рисунок 3.8 с).

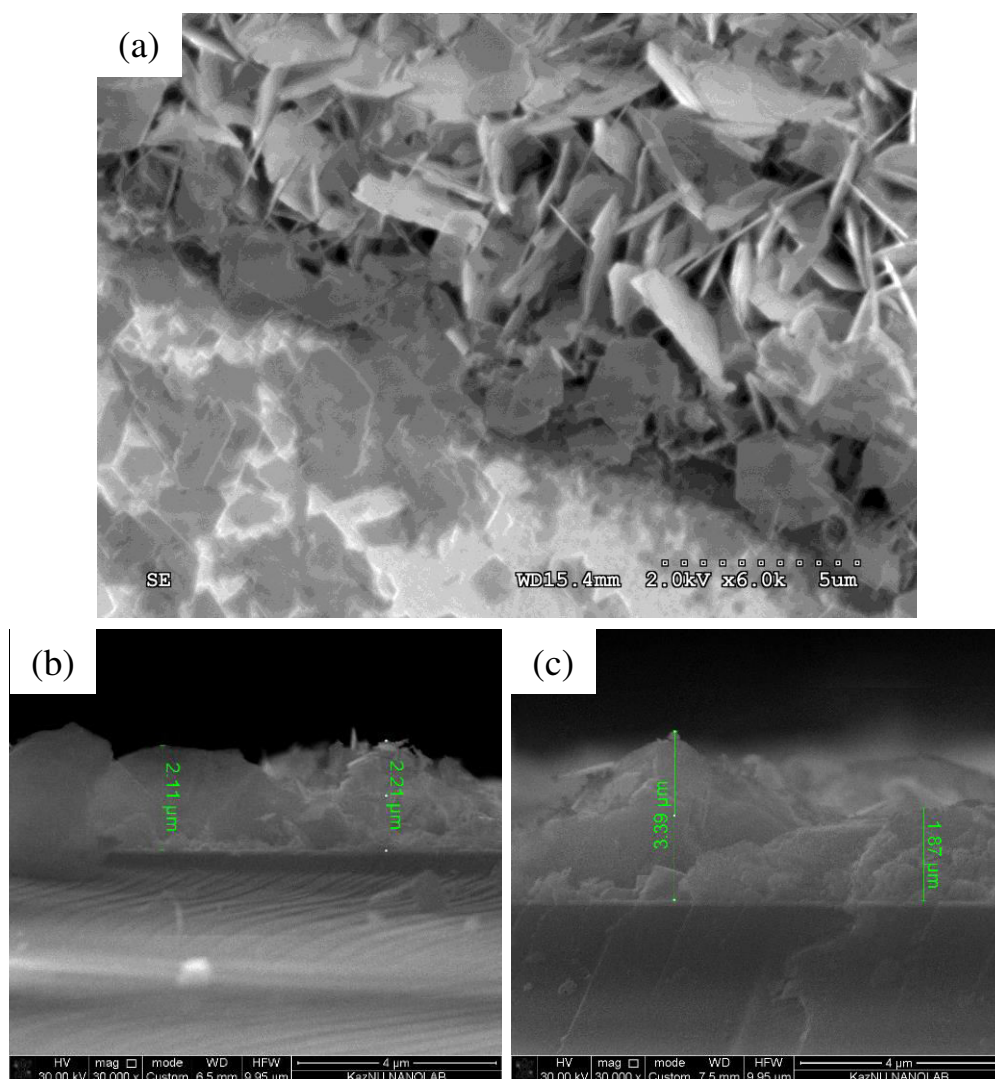


Рисунок 3.8 – а) СЭМ изображение границы раздела слой ZnO нанопластинок-чистая подложка; б) СЭМ изображение поперечного среза слоя нанопластинок ZnO образовавшихся в течении 30 минут; с) СЭМ изображение морфологии поперечного среза образца, полученного при 40 минутном осаждении.

Изучение морфологии массива нанопластин оксида цинка сравнительно большой площади проведенное при 200 кратном увеличении показало однородность слоя. При этом на поверхности образца не было выявлено включений других форм (рисунок 3.9). Видно, что массив состоит исключительно из 2D структур.

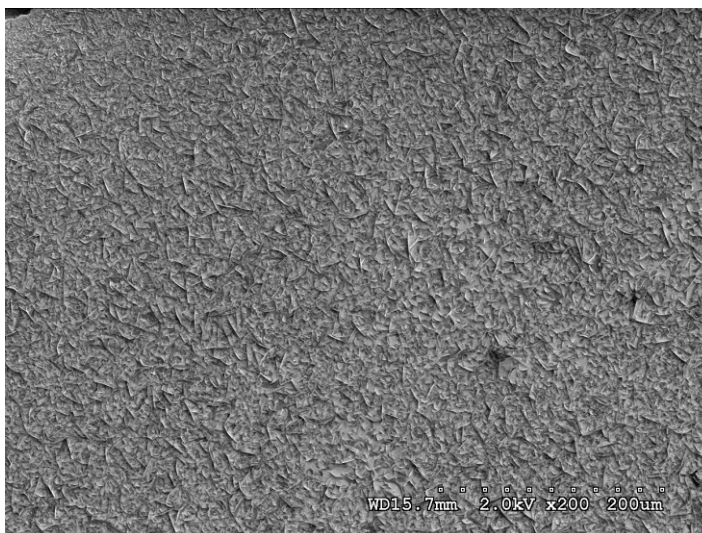


Рисунок 3.9 – СЭМ изображение морфологии поверхности массивов 2D ZnO при малом увеличении.

Эффективное преобразование поглощенного солнечного света имеет решающее значение для фотоиндуцированного выделения водорода. Следовательно изучение оптических свойств полученных слоев полупроводника имеет важное значение. Фотолюминесценция при комнатной температуры (PL), позволяет обнаружить транспортные свойства фотогенерированных носителей заряда в фотокатализаторе. Нанопластинки ZnO, возбуждаемые излучением длиной волны 325 нм, демонстрируют два основных эмиссионных пика, расположенных на 380, 620 нм, которые относятся к экситонной рекомбинации ZnO и наличием дефектов [121] (рисунок 3.10 а). Спектр оптического поглощения нанпластин ZnO изображенный на рисунке 3.10 (b) имеет интенсивный пик поглощения света соответствующего длинам волн менее 380 нм, что относится к ширине запрещенной зоны полупроводника равной 3.26 эВ.

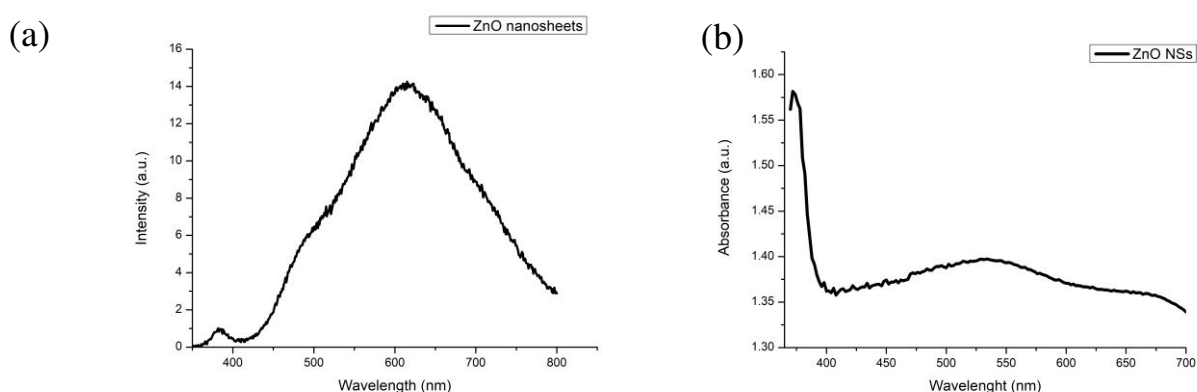


Рисунок 3.10 – а) спектр фотолюминесценции, b) спектр оптического поглощения массива нанопластин ZnO

Структурно-фазовый анализ осажденных слоев, проведённый на рентгеновском дифрактометре выявил, что основные направления роста кристаллитов (100), (101) и (002) что соответствует вюрцитной фазе (гексагонального) структурированного ZnO (рисунок 3.11). Более интенсивные рефлексы, относящиеся к направлению (101) роста кристаллов ZnO, показывают, что нанопластинки ориентированны хаотично.

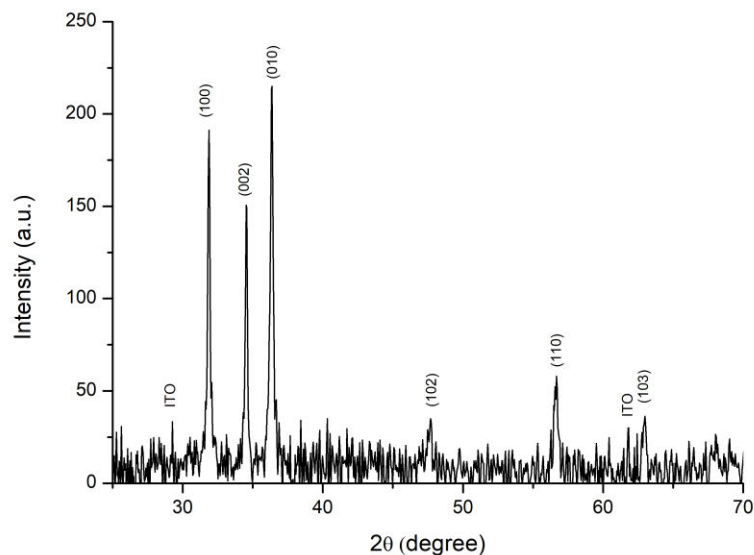


Рисунок 3.11 – Рентгено-дифракционный спектр нанопластин ZnO

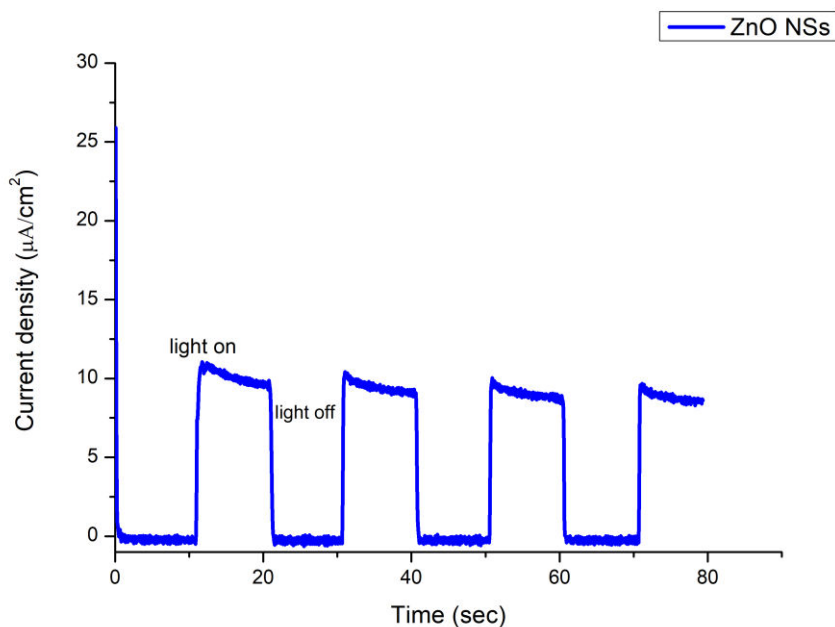
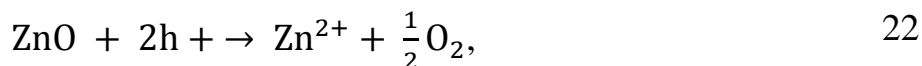


Рисунок 3.12 – Диаграмма зависимости фототока системы от времени облучения при напряжении смещения 0В

Для оценки фотокаталитической активности синтезированных образцов, морфология поверхности которых изображена на рисунке 3.9, мы провели амперометрические исследования J-t. Кривые J-t, записанные при циклическом облучении 60 мВт/см<sup>2</sup> источником света образца 2D ZnO, напряжение смещения было выбрано равным нулю, представлены на рисунке 3.12. Данные показывают около нулевой ток при отсутствии света, в то время как, при освещении наблюдается кратковременный всплеск фотоотклика до 12 мкА/см<sup>2</sup>, происходящий из-за переходного эффекта, а затем фототок уменьшается до устойчивого состояния, значения которого колебались в пределах 10 мкА/см<sup>2</sup>. Мы наблюдали лишь небольшой спад плотности фототока после облучения образца в течении 300 секунд, что указывает на то, что фотоаноды на основе нанопластинок ZnO стабильны при проведениях фотоокислительных процессов. Резкое изменение характера плотности фототока при прерывистой подаче света свидетельствует о быстрых процессах разделения экситонов. Расчет эффективности трансформации энергии фотон-водород ( $\eta$ ) проводился при использовании уравнения (13), [122]:

$$\eta = 10 \text{ мкА/см}^2 \frac{(1.23-0.1)}{60 \text{ мВт/см}^2} = 1.8 \times 10^{-5} \quad 21$$

Фотокоррозию электродов на основе нанопластин ZnO выражающуюся процессами когда на поверхности ZnO находятся два положительных зарядов осуществляющих самовосстановление материала – быстрое образование молекулы кислорода и быстрое вытеснение  $\text{Zn}^{2+}$  с поверхности кристалла [123]:



измеряли путем сравнения электрической проводимости рабочего раствора до и после проведения тридцати минутной PEC реакции. Значения электрической проводимости рабочего электролита до и после осуществления 30 минутной PEC реакции было равным 179 мкСм/см и 183 мкСм/см соответственно. Изменение в 4 мкСм/см свидетельствует о низком уровне фотокоррозии материала анода.

**Выводы по разделу:** отработана методика электрохимического осаждения 2D структур оксида цинка на прозрачную токопроводящую подложку в потенциостатическом режиме; детально исследовано влияние температуры и времени синтеза, а также концентрации ионов цинка в электролите на морфологию полученных образцов. Определены условия формирования равномерных слоев нанопластин ZnO. Проведен структурно-фазовый анализ осажденных слоев, подтверждающий вюрцитную фазу полученных материалов. УФ-видимой спектроскопией исследованы оптические свойства полученных образцов. Методами электрохимических измерений получены значения плотности фототока PEC ячейки при облучении фотоанода светом.

### 3.2 Свойства наностержней и нанотрубок оксида цинка, осажденных электрохимическим методом

1D структуры полупроводниковых материалов привлекают особый интерес с точки зрения построения на их основе фотокатализаторов. Считается, что в одномерных структурах путь носителей зарядов имеет более прямолинейное направление по сравнению с 2D и 3D материалами (рисунок 3.13). Поэтому можно полагать, что в 1D структурах количество миграции электронов и дырок в направлении к поверхности материала имеет высокий уровень. Следовательно, отработка методов синтеза ZnO NRs и экспериментальное сравнение электронного транспорта в системах на основе наностержней и нанопластин ZnO, полученных соименными методами, вызывает особый интерес. Из литературы известно, что при электрохимическом подходе растворение низких концентрации ионов цинка в электролите ячейки является ключевым фактором формирования наностержней и нанонитей ZnO [118]. Когда концентрация  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в электролите низка, ионы  $\text{OH}^-$  адсорбируясь на поверхности (0001) объединяются с ионами  $\text{Zn}^{2+}$ , что приводит к образованию  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  с дальнейшим переходом в фазу ZnO. Такой рост вдоль оси C позволяет формирование 1D-наноструктур ZnO [112] (стр 10317–10321). Ввиду того, что кристалл ZnO в гексагональной структуре типа вюрцит можно рассматривать как несколько чередующихся плоскостей, состоящих из четырехкратных координированных ионов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , расположенных поочередно вдоль оси C [124], где противоположные ионы  $\text{Zn}^{2+}$  производят положительно терминированные (0001) и отрицательно заряженные ионы  $\text{O}^{2-}$  – концевые  $(000\bar{1})$  полярные поверхности, соответственно, которые создают сетчатый индуцированный дипольный момент вдоль собственной оси C, можно сделать вывод, что электростатическая сила будет привлекать отрицательные ионы в растворе на положительную полярную грань (0001), что позволяет анизотропный рост кристалла вдоль оси C.

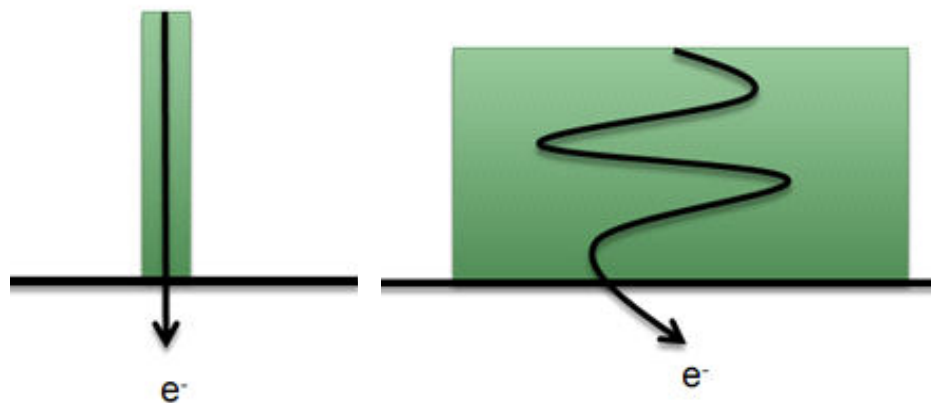


Рисунок 3.13 – Схематическое представление электронного транспорта в 1D (слева) и 2D (справа) структурах

При формировании наноструктур ZnO скорость диффузии  $\text{OH}^-$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в сторону рабочего электрода играет важную роль. В случае 1D структур осаждение ZnO основано на растворении  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , который действует как двойной предшественник – цинка и кислорода [125]. Таким образом, для синтеза наноструктур ZnO анионы в электролитическом растворе обеспечивают эффективное влияние на размерные характеристики (ширина и длина). Tena-Zaera с соавторами заключили, что существует два различных режима электроосаждения 1D ZnO, контролируемые диффузией  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{OH}^-$  генерацией. Если диффузия  $\text{Zn}^{2+}$  значительно медленнее, чем скорость генерации ионов  $\text{OH}^-$ , рост наностержней происходит главным образом вдоль продольной оси (рисунок 3.14 а). Когда скорости этих двух процессов имеют один и тот же порядок, рост происходит как вдоль продольной, так и поперечной оси. (рисунок 3.14 б) [126].

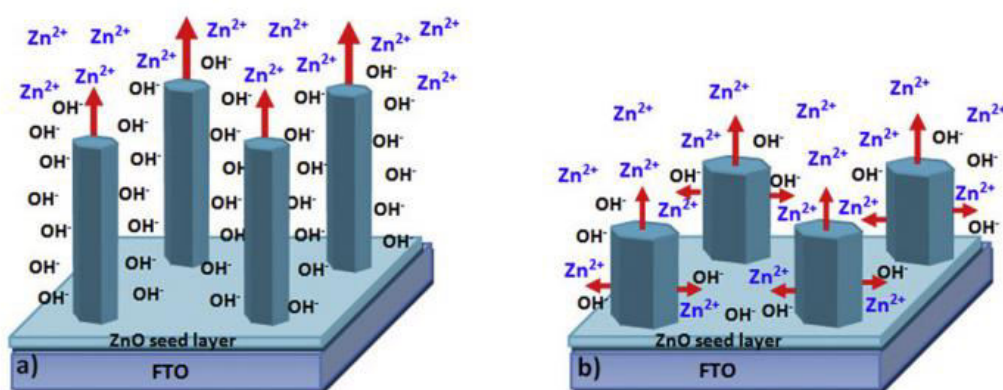


Рисунок 3.14 – Схематический вид механизма роста ZNO NRs путем электроосаждения из растворов на основе нитратов: (а) диффузия  $\text{Zn}^{2+}$  значительно медленнее, чем образование  $\text{OH}^-$  (б) скорость генерации  $\text{OH}^-$  и диффузия  $\text{Zn}^{2+}$  находятся в одном порядке [126] стр 185

Сравнительный анализ проведенный авторами работы [127] по электроосаждению массивов стержней оксида цинка с затравочным слоем и без него показало лишь незначительное изменение морфологии. Следовательно, электрохимическое осаждение 1D структур оксида цинка не требует предварительного нанесения на подложку затравочного слоя ZnO, что значительно снижает энергозатраты и упрощает процедуры проведения синтеза, направленные на формирование искомых массивов.

Исходя из того, что морфология образцов, синтезированных электрохимическим методом существенно зависит от концентрации ионов цинка в электролите и таких параметров синтеза как температура и продолжительность реакции, отработка параметров электрохимического осаждения ZnO NRs проводилась в основном при изменении концентрации ионов цинка в растворе электролита, и значения прикладываемого потенциала. Также из результатов раздела 3.1, известно, что оптимальная температура электрохимического синтеза равна  $70^\circ\text{C}$ . Поэтому нагрев раствора ячейки при

осаждении 1D ZnO целесообразно доводить до 70°C. Подбор необходимого значения потенциала электрохимической системы осуществлялся при приложении напряжения в пределах от (-0,8)В до (-1,3)В, концентрация ионов  $Zn^{2+}$  при этом составляла 0,0025М. После подачи потенциала в электрохимическую ячейку наблюдается рост кристаллитов на поверхности подложки. Изучение формирований центров кристаллизации 1D ZnO осуществлялось при проведении синтеза в течении 2 минут. На рисунке 3.15 (а) приведено изображение СЭМ снимка поверхности образца, время синтеза которого составляло 120 секунд при потенциале (-0,8)В.

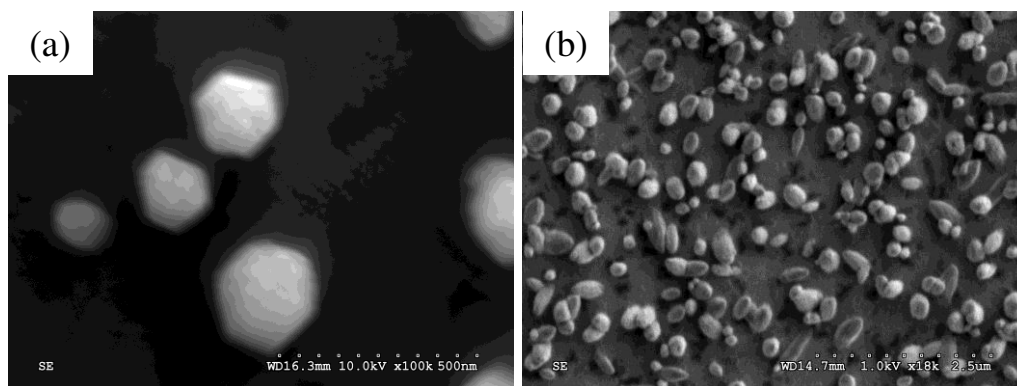


Рисунок 3.15 –микрографическое изображение нанокристаллитов а) получаемых в течении 2 минут электрохимического синтеза наностержней ZnO, б) синтезированных с использованием концентрации солей цинка равных 0,0025М  $(ZnNO_3)_2 \times 6H_2O$  при 30 минутном осаждении

Как видно из рисунка, в первые минуты синтеза формируются шестиугольные нанокристаллиты, продольный размер которых составляет от 150 до 200 нм, при этом дистрибьюция кристаллитов по подложке лежит в пределах 50-500 нм. Мы предполагаем, что довольно редкие образования нанокристаллитов ZnO на ITO стекле обусловлены истощением электролита вокруг ядер кристаллизации ZnO. Это объясняется тем, что во время роста, ядра кристаллитов ZnO поглощают ионы из электролита, что вызывает область обеднения определенного радиуса вокруг него. В пределах этой области истощения концентрация электролита не является достаточной для формирования дополнительных центров кристаллизации на энергетически менее благоприятных участках. Чтобы увеличить плотность образования кристаллитов ZnO, необходимо провести увеличение концентрации ионов цинка или увеличение прикладываемого потенциала.

Так, при увеличении прикладываемого потенциала менее благоприятные для зарождения кристаллитов ZnO зоны могут быть заняты, поскольку концентрация ионов, электростатически притягиваемых к рабочему электроду возрастает. Это повышает общее количество центров роста и, наконец, плотность покрытия поверхности подложки структурами ZnO [128] возрастает.

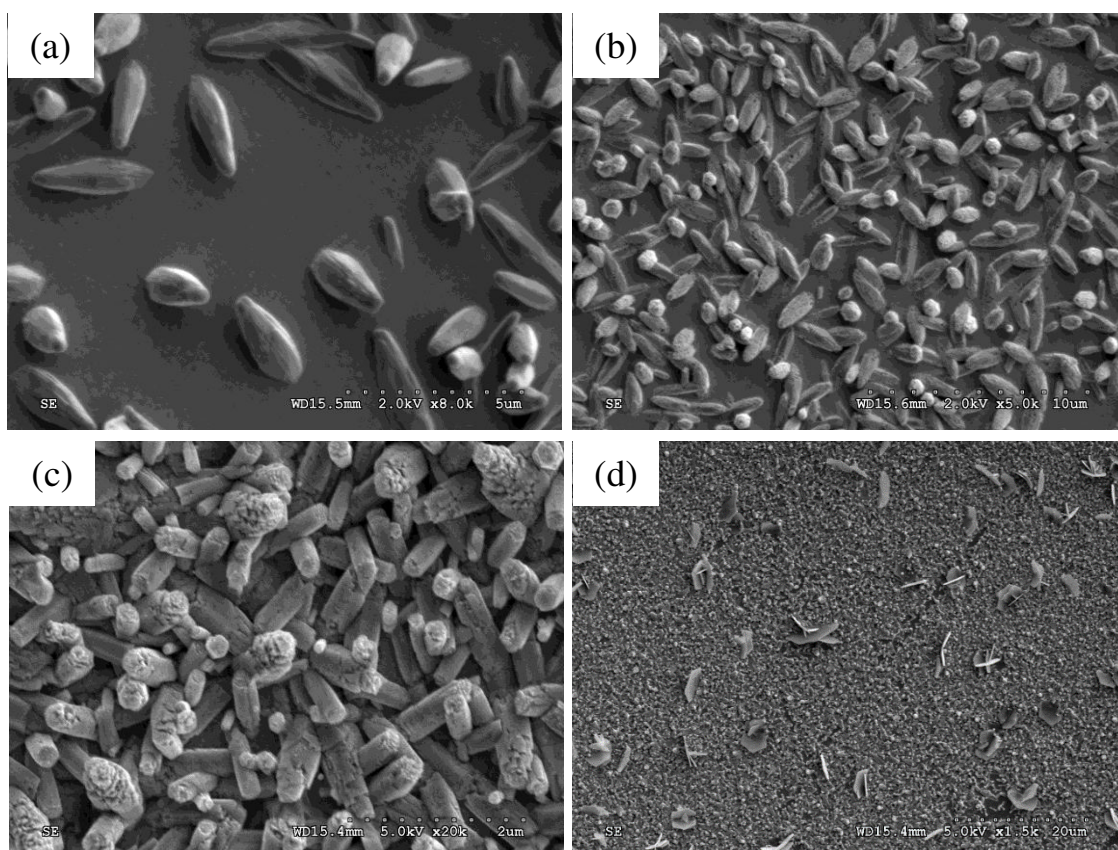


Рисунок 3.16 – СЭМ изображение морфологии поверхности 1D ZnO структур синтезированных при: а)  $(\text{ZnNO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O} = 0.01\text{M}$ ,  $U=(0.8)\text{В}$ ; б)  $(\text{ZnNO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O} = 0.01\text{M}$ ,  $U=(1\text{В})$ ; в)  $(\text{ZnNO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O} = 0.01\text{M}$ ,  $U=(1.2)\text{В}$

В результате увеличения времени синтеза до 10 минут, при сохранении остальных параметров синтеза в прежних значениях, морфология поверхности образца заметно изменяется (рисунок 3.15 б). Как можно заметить, низкоразмерные образования имеют вытянутую форму. Рост при этом происходит главным образом в направлении С. Распределение получившихся объектов по поверхности образца имеет низкую плотность, что не является желаемым результатом проведения синтеза. Мы думаем, что при изменении времени синтеза, плотность распределения низкоразмерных объектов на поверхности подложки изменится не значительно. Это связано с тем, что рост 1D продолжается на уже сформировавшихся на начальных этапах синтеза частицах. При этом само значение плотности распределения структур может увеличиться лишь под действием увеличения поперечных размеров образований. При увеличении концентрации  $(\text{ZnNO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  до 0.01М скорость роста структур при 10 минутном синтезе увеличивается (рисунок 3.16 а). Между тем, плотность распределения низкоразмерных объектов на поверхности подложки не изменилась. Увеличение значения прикладываемого потенциала до 0.9В при 0.01М привело к формированию структур, распределение по поверхности которых уплотнилось, но форма не изменилась (рисунок 3.16 б).

При увеличении потенциала между рабочим и каломельным электродами свыше (-1.2)В формируются утолщенные рыхловатые структуры (рисунок 3.16 с). Образование структур ZnO с рыхлыми поверхностями также может объясняться наличием хлора в электролите, источником которого является KCl. Увеличение потенциала на ряду с наличием KCl приводят не только к удлинению но и к уширению 1D ZnO. Таким образом, содержание хлорида в электролите развивает боковой рост структур ZnO. Это также объясняется уменьшением количества ионов  $\text{OH}^-$ , что способствует росту  $[0001]$ , а также к размытию боковой поверхности  $[129]$ . Поскольку рыхлоты свидетельствуют об определенной степени аморфности, структуры с ними не были применены для изготовления фотоанодов PEC систем.

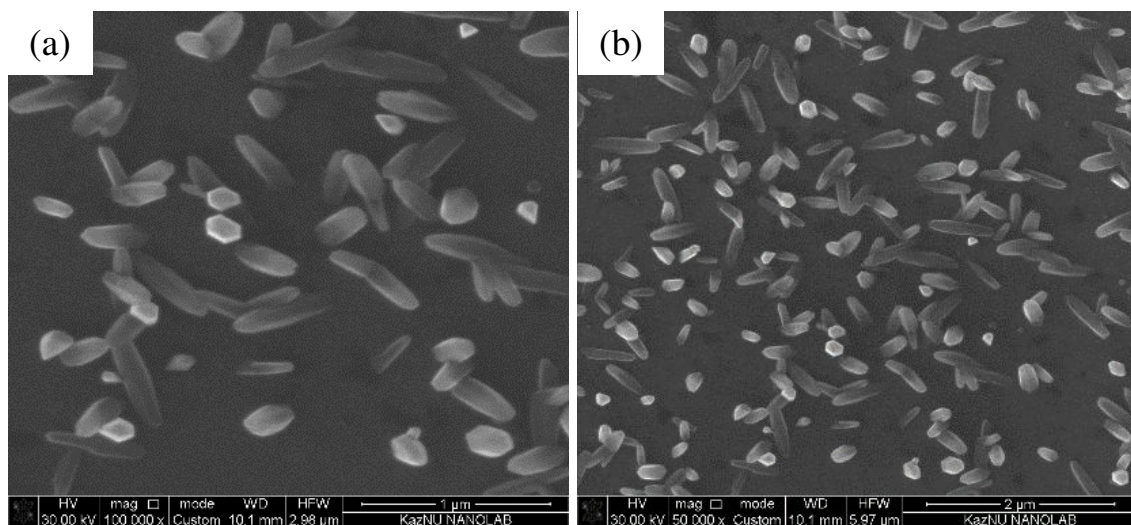


Рисунок 3.17 – СЭМ изображение стержней ZnO выращенных в результате 5-ти минутного электрохимического синтеза, 0,001M  $(\text{ZnNO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

При замещении 0.1M хлорида калия 0.005M уротропином наблюдалось изменение скорости роста массива оксида цинка. Добавление в электролит 0,005M уротропина, который вносит вклад в непрерывное образование  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  до перенасыщения, приводит к формированию массивов вдоль направления оси-С в виде наностержней (рисунок 3.17). Основная роль уротропина заключается в подаче ионов гидроксила, которые реагируя с  $\text{Zn}^{2+}$  образуют ZnO. С другой стороны, считается, что НМТА действует как буфер pH для регулирования значения pH раствора и медленной подачи ионов  $\text{OH}^-$ . Скорость подачи ионов  $\text{OH}^-$  является важным фактором исходя из того, что при формировании 1D структур ZnO кинетика роста разных плоскостей кристаллов различна – полярные плоскости  $[001]$  формируются быстрее, чем неполярные плоскости  $[130]$ . Суганан с соавторами в работе  $[131]$  предполагал, что уротропин, являясь неполярным хелатирующим агентом, предпочтительно связывается с неполярными  $(10\bar{1}0)$  и  $(10\bar{1}1)$  фазами кристалла ZnO, тем самым блокируя доступ ионов  $\text{Zn}^{2+}$  к их поверхностям, оставляя только полярную

плоскость (0001) для эпитаксиального роста вдоль направления [0001]. Увеличение времени синтеза приводит лишь к увеличению продольных размеров наностержней (рисунок 3.18).

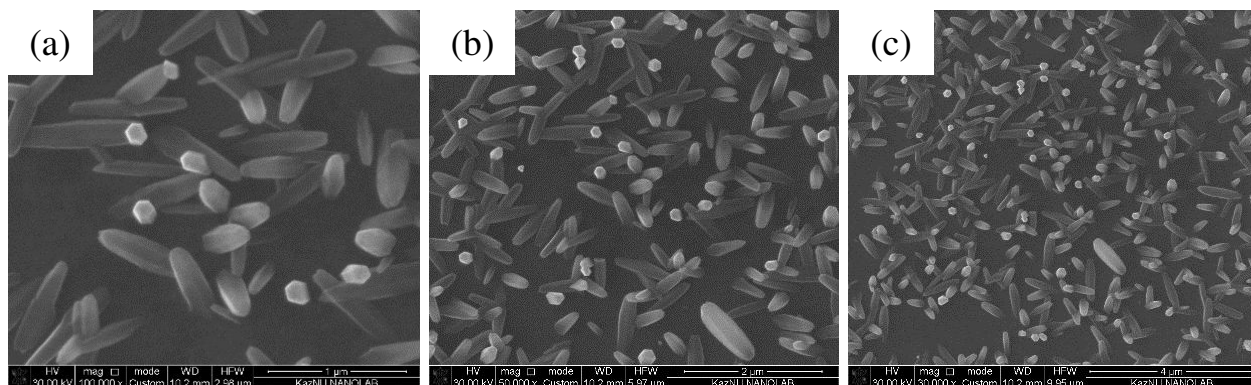


Рисунок 3.18 – а,b,c) СЭМ изображение стержней ZnO выращенных в результате 10-ти минутного электрохимического синтеза

Несмотря на увеличение продольных размеров, величина плотности распределения наностержней по поверхности подложки остается низкой. На рисунке 3.19 приведен СЭМ снимок поперечного среза образца, полученного в результате десятиминутного электрохимического синтеза 1D структур. При повышении времени синтеза до 10 минут, средняя длина стержней достигает 402,1 нм. Характерного изменения плотности распределения структур по поверхности подложки не наблюдается.

Аналогично 1D структурам синтезированным при использовании электролита с KCl, плотность стержней при использовании уротропина зависит от прикладываемого потенциала. Повышение прикладываемого потенциала приводит к большему числу центров зародышеобразования для последующего формирования массива стержней ZnO.

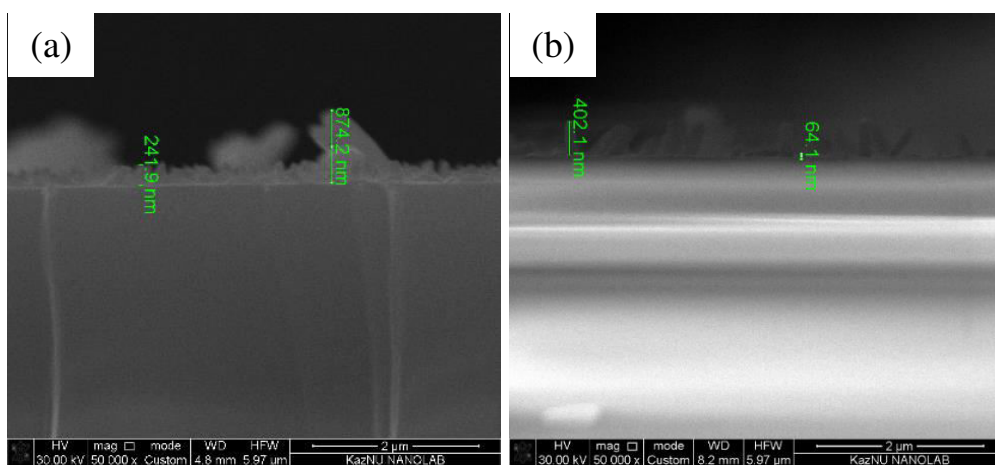


Рисунок 3.19 – а)СЭМ изображение поперечного среза образца, полученного в результате а) пятиминутного электрохимического синтеза 1D структур; б) десятиминутного электрохимического синтеза 1D структур

Более высокий уровень насыщенности участков подложки зародышеобразованиями приводят к росту более плотной матрицы ориентированных вдоль собственной оси  $C$  кристаллитов  $ZnO$  и таким образом, вертикально ориентированных наностержней  $ZnO$  [132]. На рисунке 3.20 а, б приведены микрофотографические снимки морфологии поверхности образцов, полученных при различных значениях прикладываемых к рабочему электроду потенциалов. При потенциале равном  $(-0.9)V$  формируются стержни средний диаметром которых находится в диапазоне от 107.0 нм до 206.7 нм. Повышение напряжения до  $U=(-1.1)V$  приводит к уплотнению массива состоящего из стержней с диаметром от 210.1 нм до 479.6 нм.

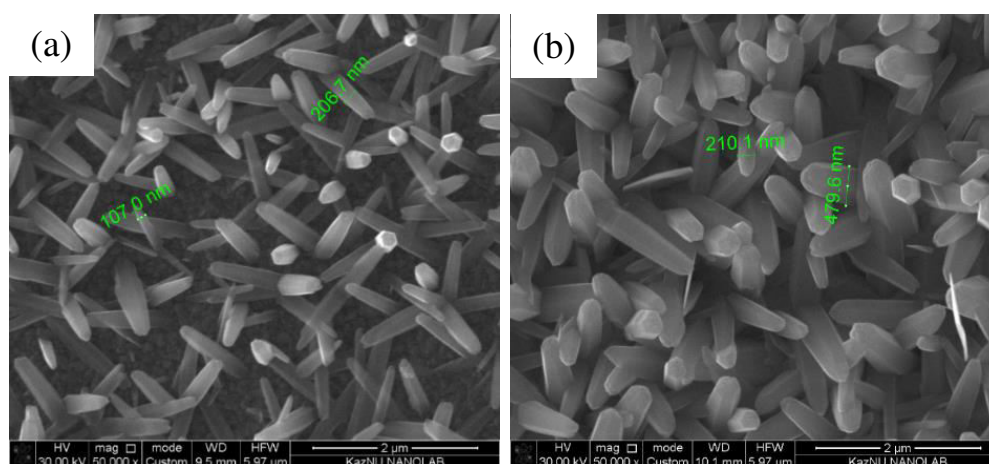


Рисунок 3.20– Микрофотографические СЭМ изображения морфологии поверхности 1D массивов  $ZnO$  синтезированные при а)  $U=(-0.9)V$ ; б)  $U=(-1.1)V$

Для сравнения фотокаталитических свойств 2D и 1D структур оксида цинка, важным является достижение сопоставимости поперечных размеров слоев, состоящих из наностержней и нанопластин  $ZnO$ . Поэтому является необходимым создания массивов наностержней  $ZnO$ , средняя длина которых достигает единиц микрометра. После проведения 20 минутного электрохимического синтеза плотность 1D структур достигла подходящих для использования образца в качестве фотоанода значений (рисунок 3.21 а, б). Таким образом достаточное время для достижения необходимых морфологических свойств 1D структур  $ZnO$  равно 1200 секундам. Потенциал между рабочим и каломельным электродами при этом должен быть равен  $(-1)V$ . При увеличении времени синтеза до 40 минут, образуется курумы хаотично ориентированных наностержней оксида цинка (рисунок 3.21 с), что, по нашему мнению, не благоприятно скажется на переносе зарядов, следовательно, на величину фототока PEC системы. Следовательно, оптимальными параметрами электрохимического синтеза наностержней являются: водный раствор 0.005M  $Zn(NO)_3$ , 0.005M  $C_6H_{12}N_4$ , температура и

время синтеза 70°C и 1200 секунд соответственно, потенциал рабочего электрода  $U=(-1)V$ .

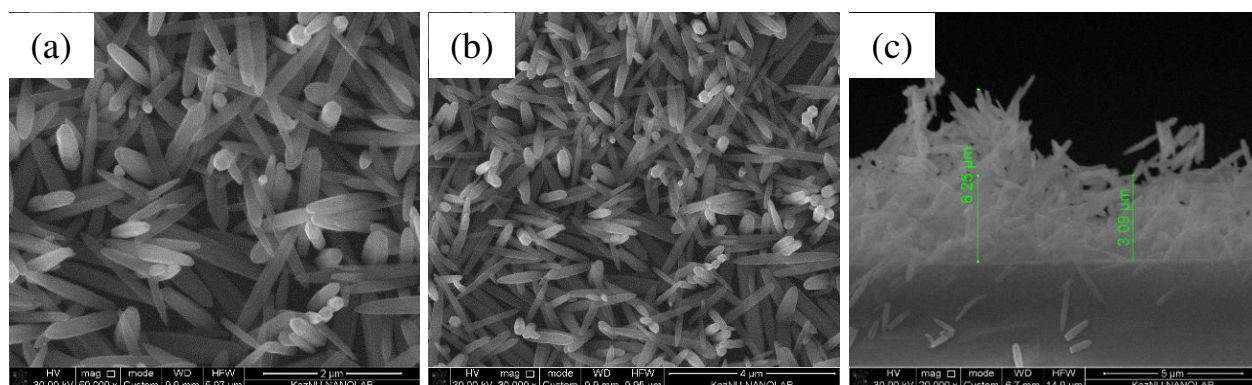


Рисунок 3.21 – СЭМ изображение морфологии поверхности низкоразмерных стержней оксида цинка. СЭМ изображения поперечного среза массивов ZnO синтезированных электрохимически в течении 40 минут

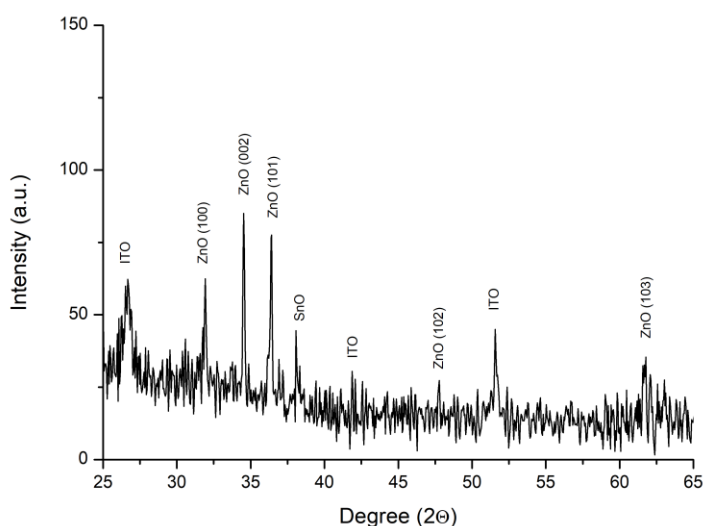


Рисунок 3.22 – Рентгено-дифракционный спектр наностержней ZnO, синтезированных электрохимическим методом

Кристаллическую структуру полученных материалов анализировали рентгеновским дифрактометром с медным анодом 0,154 нм Cu-K $\alpha$ . Представленный на рисунке 3.22 дифракционный спектр относится к образцу синтезированному при  $U=-1.1V$ . Видно, что основными направлениями роста кристаллов ZnO являются (101), (002), (100), однако рефлекс, относящийся к направлению (002) имеет большую интенсивность, из чего следует, что структуры в массиве ориентированы перпендикулярно перпендикулярно к подложке.

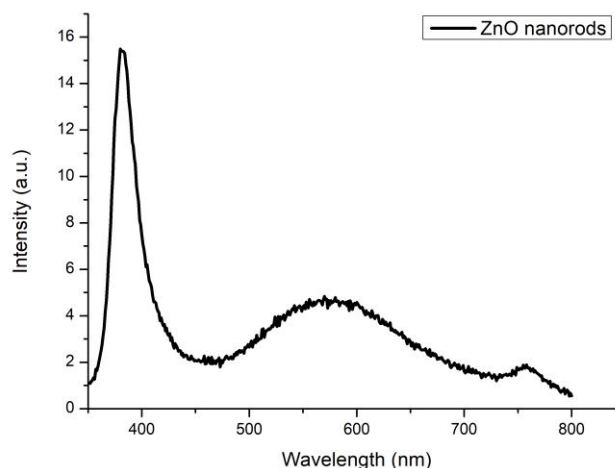


Рисунок 3.23 – Спектр фотолюминесценции массивов наностержней ZnO

Изучение спектра фотолюминесценции измеренной при комнатной температуры, показало, что наностержни ZnO, возбуждаемые излучением длиной волны 325 нм, демонстрируют три основных эмиссионных пика, расположенных на 380, 580 и 760 нм, которые возникают из-за зонных переходов ZnO и наличием дефектов, таких как кислородные вакансии и интерстициальный Zn соответственно (рисунок 3.23).

Поглощение света массивами 1D ZnO происходит главным образом в УФ области на длинах волн менее 380 нм, что соответствует межзонному поглощению ZnO за счет электронных переходов от валентной зоны до зоны проводимости (O2p/Zn3d) (рисунок 3.24). Пороговая абсорпция света, лежащая в районе 380 нм относится к полупроводникам с шириной запрещенной зоны 3.02 эВ [133].

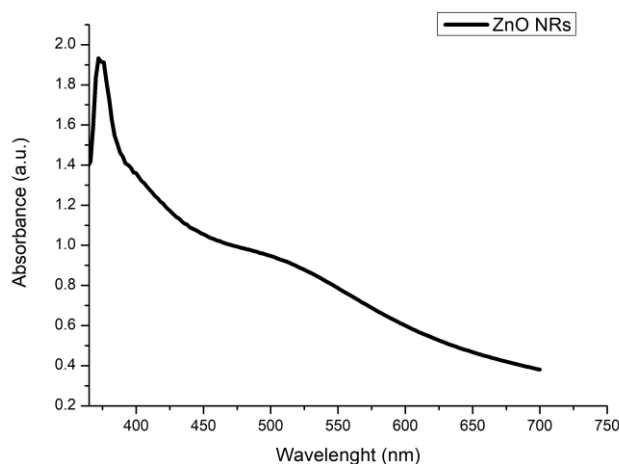


Рисунок 3.24 – Спектр поглощения света массивами ZnO NRs

Интересно, что 1D ZnO демонстрируют значительно усиленное поглощение в УФ относительно 2D ZnO (рисунок 3.10 b), в то же время, усиленное поглощение в области видимого света наблюдается в нанопластинках. Это может быть связано с многократным отражения захваченного света в 2D массивах. Таким образом, длина оптического пути проходящего через слой нанопластинок превышает длину оптического пути через массивы одномерные структур ZnO, что приводит к большей поглощающей способности. Такая улучшенная абсорбционная способность полезна для фотокаталитических приложений при применении сенсебилизации активных слоев узкозонными полупроводниковыми материалами [134].

Для расчета PEC эффективности фотоанодов выполненных на основе ZnO NRs по формуле (13) значение  $J$  измерялось потенциостатом/гальваностатом в 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при прерывистой подаче освещения без подачи напряжения смещения. Как видно из рисунка 3.25, плотность фототока колеблется в пределах 6 мкА/см<sup>2</sup>, что в 1.6 раза меньше значений плотности фототка проходящего через электрод, построенный на нанопластинах ZnO (рисунок 3.12). Квантовая эффективность изготовленной ячейки равна  $\eta=1.6\times10^{-5}$ . Сравнение показателей электрической проводимости рабочего раствора до и после выполнения PEC реакций показала незначительное увеличение со 177.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  до 179  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , что свидетельствует о малой деградации фотоанода в течении 30 минутного цикла.

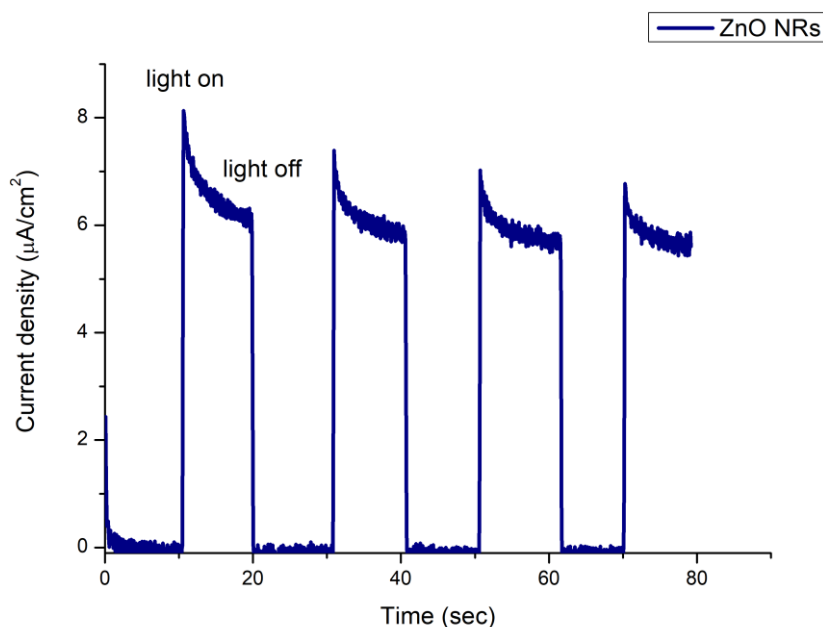


Рисунок 3.25 – Амперохролическая диаграмма, показывающая значения плотности фототка через ZnO NRs в зависимости от облучения светом с течением времени

Формирование массива нанотрубок оксида цинка достигалось путем селективного травления наностержней ZnO (рисунок 3.26 а). Поскольку известно, что оксид цинка растворим в кислотной среде, были проведены попытки вытравливания 1D массивов ZnO электрохимическим способом. Для этого образцы с однородным массивом ZnO использовались как катоды электрохимической ячейки, анодом которой служила платиновая пластинка. Потенциал подаваемый в электрохимическую ячейку был выбран равным 1В. Время реакции было установлено экспериментально. При протекании селективного травления в течении 180 минут одномерные структуры оксида цинка растворялись значительно. При относительно меньшем времени реакции (< 80 минут) образования полостей в центральной части наностержней не наблюдалось. Оптимальным временем электрохимического травления было 120 минут.

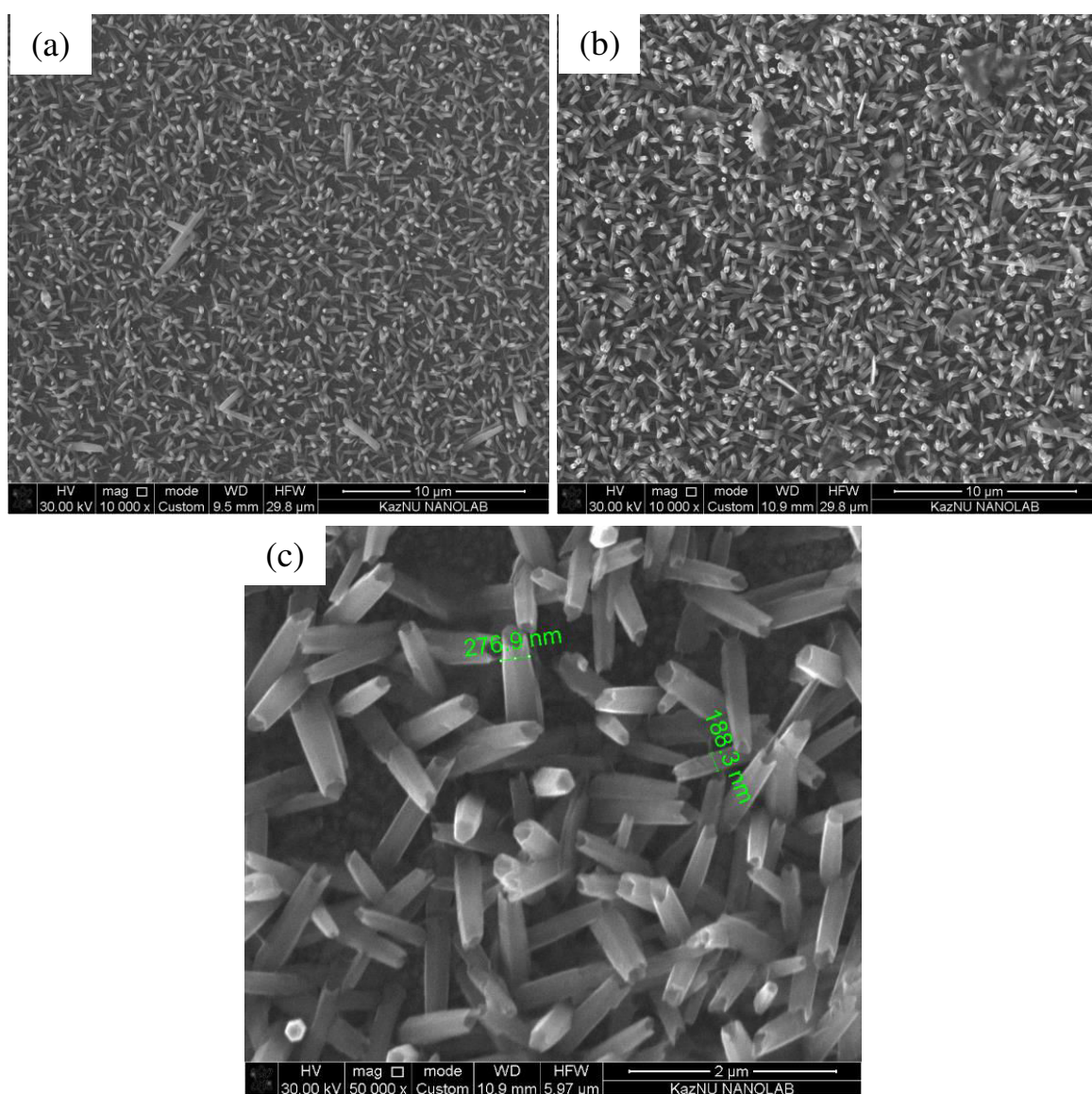


Рисунок 3.26 – а) СЭМ изображение наностержней ZnO, б) общий план микрографического изображения нанотрубок ZnO. в) крупный план микрографического изображения нанотрубок ZnO

Для формирования трубчатых структур, травление низкоразмерных стержней оксида цинка должно протекать главным образом в направлении плоскости (001). Предположение о том, что выборочное травление наностержней ZnO для достижения трубчатой морфологии может иметь селективный характер находит подтверждение в работе [135]. Феномен селекции направления травления может быть объяснен метастабильностью ZnO в плоскости (001), что приводит к предпочтительному удалению материала в плоскости (001) со скоростью, превышающей скорость травления материала в других плоскостях. Также, неравномерное распределение дефектов в наноструктурах ZnO приводит к преимущественному травлению в центральной части наностержней.

На рисунке 3.26 (b) и (c) приведены типичные микрофотографии массива нанотрубок ZnO, полученных путем селективного травления электроосажденных низкоразмерных стержней оксида цинка на прозрачной токопроводящей подложке. Можно видеть, что однородный массив наностержней ZnO большой площади состоит из 1D структур четко определенными гексагональными поперечными сечениями, средний диаметр которых равен 200-300 нм. При детальном исследовании микрографических изображений видно, что процесс травления находит начало с центра верхней поверхности с продвижением во внутреннюю часть стержня, что свидетельствует об образовании трубчатых форм, толщина боковых стенок которых равна 10-20 нанометров.

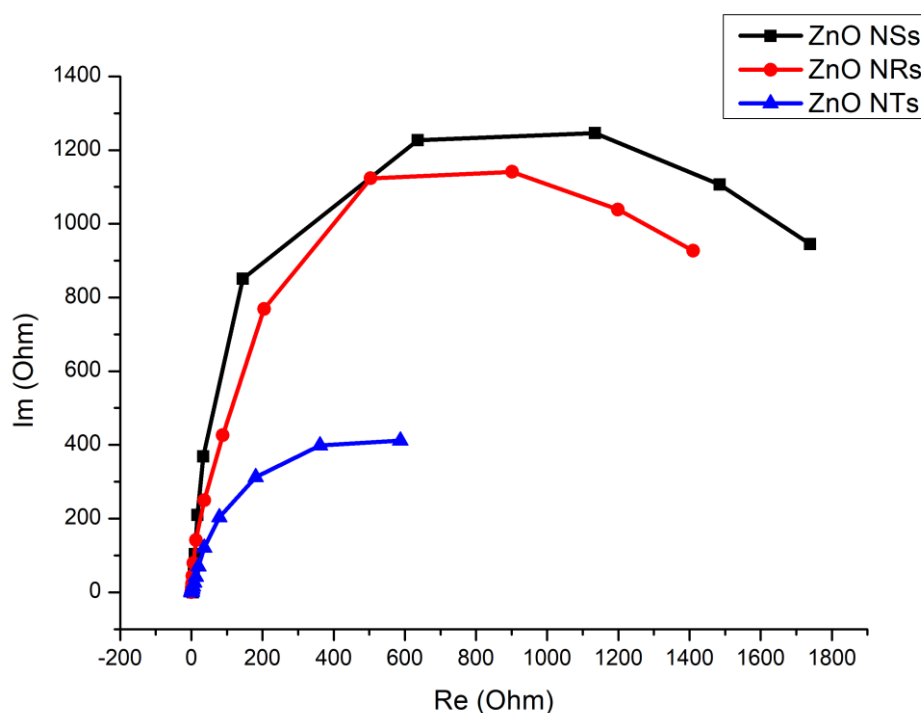


Рисунок 3.27 – Спектр импедансометрии для фотоанода выполненного на основе ZnO NSs, ZnO NRs и ZnO NTs – черная, красная и голубая кривые соответственно

Изучение электронного транспорта в массивах ZnO NSs, ZnO NRs и ZnO NTs (рисунок 3.27) проведено при погружении фотоанодов, собранных из синтезированных образцов, в водный раствор 0.05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Спектр записан при 0,2 В в темноте, с частотным диапазоном от 500 кГц до 10 мГц и амплитудой переменного тока 5 мВ. В целом электрохимическая импедансная спектроскопия может интерпретировать миграционную активность носителей зарядов и сопротивления межфазного переноса заряда. Как правило, меньший полукруг на графике Никвиста предполагает меньшее значение сопротивления к электронному переносу, что приводит к более быстрой межфазной перезарядке и более высокой скорости разделения электронно-дырочных пар [136], что может легко облегчить перенос заряда [137]. Наблюдается, что радиус дуги соответствующий импедансу ZnO NTs является наименьшим, что указывает на меньшее электрическое сопротивление в слое интерфейса твердое тело – электролит, следовательно, должен наблюдаться повышенный перенос заряда по поверхности полупроводника [138]. При этом сопротивление переносу заряда в наностержнях имеет большее значение в сравнении с нанопластинками. Графики EIS иллюстрируют, что уникальная структура нанотрубок может оказать решающую роль в значительном улучшении производительности PEC систем выполненных на основе ZnO NTs.

**Выводы по разделу:** отработана методика электрохимического осаждения равномерного массива ZnO NRs при детальном исследовании морфологии поверхности полученных образцов. Выявлена зависимость параметров синтеза на формирование упорядоченных массивов наностержней оксида цинка. Структурный анализ отобранного образца идентифицировал фазу относящуюся к фюрциту ZnO. Методом селективного электрохимического травления наностержней оксида цинка были получены массивы, состоящие из структур трубчатых форм. Исследование транспортных свойств 1D и 2D ZnO показало, что трубчатые структуры имеют наименьшее сопротивление переносу заряда.

### 3.3 Исследование свойств композитов ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Теоретически, иерархическая декорация 1D и 2D массивов ZnO слоем оксида железа способствует увеличению реакции фотокатализатора на видимый свет ввиду узкой ширины запрещенной зоны гематита. Для экспериментального подтверждения вышесказанного тонкие пленки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были осаждены на нанопластины и наностержни ZnO. При этом в массиве 2D структур ZnO доминируют большие полярные грани, в 1D структурах ZnO преобладают неполярные грани. Поэтому является интересным исследование влияния поля спонтанной поляризации на разделение фотоиндуцированного экситона при облучении светом нанокомпозитов 1D ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2D ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

С учетом поля спонтанной поляризации, транспорт носителей зарядов между матрицей ZnO и погруженными на ее поверхность нанослоями оксида железа при расщеплении воды можно изобразить так как показано на рисунке 3.28.

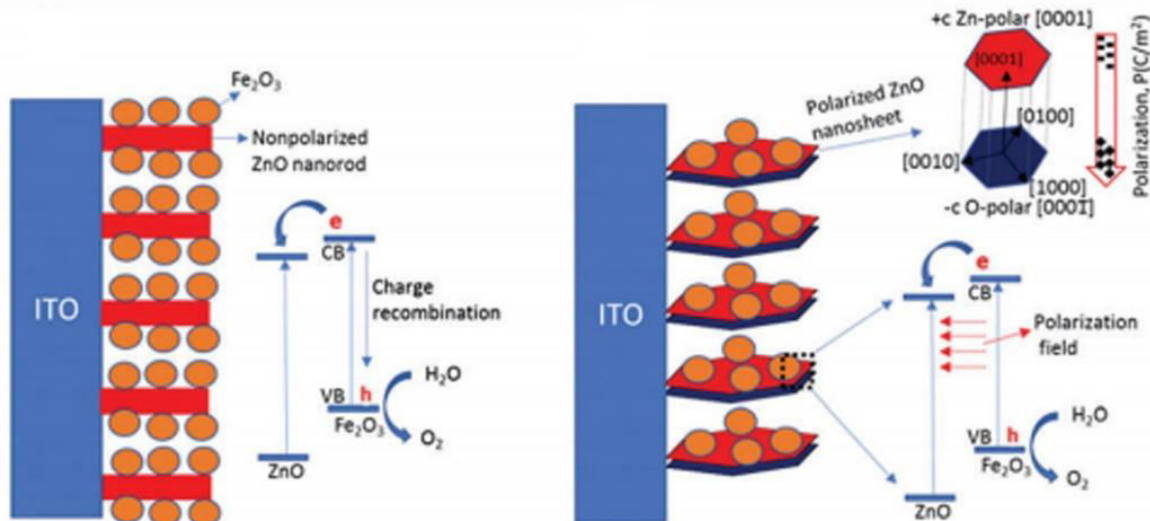


Рисунок 3.28– Схема электронных транспортных путей в фотоэлектроде 1D и 2D ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при влиянии поляризации поля

Существование сильного спонтанного поля поляризации в структуре нанопластин ( $P = 0,055 \text{ Cm}^2$ ) [139, 140] стимулирует разделение фотогенерированные электронно-дырочные пар в оксиде железа и оксиде цинка. При этом фотогенерированные электроны в зоне проводимости оксида железа переносятся в зону проводимости оксида цинка далее транспортируются в направлении внешнего контакта. Нанопластин ZnO обладают спонтанной поляризацией возникающей в связи с нецентросимметричностью структуры с полярным направлением вдоль оси C. В то время как в фотоэлектрод на основе 1D ZnO фотогенерированные электроны быстро рекомбинируют с положительными зарядами в валентной зоне оксида железа под влиянием неполярных граней наностержней ZnO. Эти результаты подтверждаются в работой [141], показывающая, что нанопластины ZnO имеют большую диффузию носителей зарядов в сравнении с наностержнями ZnO, что подразумевает лучшее разделение заряда [142].

Для синтеза нанокompозита ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был выбран трехшаговый подход декорирования 1D и 2D структур ZnO частицами и слоями гематита согласно работе [143]. Отработка режима синтеза нанокompозита ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилась при последовательном изучении морфологии поверхности получаемых структур путем сканирования поверхности электронным пучком в растровом электронном микроскопе.

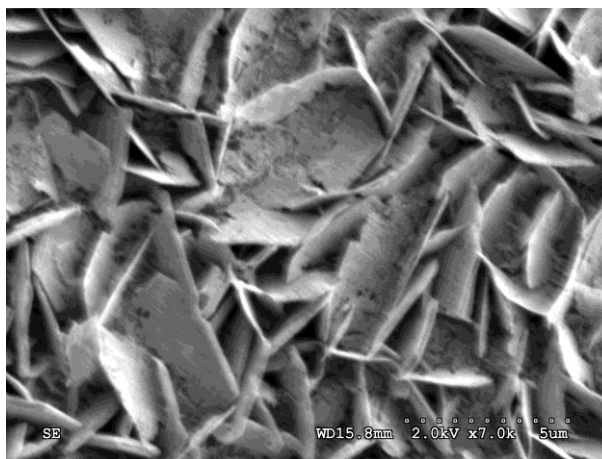


Рисунок 3.29 – СЭМ изображение морфологии поверхности композиционного материала  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  после нанесения одного слоя гематита

При нанесении одного слоя гематита на поверхность нанопластинок  $\text{ZnO}$  формировался слой с характерным для оксида железа оранжевым цветом. Анализ морфологии поверхности структур выявил рост низкоразмерных объектов у основания нанопластинок оксида цинка (рисунок 3.29). При этом на боковых поверхностях нанопластинок оксида цинка образования слоев гематита не наблюдалось.

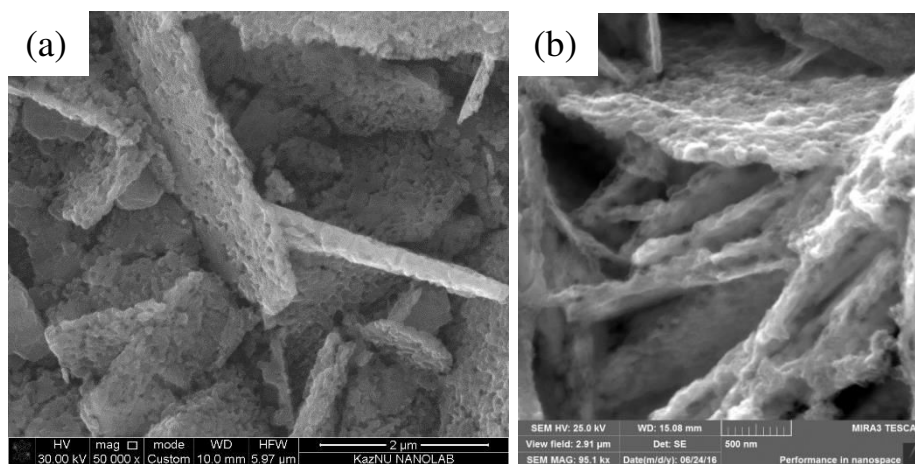


Рисунок 3.30 – а) СЭМ изображение морфологии поверхности композита  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  при нанесении двух слоев  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б) СЭМ изображение морфологии поверхности композитного материала  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  при нанесении 3 слоев оксида железа

При нанесении двух слоев оксида железа на поверхности нанопластинок оксида цинка образовывался отчетливо видимый слой гематита, полностью повторяющий форму матричного  $\text{ZnO}$ . Морфология поверхности 2D композита  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  при двухкратном осаждении гематита изображена на рисунке 3.30 а. При трехкратном нанесении слоев оксида железа на поверхность 2D  $\text{ZnO}$ , формируется более толстое покрытие (рисунок 3.30 б).

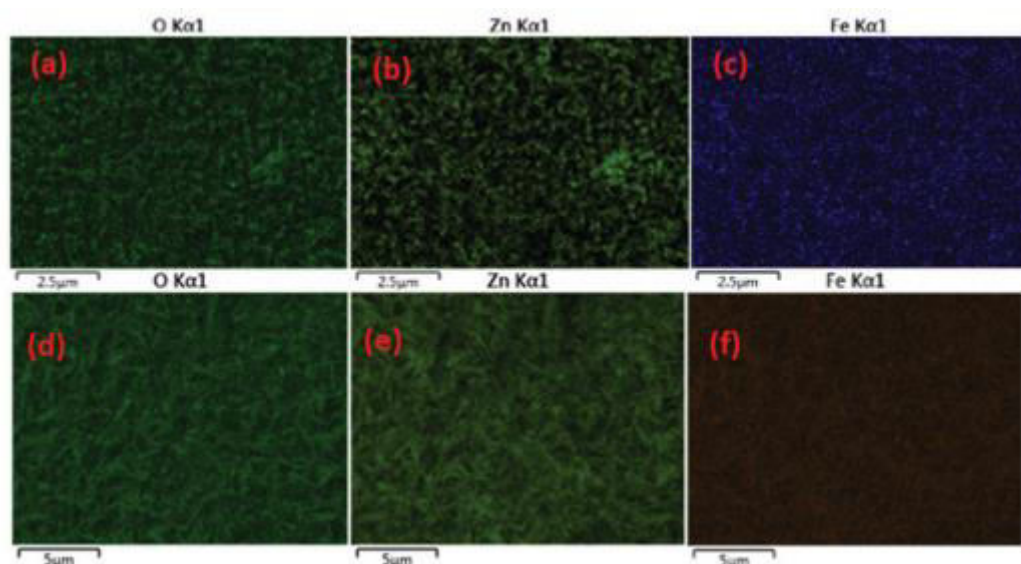


Рисунок 3.31 – Карта распределения а) кислорода, б) цинка, с) железа в 1D ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и д) кислорода е) цинка и ф) железа в 2D ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Исследование распределения элементов по поверхности образца ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проведенное энерго дисперсионным анализом показало равномерное распределение железа, цинка и кислорода рисунок 3.31 а-ф.

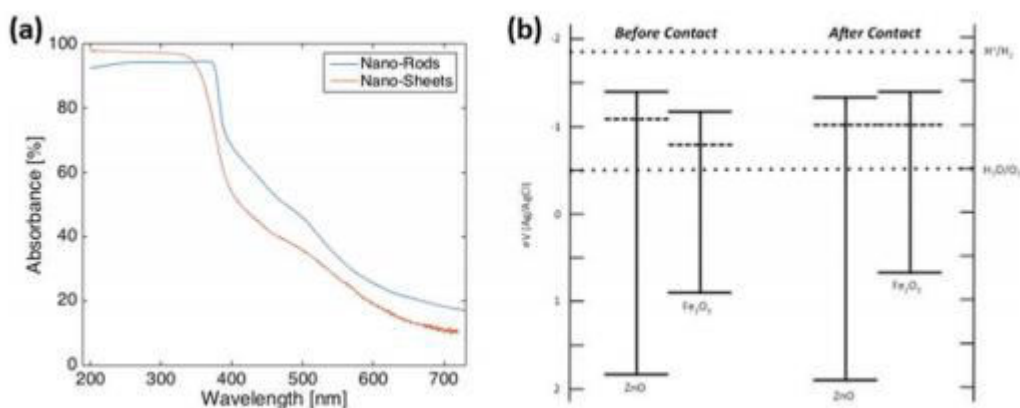


Рисунок 3.32 – а) данные поглощения спектральной плотности рассеянного света для ZnO NR и ZnO NSs и б) схематическое изображение равновесия уровней Ферми оксида цинка и оксида железа

Подтверждение светопоглощающей способности нанокompозита ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диапазонах длин волн 400-550 нм отражено спектром диффузного отражения, представленного на рисунок 3.32 а. Спектральная кривая, полученная из УФ-видимой области, согласуется с кривой, полученной для α модификации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в фазе лепидокроцита приведенной в работе [144].

Отжиг синтезированных композитов при температуре 450°C приводит к выравниванию уровней Ферми оксида цинка и оксида железа (рисунок 3.32 б). После выравнивания уровней Ферми, уровень зоны проводимости гематита

достигает благоприятное для восстановления молекулы воды значение [142] стр.3

На рисунке 3.33 приведена схематическая диаграмма расщепления воды фотоэлектродом на основе фотокатализатора на композитных материалах  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Процесс фотокатализа на полупроводниковых фотоанодах выполненных в tandemной архитектуре включает следующие шаги:

- 1) абсорбция квантов света, энергия которых равна или превышает ширину запрещенной зоны полупроводника, что приводит к генерации электрон-дырочной пары (экситонов);
- 2) разрыв экситона путем миграции фотоиндуцированных носителей зарядов к поверхности материала;
- 3) проведение окислительно-восстановительной реакции носителями зарядов молекулы воды [25].

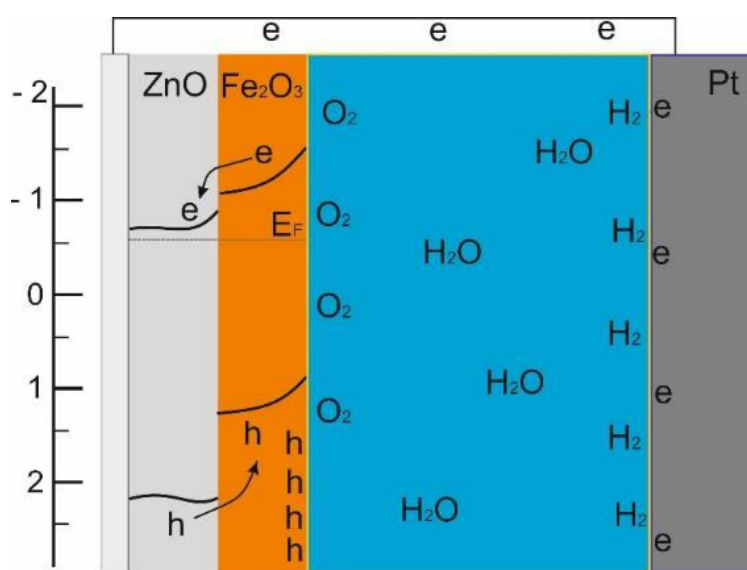


Рисунок 3.33 – Схематическое изображение фотоэлектрохимического расщепления воды с использованием фотоанода на основе нанокompозита  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Изготовление фотоанодов для измерений фотоэлектрохимических свойств PEC ячейки было осуществлено путем размещения медного проводника на непокрытом участке прозрачной токопроводящей подложке [145]. Электрически стабильный контакт между ИТО стеклом и медным проводником достигался путем склеивания проводника на поверхность подложки высококачественной серебряной проводящей краской или клейкой углеродной лентой. Поверхность изготавливаемого фотоэлектрода, за исключением рабочей области фотокатализатора была запечатана эпоксидной смолой (рисунок 3.34). Для проведения фотоэлектрохимических экспериментов использовалась трехэлектродная PEC ячейка, состоящая из изготовленного фотоанода, электрода сравнения  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (+0,198 В относительно нормального водородного электрода) и платиновой фольги, выполнявшего роль катода. Электролитом ячейки служил 0.1М  $\text{KCl}$  раствор. Излучение, во время

проведения фотоиндуцированного расщепления воды, подавалось в импульсном режиме с частотой пульсации каждые 20 секунд. Источник света снабжался фильтром, срезающим УФ область.



Рисунок 3.34 – Фотографическое изображение фотоанода ПЕС ячейки, выполненный на основе 2D массива ZnO декорированного наночастицами серебра

Из диаграммы представленной на рисунке 3.35 видно, что фотоотклик анода изготовленного на основе тонкопленочного покрытия 2D ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равен 1,5 мА см<sup>2</sup>, что приблизительно в четыре раза превышает значение плотности фототока через систему с 1D ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, более высокая плотность фототока в NSs подразумевает лучшее разделение заряда, в сравнении с ZnO NRs.

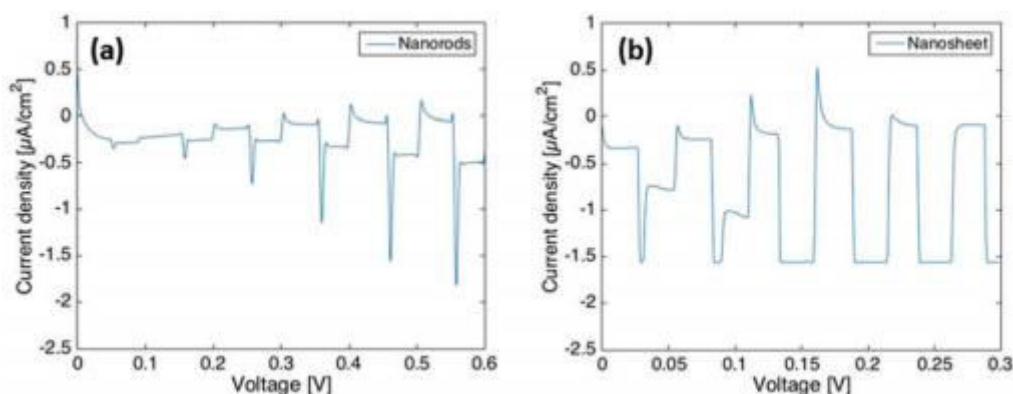


Рисунок 3.35 – График зависимости плотности тока ПЕС системы от освещения а) фотоанод на основе 1D ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, б) фотоанод на основе 2D ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Выводы по разделу:** Методом spin-coating были осаждены слои оксида железа (II) на массивы 1D и 2D структур ZnO. Исследована морфология полученных образцов и записаны спектры диффузионного отражения. Методом

энергодисперсионного анализа показана равномерность распределения элементов нанокompозита  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  по поверхности подложки. Фотовозбуждение электрохимической ячейки видимым светом продемонстрировало наличие фототока системы отличного от нуля. При этом, значения фототока, генерируемого в 2D  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  превышает значения фототка, генерируемого в 1D  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3.4 Свойства композитных материалов $\text{ZnO}/\text{CdS}$

Декорация структур  $\text{ZnO}$  узкозонным полупроводником  $\text{CdS}$  методами LbL и spin-coating привела к формированию композитов  $\text{ZnO}/\text{CdS}$ . Использование удобной техники осаждения низкоразмерных покрытий spin-coating предполагало нанесение слоев  $\text{CdS}$  на поверхность 1D и 2D структур оксида цинка выполняющееся в результате адсорбции растворенных в деионизованной воде ионов кадмия и серы матрицей оксида цинка. Предшественниками кадмия и серы в наших экспериментах выступали  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и тиомочевина. Образование наноструктур  $\text{CdS}$  с использованием тиомочевины протекает в результате реакции катионов кадмия с анионами серы, при этом тиомочевина может действовать не только как источник серы, но как бидентатный лиганд влияющий на процесс образования относительно стабильных комплексов Cd-тиомочевины. Предполагается, что возможное формирование нанокompозитного материала  $\text{ZnO}/\text{CdS}$  описывается следующим образом: комплексное действие между  $\text{Cd}^{2+}$  и тиомочевинной приводит к образованию комплексов Cd-тиомочевины, которые предотвращают образование большого количества свободных  $\text{S}^{2-}$  в растворе, с другой стороны, комплексные ионы приводят к высокой концентрации оставшегося мономера после стадии зародышеобразования. Таким образом, облегчается неравновесный рост кристаллов. что снижает скорость образования крупных частиц  $\text{CdS}$ , при этом, массив  $\text{ZnO}$  осуществляющий функцию матрицы способствует формированию композитного наноматериала с геометрией типа ядро - оболочка [146, 147]. Для равномерного распределения тонких слоев сульфида кадмия, подложка приводилась во вращательное движение, скорость которого достигала 2000 об/мин. Длительность вращения образца была равна 5 минутам [148]. После завершения процесса формирования тонкопленочного покрытия, образцы подвергались термической обработке при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течении 30 минут в атмосфере воздуха. Кальцинация необходима для проведения реакции перевода осажденных на матрицу предшественников  $\text{CdS}$  в фазу сульфид кадмия и удаления избыточных компонентов химических реактивов. Так, термическая обработка способствует разложению комплексов Cd-тиомочевина, а также дает кинетическую энергию ионам, что приводит к увеличению числа столкновений и, следовательно, их комбинации с образованием  $\text{CdS}$  [149]. В результате проведения вышеописанных процедур формировался один слой сульфида кадмия. При нанесении одного слоя  $\text{CdS}$  на массивы  $\text{ZnO}$ , поверхность образца принимала желтоватый окрас, характерный сульфиду кадмия. На рисунке 3.36 приведен микрографический снимок поверхности образца, полученного в результате осаждения одного слоя

сульфида кадмия на 2D массив оксида цинка. Анализ морфологии композитного материала показал наличие частиц размером от десятков до сотен нанометров, усеявших поверхности (0002) и (10 $\bar{1}$ 0) нанопластин ZnO.

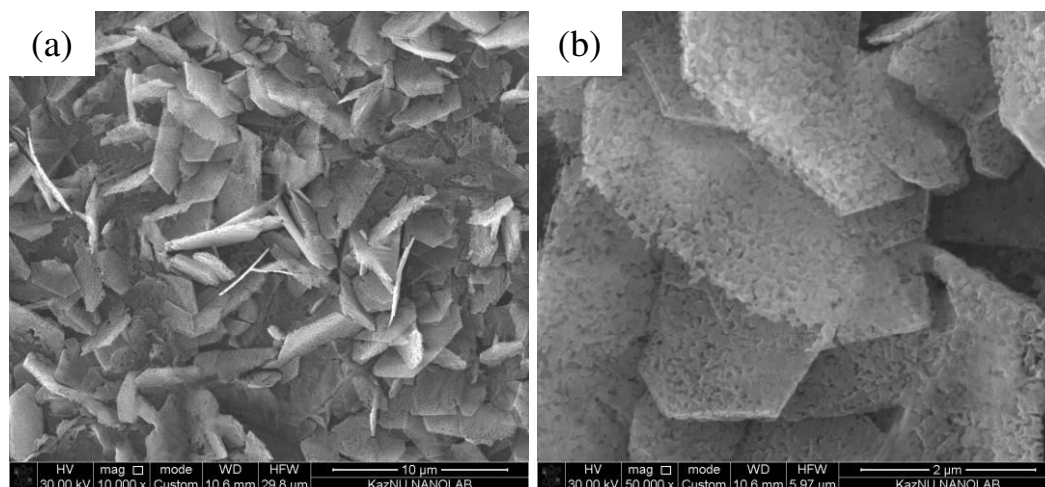


Рисунок 3.36 – СЭМ изображение морфологии поверхности образца ZnO/CdS, полученного путем осаждения одного слоя CdS на поверхность нанопластин ZnO

Ясно, что образование низкоразмерных объектов CdS происходит не только на гранях нанопластин оксида цинка, но и на фронтальной поверхности основания подложки. При этом развитие композитного материала ZnO/CdS при нанесении одного слоя демонстрирует формирование структуры ядро-оболочка, что может внести положительный вклад при фотоиндуцированном транспорте заряженных частиц. Среднее значение поперечного размера 2D структур, равномерно покрытых слоем CdS, составляет 150-250 нм. Эвентуально осаждаемое покрытие CdS несколько продолжает грань (10 $\bar{1}$ 0), что подтверждается наличием пористости на торцах структур, при этом пластинчатый контур массива гексагональных компонентов сохраняется.

После сенсibilизации широкозонного ZnO полупроводником CdS, можно обнаружить, что поглощение в видимом диапазоне светового излучения (область 380-700 нм) резко усиливается (рисунок 3.37). Этот эффект объясняется тем, что полупроводник CdS имеет узкую ширину запрещенной зоны, составляющую 2,25 эВ. Таким образом, композиционные материалы 2D ZnO/CdS могут поглощать как УФ, так и свет видимых длин волн

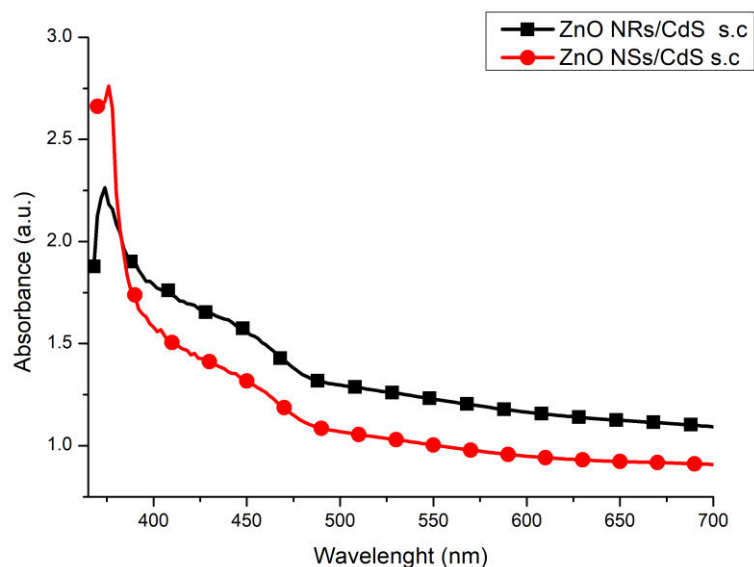


Рисунок 3.37 – Спектр оптического поглощения композитных материалов ZnO NRs/CdS ZnO и NSs/CdS, черная и красная кривые соответственно

Нанесение двух слоев сульфида кадмия на массив нанопластинок оксида цинка приводит к формированию более толстых слоев сульфида кадмия со средним значением поперечного размера близкого к 1 мкм. Отчетливо видно, что образованный слой повторяет топографию матричной пленки, при этом структура ядро-оболочка иерархически собранных полупроводников сохраняется (рисунок 3.38 а, б).

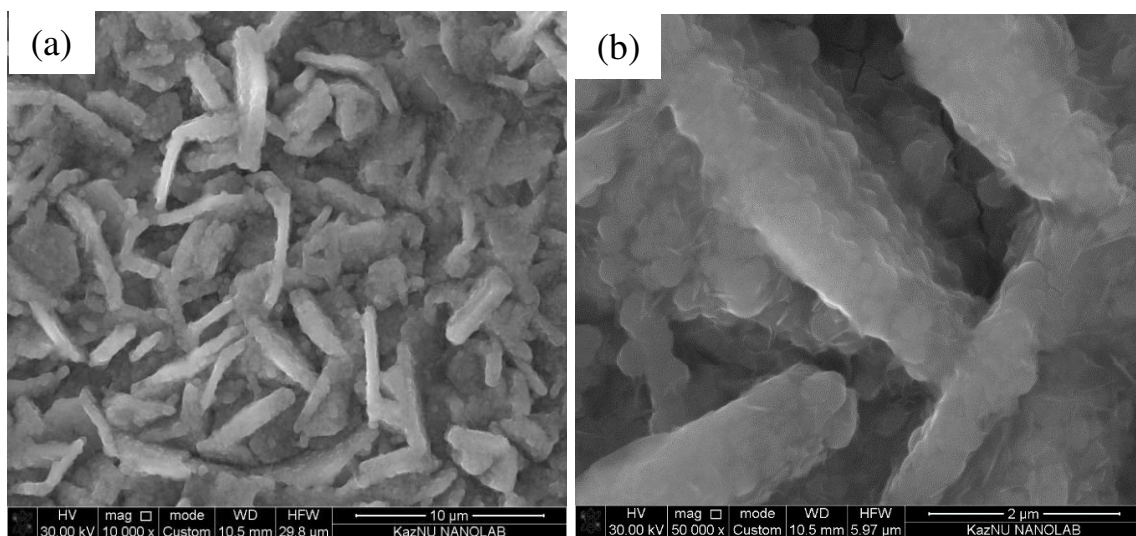


Рисунок 3.38 – СЭМ изображение поверхности композиционного материала ZnO/CdS при нанесении 2 слоев сульфида кадмия а) 10 000 кратное увеличение; б) 50 000 кратное увеличение

Детальное изучение морфологии поверхности отдельной низкоразмерной пластинки ZnO/CdS, проведенное при 50 000 увеличении, выявило наличие нанообъектов, формирующих тонкопленочное покрытие, средний размер которых лежит в пределах 150-200 нм (рисунок 3.38 b).

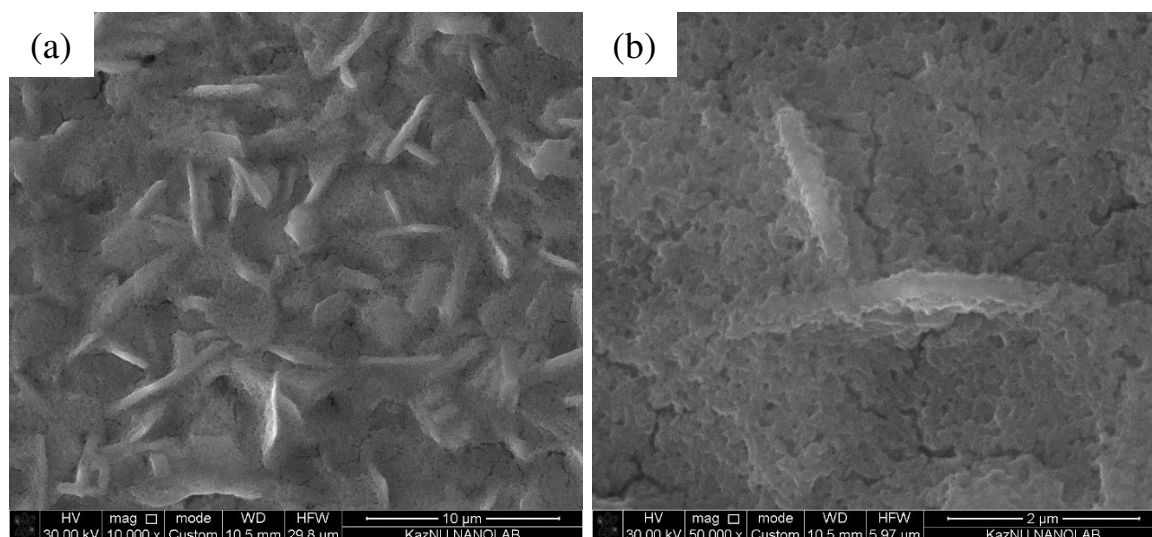


Рисунок 3.39 – СЭМ изображение поверхности композиционного материала ZnO/CdS при нанесении 3 слоев сульфида кадмия: а) общий вид; б) детальное изображение

Трехкратное осаждение слоев узкозонного полупроводникового материала CdS на поверхность нанопластинок оксида цинка приводит к образованию пленки, практически полностью покрывающей пространства между низкоразмерными пластинками ZnO (рисунок 3.39). Образование слоев с достаточно большими значениями размеров поперечного сечения может оказать негативное влияние на фотокаталитические свойства образца, во-первых, в связи с заметным уменьшением площади контакта фотоанода-электролит, при проведении фотоэлектрохимического расщепления воды, во-вторых, сепарация фотоиндуцированных носителей зарядов в толстых слоях узкозонного полупроводника ингибируется, вследствие чего снижается количество RedOx реакций.

Из микрографического изображения поперечного сечения видно, что сформированный слой CdS при нанесении узкозонного полупроводника методом spin-coating имеет достаточно однородное строение. Из рисунка 3.40 видно, что толщина образовавшегося слоя композитного материала 2D ZnO/CdS, равна 2,32 мкм, что сопоставимо со значением толщины массива нанопластин ZnO (рисунок 3.8).

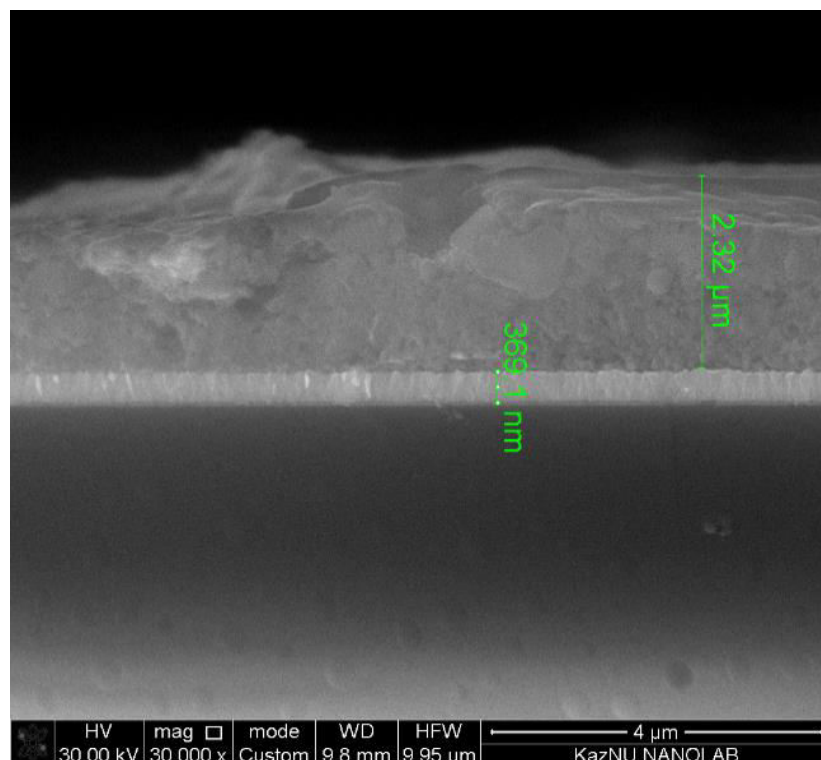


Рисунок 3.40 – СЭМ изображение поверхности композиционного материала ZnO/CdS при нанесении 3 слоев сульфида кадмия. Слева морфология поверхности, справа морфология поперечного среза композита 2D ZnO/CdS

Оценка фотокаталитической эффективности фотоанодов, выполненных на основе композитов 2D ZnO/CdS, полученного путем spin-coating осаждения 1-3 слоев CdS на матрицу ZnO проводилась путем измерения плотности тока текущего в фотоэлектрохимической ячейке. График зависимости электрического тока в системе на композитах ZnO/CdS представлен на рисунке 3.41. Из графика видно, что при нанесении одного слоя узкозонного полупроводника величина плотности тока колеблется в пределах 35-38 мкА/см<sup>2</sup>, что в 2,33 раза больше плотности фототока при нанесении 2 слоев CdS на поверхность электрода. Низкая величина плотности фототока при этом может объясняться снижением количества переносов фотоиндуцированных зарядов за счет увеличения слоя материала. Этот факт подтверждается более низкими показателями J композитного полупроводника ZnO – 3 слоя CdS (рисунок 3.41 голубая кривая).

Деструктивное разложение может быть предотвращено окислительно-восстановительными реакциями под подходящим окислительно-восстановительным потенциалом и высокой скоростью. Быстрая зарядка передача между полупроводниковым/полупроводниковым интерфейсом и полупроводниковый/водный интерфейс обеспечивает долговременную стабильность аноды.

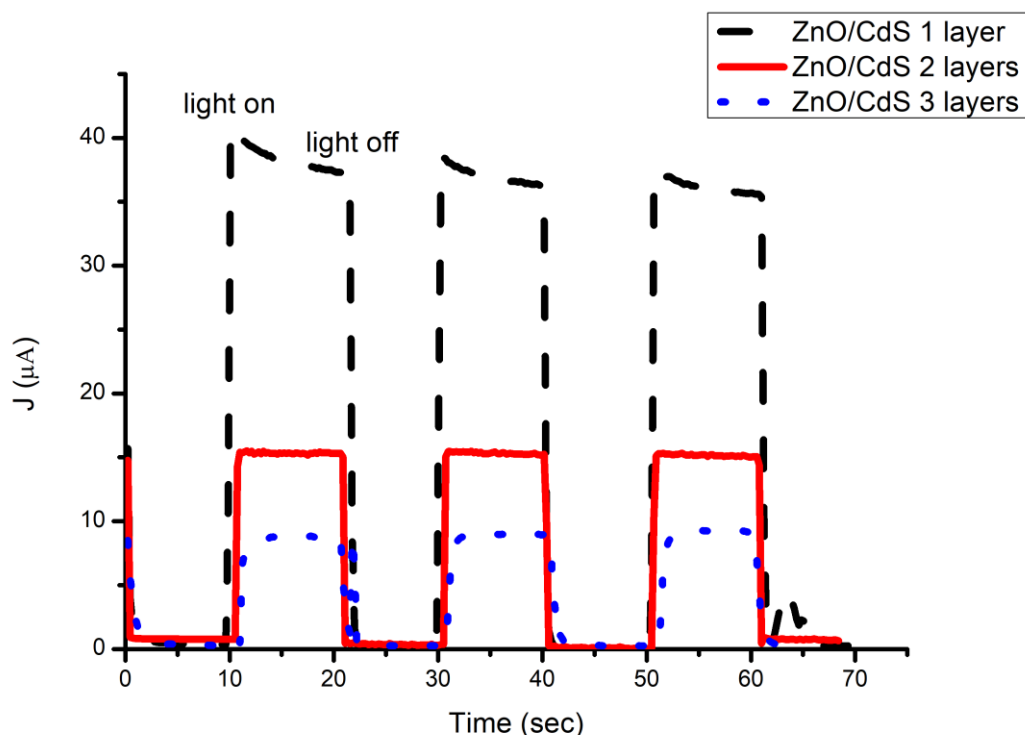


Рисунок 3.41 – График зависимости фототока РЕС ячейки от освещения источником света

На рисунке 3.42 а,b показаны микрографические снимки морфологии поверхности композитного материала 1D ZnO/CdS полученного при осаждении одного слоя CdS. Можно заметить, что сформированный слой имеет довольно высокую плотность вследствие чего, компактная гранулированная пленка CdS равномерно покрывает каждый отдельный наностержень. При сравнении морфологии поверхности низкоразмерных стержней оксида цинка (рисунок 3.42 а) с композитом 1D ZnO/CdS (рисунок 3.42 б) становится очевидным факт образования core/shell структуры. Тонкий слой CdS сформированный при этом на поверхности стержней оксида цинка повторяя контуры 1D массива.

При проведении фазового анализа композитного образца ZnO/CdS помимо рефлексов соответствующих подложке и слою ZnO, обнаруживаются дифракционные пики CdS согласно карте (JCPDS 01-077-2306), которые индексируются по направлениям (100), (002), (101), (102), (110) и (112), что соответствует структуре вюрцита (рисунок 3.42 с).

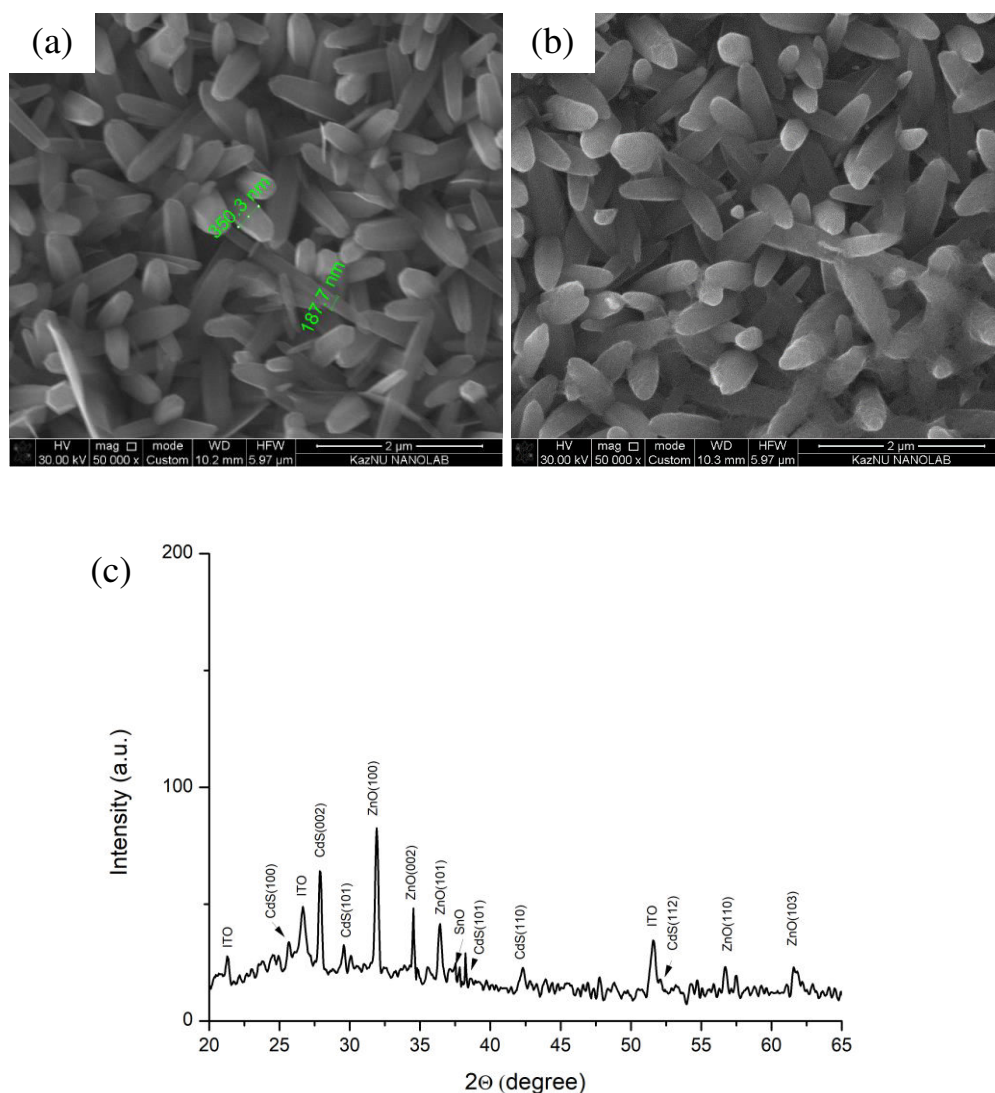


Рисунок 3.42 – СЭМ изображение поверхности: а) наностержней ZnO б) композитного материала 1D ZnO/CdS при однократном нанесении слоя CdS слева, в) соответствующий спектр рентгеновского излучения образца 1DZnO/CdS

При нанесении 3 слоев CdS на поверхность низкоразмерных стержней оксида цинка формируется пленка, покрывающая большую часть 1D массива матрицы (рисунок 3.43) Таким образом, на поверхности образца виднеются лишь верхние грани низкоразмерных стержней проявляющихся в виде светлых вкраплений.

Электронное сродство CdS выше чем у оксида цинка. Поэтому, согласно модели Андерсона, между CdS и ZnO образуется гетеропереход второго типа, схематическое изображение которого представлено на рисунке 3.44. Следовательно, во время фотоиндуцированного образования электронно-дырочных пар в CdS, электроны из зоны проводимости CdS свободно переносятся в зону проводимости ZnO посредством баллистической диффузии. Время, необходимое для переноса отдельного электрона составляет 18 пс, что меньше времени жизни экситона в CdS [102].

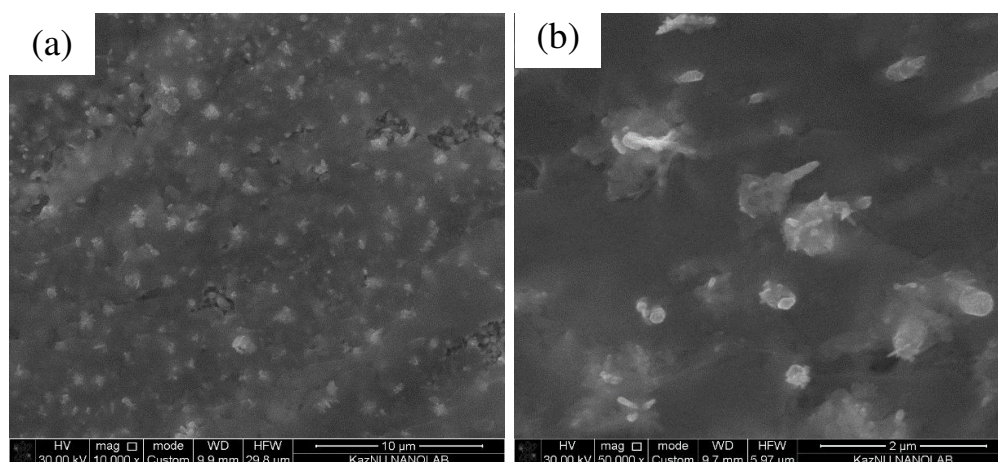
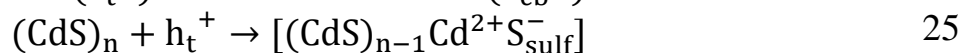
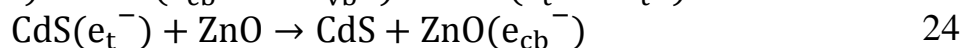
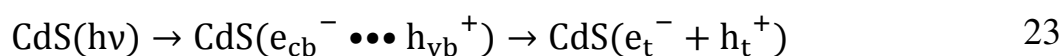


Рисунок 3.43 – СЭМ изображение поверхности композитного материала 1D ZnO/CdS при нанесении 3 слоев узкозонного полупроводника: а) общий вид, б) крупный план

Как только электроны диффундируют в зону проводимости ZnO, вероятность рекомбинации мала, поскольку при видимом возбуждении в ZnO отсутствуют свободные положительные заряды. В результате электроны накапливаются в зоне проводимости ZnO и дырки накапливаются в валентной зоне CdS. Таким образом, достигается разделение заряда. Вышеупомянутый процесс переноса заряда можно описать следующими формулами:



где  $e_t^-$ ,  $h_{vb}^+$  положение электронов и дырок в зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Как показано в уравнении (22) ионы серы скапливаются на поверхности CdS вследствие сохранения заряда в течении 109 секунд до полной нейтрализации внешним смещением.

Из схематической диаграммы (рисунок 3.44) ясно, что слой CdS, поперечные размеры которого меньше длины диффузии электронов, более благоприятен для миграции электронов. При этом, перенос заряда из CdS в ZnO можно рассматривать как баллистический процесс. В результате увеличивается время жизни фотогенерируемого электрона. Когда время жизни превышает время, необходимое для диффузии на поверхность наностержней, эффективность каталитического восстановления поверхностных адсорбированных молекул повышается [150].

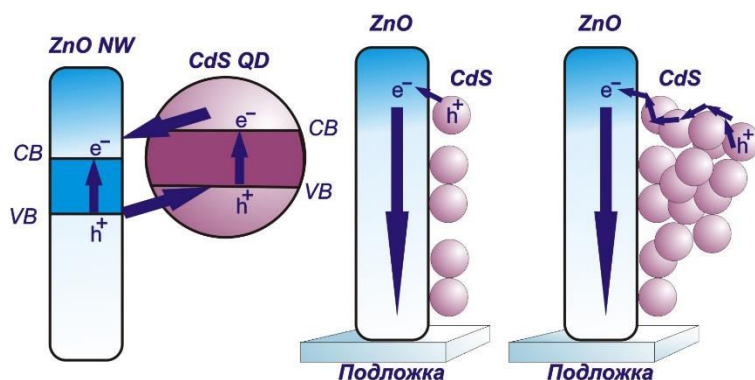


Рисунок 3.44. (а) Схема энергетической зоны и разделение электронно-дырочных пар в гетероструктуре 1D ZnO/CdS. (б) эскиз фотоиндуцированного транспорта электронов через композитный материал [151](стр.1-6)

Край зоны проводимости CdS более положителен, чем у ZnO (сравнение с уровнем вакуума), поэтому фотоиндуцированный электрон транспортируется в наностержень ZnO из возбужденного CdS для снижения его энергии. Далее хорошие транспортные свойства наностержня должны обеспечивать быструю транспортировку электронов на токопроводящий слой ИТО [151]. При этом ясно, что более объемный слой сульфида кадмия препятствует быстрым переносам электронов из CdS в ZnO (рисунок 3.44 б).

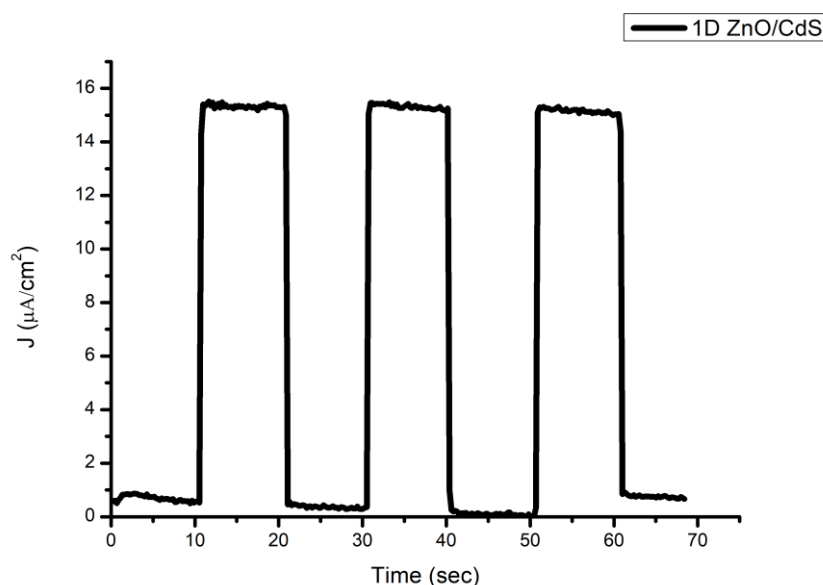


Рисунок 3.45 – График зависимости плотности тока от освещения электрода. Фотоанод изготовлен на основе 1D ZnO/CdS

Плотность фототока ПЕС ячейки при использовании анода на основе 1D ZnO/CdS достигает  $15 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 3.45).

Метод послойной сборки нанокompозита ZnO/CdS схематически представлен на рисунке 3.46. Видно, что на поверхность отрицательно заряженной подложки адсорбируются положительно заряженные частицы  $K^+$ , которые притягивают к себе отрицательно заряженные частицы  $A^-$ . Подобно этому, процесс формирования покрытия осуществляется путем чередующегося погружения нанослоев ZnO на стеклянной подложке в жидкие растворы. Весь процесс сборки LbL CdS можно описать как:

1) Погружение отрицательно заряженного ZnO осажденного стеклянного субстрата в стакан, содержащий 0,05M  $Cd(NO_3)_2$ , для адсорбции  $Cd^{2+}$  Результирующий заряд поверхности образца становится положительным.

2) Полоскание поверхности деионизированной водой для удаления избытка ионов.

3) Погружение положительно заряженного субстрата в растворенный 0,05 M Na<sub>2</sub>S для осаждения  $S^{2-}$ .

4) Окончательная очистка поверхности осуществляется промывкой чистой водой.

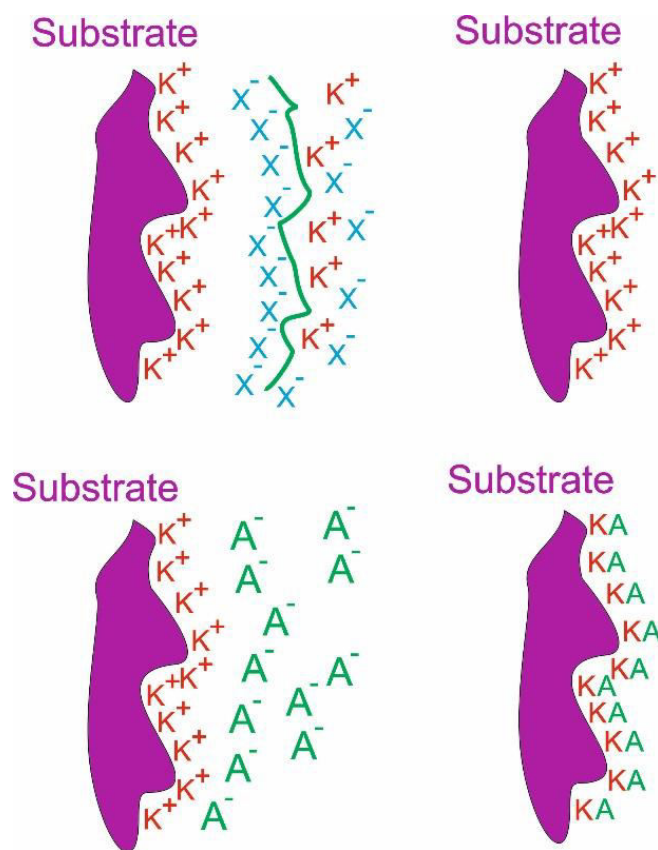


Рисунок 3.46 – Общая схема процесса послойного осаждения разноименно заряженных ионов на заряженную поверхность методом LbL

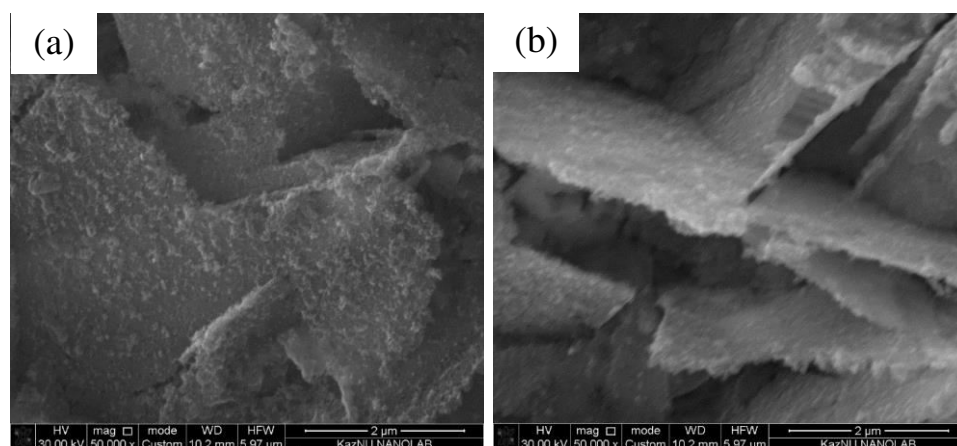


Рисунок 3.47– Микрографический снимок композитного материала 2D ZnO/CdS при нанесении 10 слоев сульфида кадмия методом LbL

Ввиду лучших показателей значений плотности фототока генерируемых в образцов, выполненных при осаждении 10 слоев CdS на 1D массив ZnO, декорация низкоразмерных пластинок оксида цинка наночастицами CdS методом послойного осаждения проходила при 10 циклах. Из рисунка 3.47 видно образование тонкослойного покрытия состоящего из нанообъектов CdS на боковых и торцевых поверхностях пластинок. По нашему мнению, формирование столь тонкого слоя сульфида кадмия стимулирует качественному переносу фотоиндуцированных зарядов.

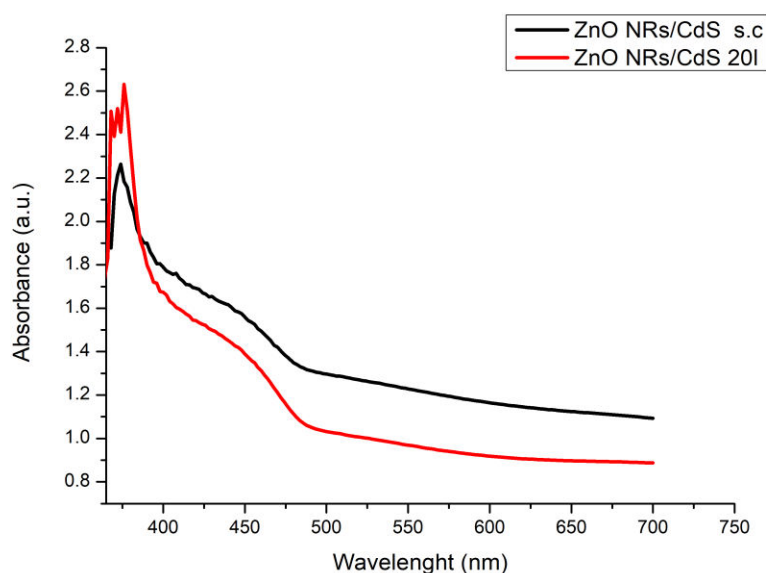


Рисунок 3.48 – Спектр оптического поглощения композитного материала 1D ZnO/CdS при осаждении сульфида кадмия методом spin-coating (черная кривая) и при осаждении CdS LbL методом (красная кривая)

Спектр оптической абсорбции приведенный на рисунке 3.48 показывает, что при нанесении 20 слоев CdS на массив ZnO образуется материал способный реагировать на свет, лежащий в видимой области. При сравнении спектров

оптического поглощения ZnO NRs/CdS полученного при нанесении одного слоя сульфида кадмия техникой spin-coating с ZnO NRs/CdS изготовленного LbL сборкой видно, что интенсивность поглощения при послойной сборки снижается, что свидетельствует о росте более низкоразмерной пленки при LbL методе.

Значения фототока зарегистрированного при PEC процессах проходящих при облучении иерархически декорированных 2D структур ZnO десятью слоями CdS методом LbL превышают  $105 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 3.49 а). Измерение количества выделившегося водорода проводилось волюметрическим методом (волюметрическая установка изображена на рисунок 2.9). На рисунке 3.49 б показан график зависимости количества выделяемого водорода в микро литрах от времени освещения фотоанода (ZnO/CdS 10 layers, площадью  $0.5 \text{ см}^2$ ) источником света мощностью 60 Вт. Как видно из графика, за 60 минут освещения PEC системы выделилось 1.3 мкл. После 100 минутного процесса расщепления воды, скорость генерации водорода снижается, что может быть связано с фотокоррозией материала анода.

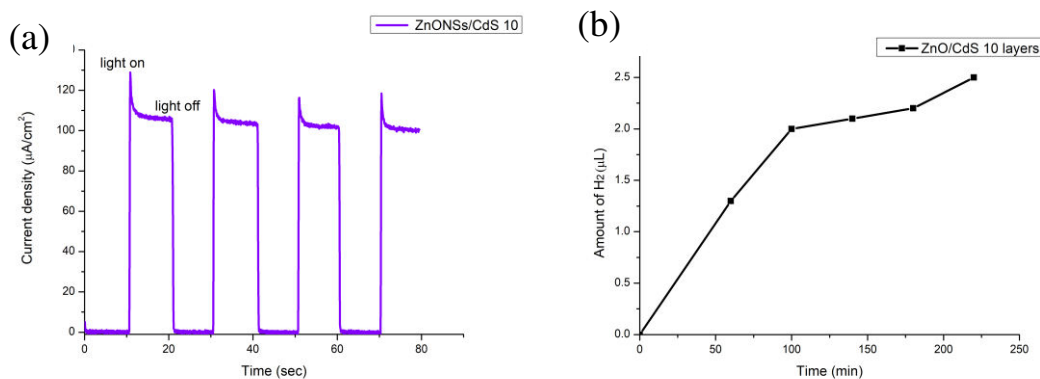


Рисунок 3.49 – а) Диаграмма зависимости плотности тока проходящего через PEC ячейку от времени при прерывистой облучении фотоанода 2 D ZnO/CdS 10 слоев светом, б) фотокаталитическое выделение водорода при разложении воды ячейкой на основе ZnO/CdS 10 слоев

При повышении количества слоев сульфида кадмия, покрывающих массивы ZnO фототок в PEC ячейки существенно ниже, что не превышает  $40 \text{ мкА/см}^2$  (рисунок 3.50).

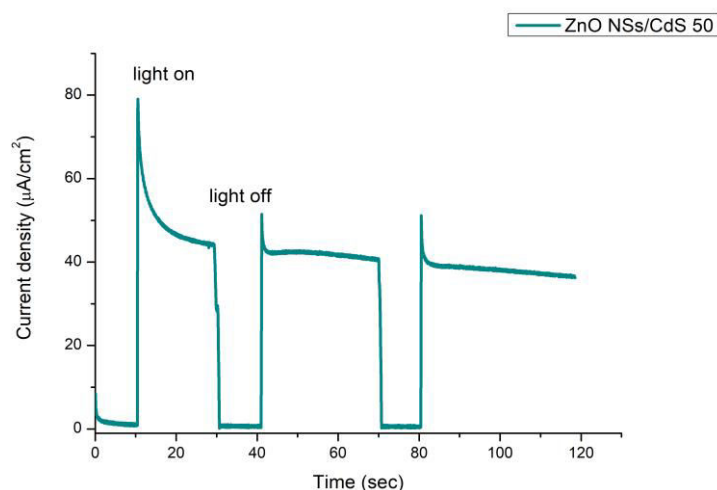


Рисунок 3.50 – Диаграмма зависимости плотности тока проходящего через PEC ячейку от времени при прерывистом облучении светом фотоанода из 2D ZnO/CdS 50 циклов

Фотокоррозия представляет собой сложный процесс, включающий сольватацию  $\text{Cd}^{2+}$  и агрегации серы с образованием поверхностным растворением пленки, что приводит к образованию ям травления [152].

**Выводы по разделу:** Двумя разными методами сформированны гетерокомпозиционные материалы 1D и 2D ZnO/CdS. Исследована морфология полученных образцов, оптические свойства и проведен фазовый анализ. Определены технологические режимы получения слоёв CdS на 1D и 2D структурах ZnO с требуемой морфологией при электрохимическом осаждении и по методике spin-coating и LbL. Для композиционного материала ZnO/CdS получены значения  $\eta=0.0945-0.1512$ .

### 3.5 Исследование каталитических свойств композитных материалов ZnO/Ag/CdS при фотоиндуцированном разложении воды

Как было упомянуто выше, к фотокаталитическим материалам, используемым при проведении RedOx реакций процесса расщепления воды под действием солнечного света, предъявляются требования, направленные на соответствие энергетических уровней зон проводимостей и валентных зон потенциалам окисления и восстановления молекулы воды соответственно. Исходя из этого формирование многопереходных фотоэлектродов на основе оксида цинка, сульфида кадмия и Ag должно протекать при соблюдении иерархии – широкозонный полупроводник ZnO, принимающий фронт излучения с последующим поглощением УФ волн  $\rightarrow$  наночастицы серебра принимающие излучение части видимого спектра  $\rightarrow$  тонкопленочные покрытия CdS, поглощающие видимое излучение и контактирующие с электролитом. При изготовлении фотоанодов PEC ячейки иерархия структуры достигалась путем

последовательного синтеза структур ZnO, Ag, CdS, согласно схеме, приведенной на рисунке 3.51

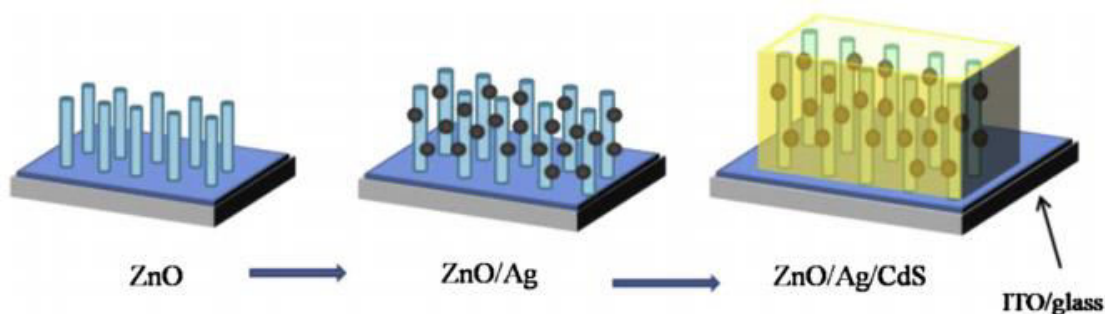


Рисунок 3.51 – Схематическая диаграмма формирования композитного материала ZnO/Ag/CdS.

Нанесение наночастиц серебра на массивы структуры ZnO должно приводить к усилению фотокаталитической активности с лучшей устойчивостью к фотокоррозии [153] вследствие того, что наночастицы Ag на поверхности полупроводника действуют как электронные раковины, которые обеспечивают места для накопления фотогенерированных электронов, увеличивают разделение электронов и дырок и улучшают фотокаталитическую активность. Поэтому, декорация структур оксида цинка наночастицами серебра, обладающих выраженными свойствами поверхностного плазмонного резонанса была проведена для экспансии диапазона реакции активных слоев фотоанода на солнечное излучение.

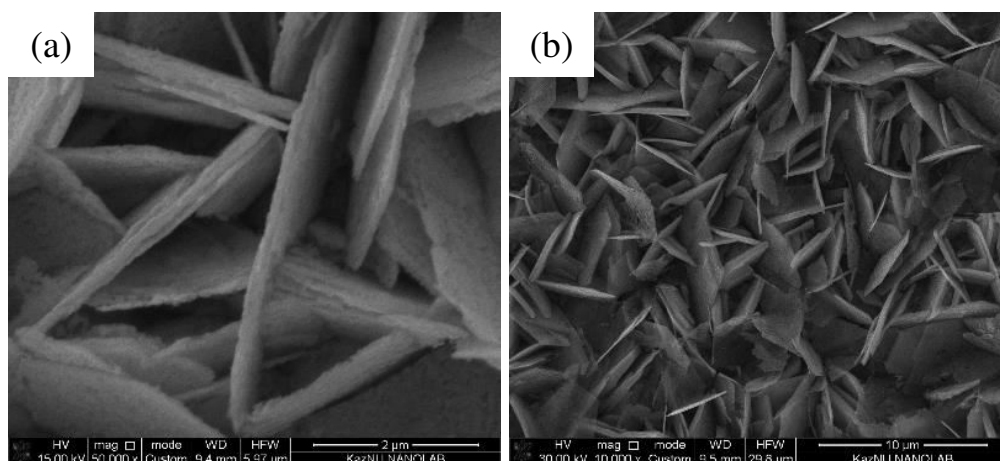


Рисунок 3.52 – Микрографическое изображение морфологии поверхности низкоразмерных 2D структур ZnO до осаждения наночастиц серебра.

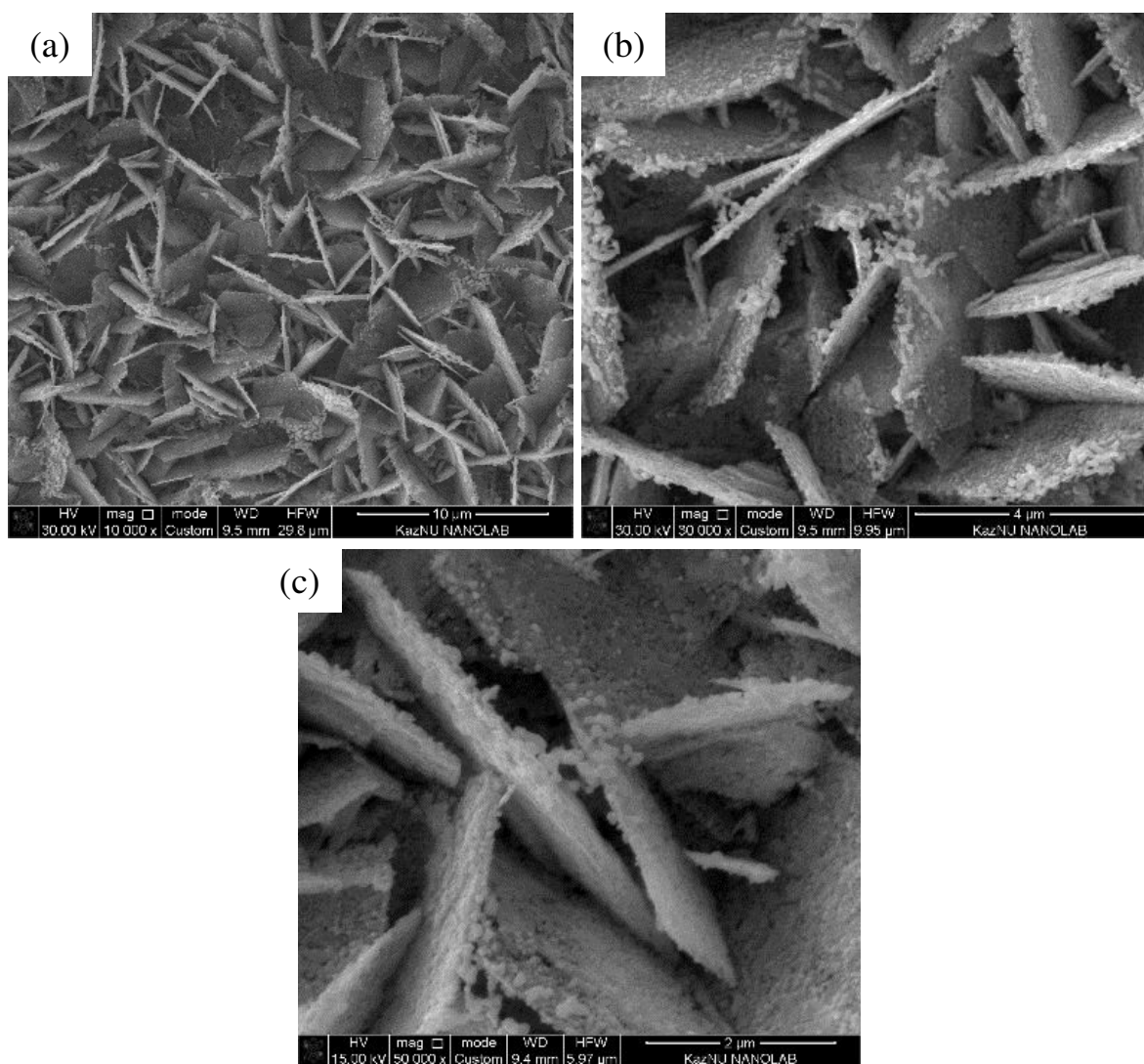


Рисунок 3.53 – СЭМ изображение морфологии поверхности композиционного материала 2D ZnO/Ag: изображение получено - а) при 10 000 увеличении, б) - при 30 000 увеличении, в) - при 50 000 увеличении

Для декорации 2D структур ZnO наночастицами серебра были выбраны образцы, морфология поверхности которых приведена на рисунке 3.52. Микрографический снимок нанопластин показывает, что низкоразмерные структуры ZnO имеют достаточно гладкие грани, без видимых в пределах разрешения сканирующего электронного микроскопа включений или пористых образований. Методика нанесения наноразмерных частиц серебра на массивы широкозонного полупроводникового материала ZnO детально изучена в нашей предыдущей работе [154]. После проведения декорации 2D структур ZnO наночастицами серебра, на поверхностях  $[1\bar{1}00]$ ,  $[10\bar{1}0]$ ,  $[0\bar{1}10]$  и  $[0001]$  низкоразмерных пластинок образовались наночастицы серебра, оценочный размер которых составляет от единиц до десятков нанометров (рисунок 3.38). Можно видеть, что распределение наночастиц серебра по всей поверхности массива пластин имеет равномерный характер [155].

Для формирования композитных материалов 1D ZnO/Ag были выбраны низкоразмерные стержни, морфология поверхности которых приведена на рисунке 3.54. После проведения осаждения наночастиц серебра на поверхность низкоразмерных стержней оксида цинка сформировался слой включений на боковых и торцевых поверхностях низкоразмерных стержней оксида цинка (рисунок 3.55).

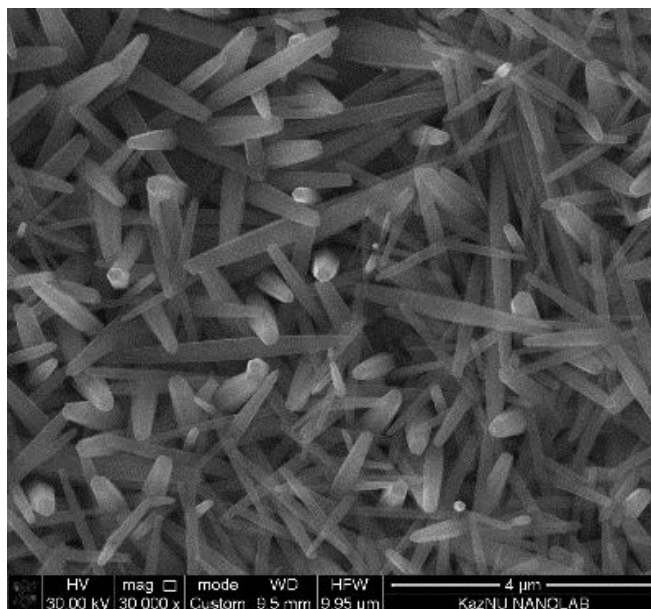


Рисунок 3.54 – микрографическое изображение морфологии поверхности низкоразмерных 1D структур ZnO до осаждения наночастиц серебра

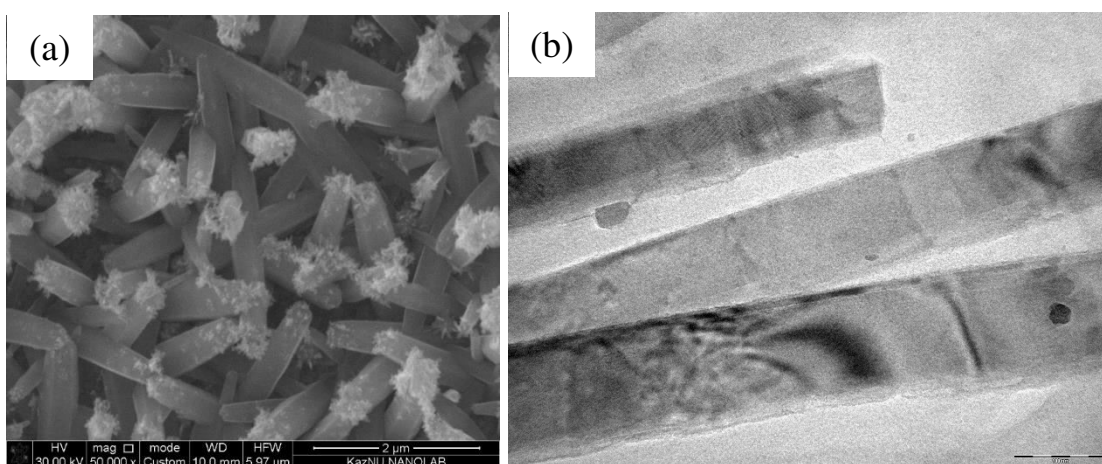


Рисунок 3.55 – а) СЭМ и б) ПЭМ изображение морфологии поверхности композиционного материала 1D ZnO/Ag

Видно, что распределение частиц серебра не является равномерным. В одних местах, в частности на поверхности (0001), наблюдается скопление формирований Ag, в то время как в остальных, их полное отсутствие. Средний размер частиц серебра, осажденных на поверхности стержней ZnO составлял

порядка 20-50 нм (рисунок 3.55 б). Сравнение результатов синтеза композиционных материалов 2D ZnO/Ag с 1D ZnO/Ag выявило, существенную разницу. Это может быть связано с различным уровнем поляризации поверхностей 2D и 1D структур.

Для изучения фотоотклика наноструктуры ZnO и нанокомпозитов ZnO/Ag была применена трехэлектродная электрохимическая ячейка, состоящая из изготовленного фотоанода, эталонного электрода Ag/AgCl, платинового катода и водного раствора содержащего 0.1 M KCl в качестве электролита. Для сравнения плотности фототока структур ZnO и нанокомпозитов ZnO/Ag использовалась 60 Вт ксеноновая лампа. На рисунке 3.56 а показан график зависимости плотности фототока от времени и освещенности на основе ZnO NSs. Красная кривая представляет плотность тока, измеренную при освещении обнаженных структур ZnO NSs.

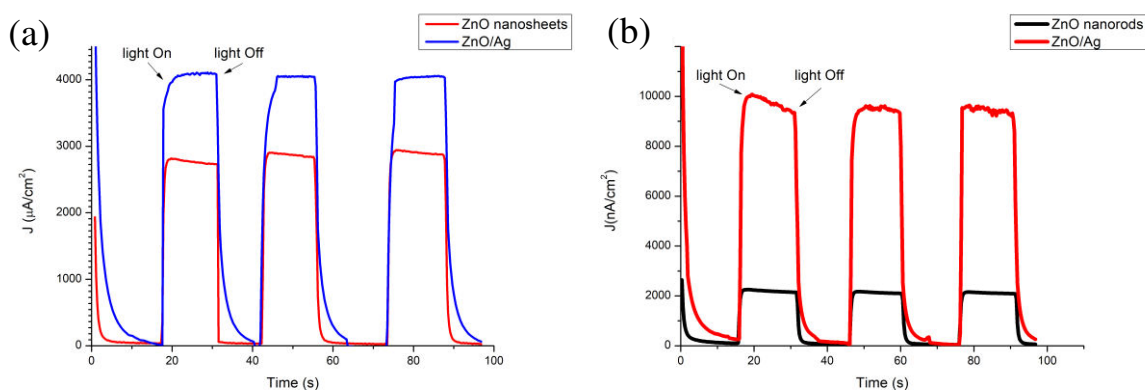


Рисунок 3.56 – Кривые JT (a) ZnO NSs (красный), ZnO NSs/Ag композитные (синий), b) ZnO NRs (черный) и ZnO NRs/Ag композитные (красные) фотоэлектроды, измеренные при отсутствии напряжения смещения

Синяя линия представляет собой кривую J-T, полученную после освещения композитов ZnO/Ag. Наблюдается увеличение фоточувствительности образца после интеграции плазмонных частиц серебра на поверхности оксида цинка в 1,4 раза. В случае 1D наноструктур ZnO, которые показали сопоставимые плотности тока с нанопластинами ZnO (в чистом виде), наблюдалось увеличение плотности тока после декорации наночастицами серебра в 5 раз (рисунок 3.56 б). Разница в значениях плотности тока, проходящего через электроды, выполненные на основе 1D и 2D структур двух PEC ячеек, обусловлена разной площадью поверхности и различными свойствами рассеяния света. Другим возможным объяснением является то, что массивы нанопластин имеют размер объектов, близких к длине волны света падающего излучения, и может способствовать более сильному рассеянию света, увеличивая тем самым плотность тока [156]. С другой стороны, нанопластинки с полярными гранями имеют более отрицательный плоский потенциал, в сравнении с наностержнями, полярные и неполярные грани

генерирует различные поверхностные состояния и атомные состояния, влияющие на скорости реакции с молекулами электролита [139].

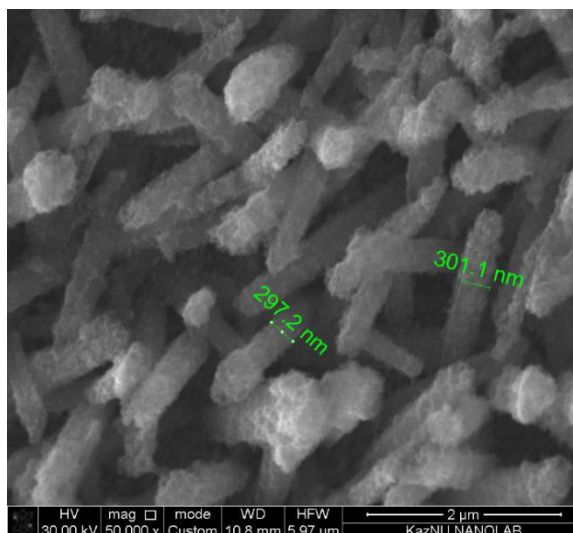
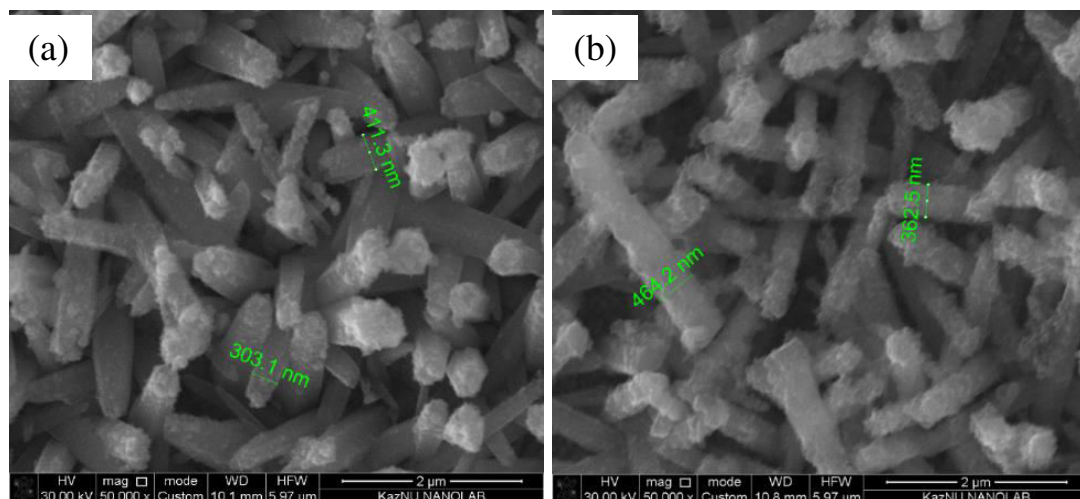


Рисунок 3.57 – Микрографическое изображение морфологии поверхности композита 1D ZnO/Ag/CdS, сформированного при наложении 10 слоев CdS методом послойной абсорпции

Морфология поверхностей образцов полученных декорацией одномерных наномассивов оксида цинка частицами серебра и сульфида кадмия изображена на рисунках 3.57 и 3.58. Для нанесения нанослоев сульфида кадмия была выбрана техника послойного осаждения, ввиду более эффективных PEC показателей при использовании выбранного метода декорирования 2D и 1D ZnO. На рисунке 3.57 приведен снимок, отображающий морфологию поверхности 1D ZnO/Ag/CdS при проведении 10 циклов послойной сборки LbL. Осаждение частиц серебра и десяти слоев сульфида кадмия привело к формированию декорационного покрытия стержней оксида цинка в core-shell манере. При этом визуальное обнаружение гексагональной формы стержней не исчезает. Исходя из этого можно предположить о сравнительно тонком обертывающем слое, состоящем из частичек, размер которых лежит в пределах десятков нанометров. Видно, что основные скопления частиц сконцентрированы на вершинах стержней ZnO, это может быть объяснено большим скоплением плазмонных частиц на полярной плоскости наностержней. Средний размер диаметра получаемых 1D композитов лежит в пределах 297,2 нм, в то время как размер диаметра крупненных стержней превышает 300 нм. Увеличение количества циклов нанесения узкозонного полупроводника CdS до 20 приводит к формированию более толстой пленки, из-за чего визуальное восприятие гексагональности 1D структур не наблюдается 3.58 а. Средний размер диаметра получаемых 1D композитов лежит в пределах 303.1 нм, а размер диаметра укрупненных объектов достигает 411,3 нм.



3.58 – Микрографические СЭМ снимки морфологии поверхности композитного материала а) 1D ZnO NR/Ag/CdS 20 слоев; б) ZnO/Ag/CdS 30 слоев

При проведение 30-ти циклов послойного осаждения средний размер 1D структур нанокompозита ZnO/Ag/CdS достигал 400 нм [155].

При проведении десяти циклов послойной сборки покрытий CdS на массив нанотрубок ZnO/Ag, образуется материал, морфология поверхности которого приведена на рисунке 3.59 а. СЭМ-изображение сенсibilизированных ZnO NTs представлено на рисунке, показывает, что как внутри, так и снаружи каждая трубчатая структура равномерно покрывается частицами серебра и узкозонным полупроводником, аналогично покрытию, формирующемуся при осаждении сульфида кадмия на ZnO NRs. Отчетливо видно, что массив образца состоит из трубчатых структур, что может свидетельствовать о продолжении формы матричного ZnO осаждаемым материалом CdS. При увеличении количества циклов до 20 осаждаемый материал заметно заполняет пространства между нанотрубками ZnO, что влечет уплотнение пленки (рисунок 3.59 б,с).

Расширение спектральной чувствительности фотоанода на основе ZnO NTs, после проведения декорирования массива наночастицами CdS подтверждается спектром оптического поглощения представленного на рисунке 3.60. Спектр оптической абсорбции гетероструктурного полупроводника ZnO NTs/CdS<sub>20</sub> слоев имеет два характерных порога поглощения. Первый порог поглощения, лежащий в УФ области (370 нм), имеет непосредственное отношение к оксиду цинка, тогда как второй порог, лежащий в видимой области (470-490 нм) является проявлением оптических свойств сульфида кадмия.

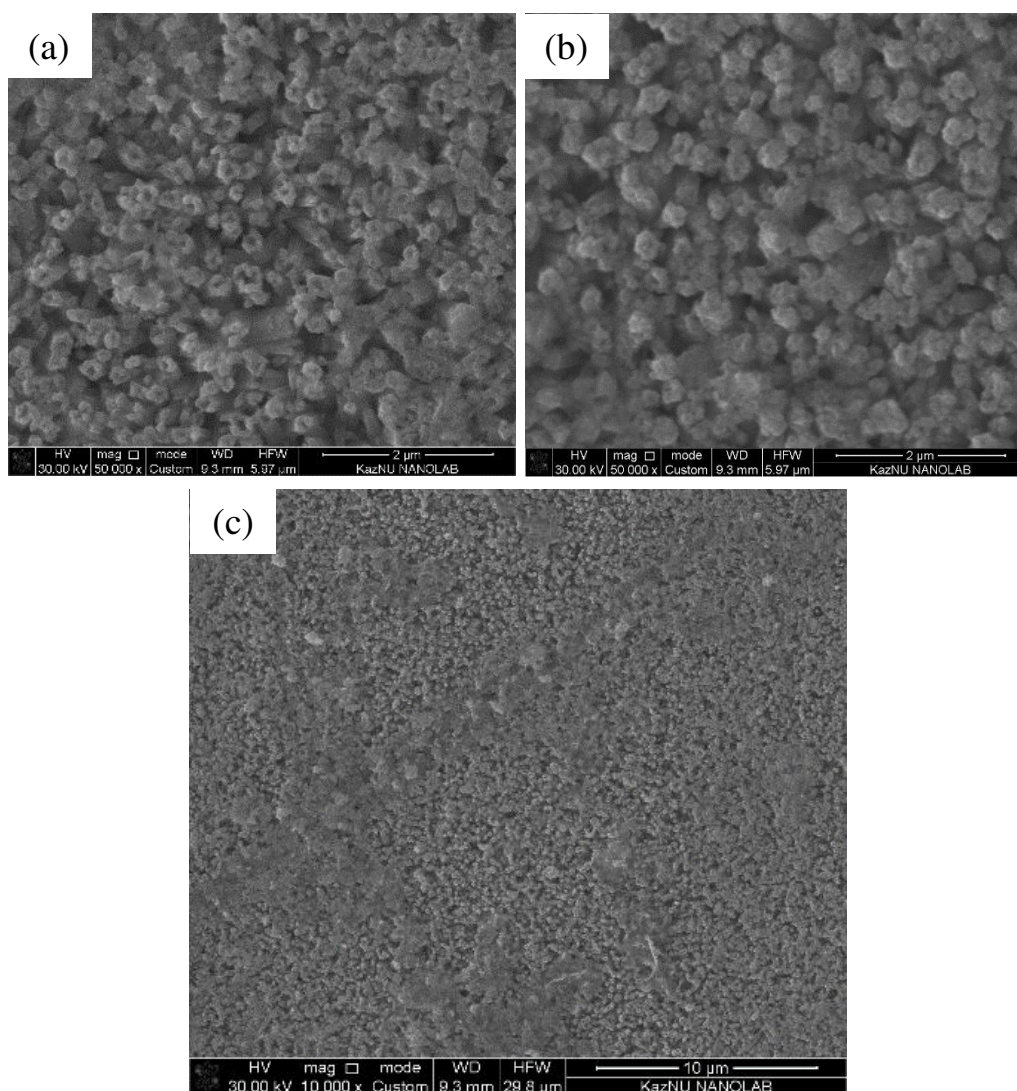


Рисунок 3.59 – Микрографические СЭМ снимки композитных материалов 1D ZnO/Ag/CdS 10 слоев (a), 1D ZnO/Ag/CdS 20 слоев (b и c)

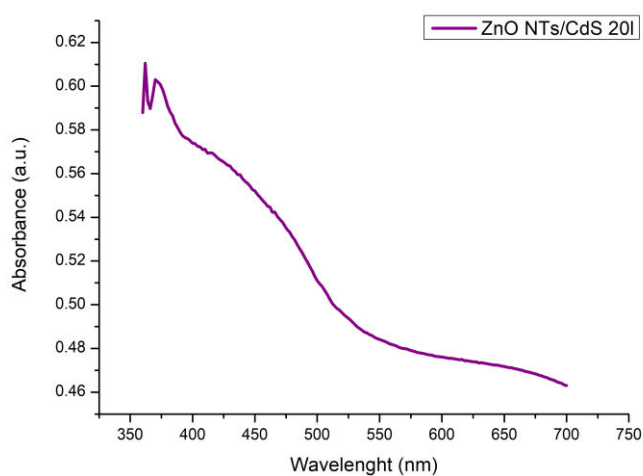


Рисунок 3.60 – Спектр оптического поглощения композитным материалом ZnO NTs/CdS полученного при 20 циклах послойной сборки

Схематическое изображение представленное на рисунке 3.61 показывает транспорт фотоиндуцированных электронов и положительных зарядов в материале фотоанода ZnO/CdS и ZnO/Ag/CdS. Очевидно, что при использовании наночастиц серебра осажденных между прямозонными полупроводниками n-типа протекает более благополучный транспорт носителей зарядов. В то же время подобная архитектура более стабильна в условиях фотовозбужденных переходов и окисления молекулы воды ввиду того, что фотоиндуцированные экситоны быстро разрываются с переносом заряда на границы раздела фаз, что снижает уровень самовосстановления молекул фотоактивного материала. Поглощение видимой фракции света узкозонным полупроводником CdS вызывает его возбуждение с генерацией фотоиндуцированных носителей заряда. Фотогенерированные электроны могут быть быстро извлечены и эффективно переданы через выравнивание полосы II типа и преобладающую архитектуру упорядоченных массивов нанотрубок, что дополнительно приведет к восстановлению воды для производства  $H_2$ . Фотоиндуцированные дырки собираясь в валентной зоне CdS способствуют проведению окислительной реакции воды. Между тем, плазмонные наночастицы Ag могут генерировать дополнительное количество так называемых горячих электронов, а затем впрыскивать их в зону проводимости соседнего CdS, что позволяет увеличить плотность носителей и ускоряет перенос фотоиндуцированных электронов из CdS в ZnO. Таким образом, наблюдается синергический эффект в фотоаноде ZnO/Ag/CdS, что обеспечивало эффективную транспортировку и использование фотоиндуцированных электронов, что приводило к значительному улучшению характеристик PEC процессов.

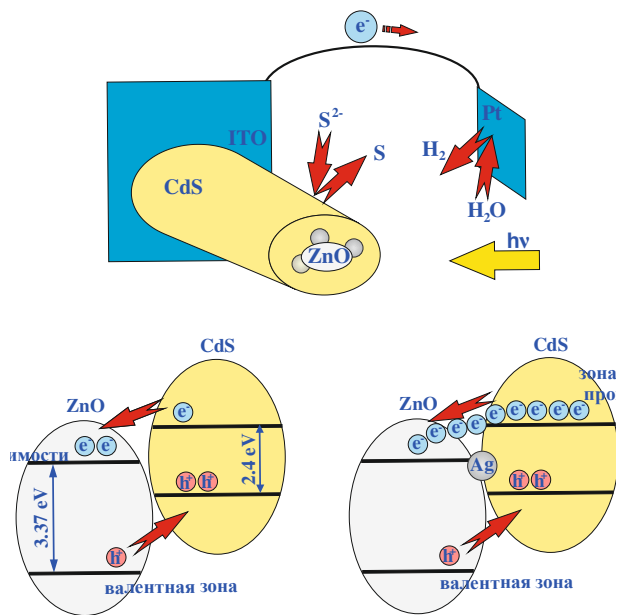


Рисунок 3.61 – Схематическое изображение транспорта носителей зарядов в композитах ZnO/CdS, ZnO/Ag/CdS при фотоиндуцированной электрохимической реакции

Плотность фотоиндуцированного тока проходящего через ячейку, выполненную из ZnO NTs/Ag/CdS<sub>10</sub> слоев достигает 50-60 мкА/см<sup>2</sup>, что в два раза превышает значения плотности тока при использовании ZnO NTs/Ag/CdS<sub>30</sub> слоев (рисунок 3.62).

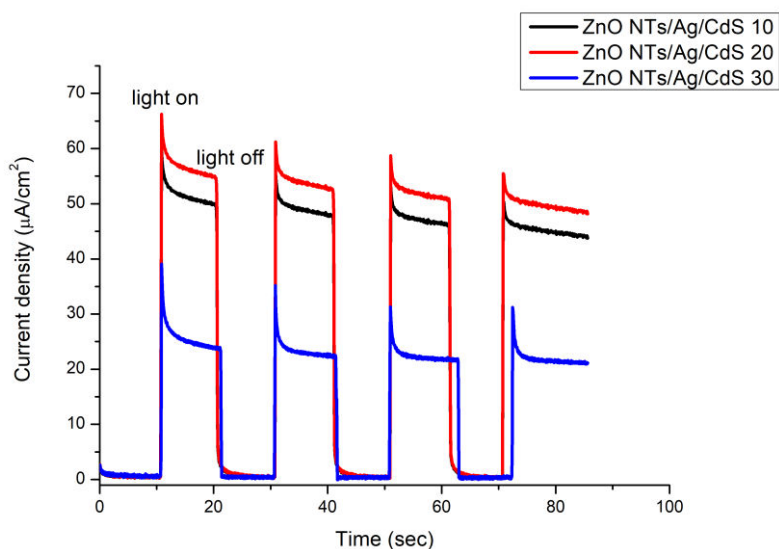


Рисунок 3.62 – Амперохромическая диаграмма, полученная при измерении электрохимических свойств композитного материала ZnO NTs/Ag/CdS

Количество выделившегося водорода при 200 минутном облучении трех компонентного нанкомпозита на основе ZnO трубчатых форм равно 2 мкл, что в 1.8 раз больше выделившегося водорода при использовании фотоанода на основе ZnO NRs (рисунок 3.63).

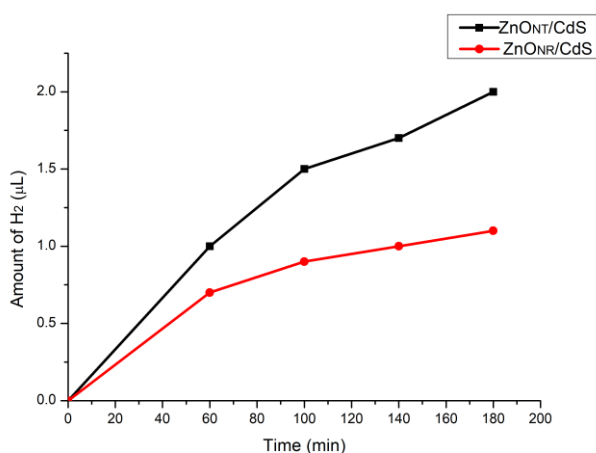


Рисунок 3.63 – Фотокаталитическое выделение водорода при разложении воды ячейкой на основе 1D ZnO/Ag/CdS 10 слоев

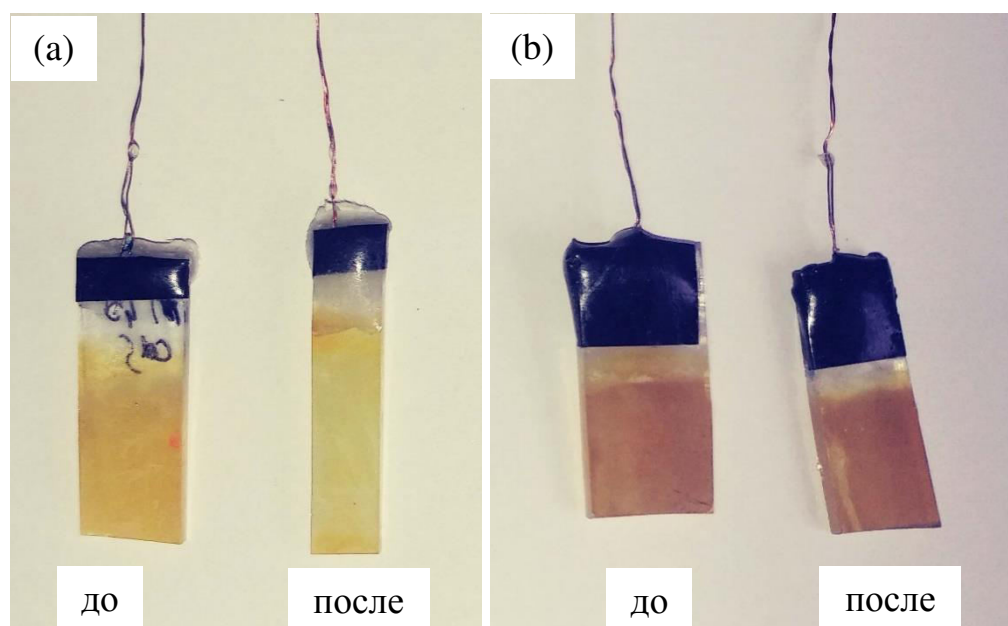


Рисунок 3.64 – Фотографическое изображение изготовленных анодов до и после проведения PEC реакции: а)  $\text{ZnO/CdS}$ , б)  $\text{ZnO/Ag/CdS}$

Несмотря на то, что фотоиндуцированная генерация водорода при использовании двухкомпонентного фотоанода  $\text{ZnO/CdS}$  протекает в два раза быстрее в сравнении с трехкомпонентным фотоанодом  $\text{ZnO/Ag/CdS}$ , использование последнего имеет преимущество в фотодеградационной стойкости (рисунок 3.64). Как видно из фотоанода  $\text{ZnO/Ag/CdS}$  не претерпел визуальных изменений (рисунок 3.64 б). В то время как, после проведения 200 минутной PEC реакции фотоанод на основе  $\text{ZnO/CdS}$  приобрел бледный окрас (рисунок 3.64 а).

#### **Выводы по разделу:**

Трехшаговым синтезом сформированы композитные фотокаталитические материалы  $\text{ZnO/Ag/CdS}$ , исследована их морфология и оптические. Определены технологические режимы получения оптимальных геометрических размеров слоёв  $\text{CdS}$  на 1D и 2D структурах  $\text{ZnO}$  при использовании электрохимического осаждения и методики spin-coating и LbL. Показано, что при формировании нанокompозитов  $\text{ZnO/Ag/CdS}$  снижается фотокоррозионное разрушение активных слоев фотоанода при разложении воды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведено исследование низкоразмерных пленок оксида цинка, а также двух- и трехкомпонентных нанокомпозитных материалов  $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO/CdS}$ ,  $\text{ZnO/Ag/CdS}$ . Разработаны простые и эффективные методы изготовления высококачественных массивов наноструктур  $\text{ZnO}$  путем электроосаждения. Изучено влияние декорационных покрытий на величину плотности фототока и фотокоррозионную стойкость фотоанодного материала. Результаты работы демонстрируют о положительных свойствах выбранных материалов и композитов для фотоэлектрохимического выделения водорода, а также для использования в различных оптико-электронных приложениях, таких как оптические переключатели, солнечные элементы и оптические волокна.

По результатам проведенных исследований сделаны следующие общие выводы:

1. Определены оптимальные условия электрохимического осаждения наноразмерных стержней, пластинок и трубок на токопроводящее стекло. Показано, что электрохимическое формирование массивов упорядоченных микро- и наностержней и пластин  $\text{ZnO}$  с высококристаллической структурой и с контролируемой морфологией протекает без участия каталитических и затравочных слоёв. Получены спектральные характеристики (спектры поглощения и спектры фотолюминесценции) 1D и 2D структур  $\text{ZnO}$ . Спектры фотолюминесценции показывают, что количество дефектов превалирует на 2D структурах  $\text{ZnO}$ . Установлено влияние геометрических пропорций пленок  $\text{ZnO}$  на фототок фотоэлектрохимической ячейки.

2. Иерархически осаждены слои узкозонного полупроводникового  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на массивы наноструктур  $\text{ZnO}$ . Исследована зависимость поперечных размеров слоя оксида железа на электрохимические показатели образцов. Установлено, что наименьшая плотность нанообъектов образуется при осаждении наночастиц оксида железа на 1D  $\text{ZnO}$ .

3. Исследована морфология образцов, полученных при осаждении наночастиц серебра на массивы 1D и 2D  $\text{ZnO}$  и показана строгая зависимость распределения плазмонных наночастиц на матричных структурах. Обнаружено, что покрытие массивов  $\text{ZnO}$  наночастицами  $\text{Ag}$  со средним размером 20 нм приводит к сдвигу спектра оптического поглощения в красную область и появлению порога поглощения в пределах 550 нм. Такое уширение спектральной чувствительности подтверждается увеличением интенсивности оклика материала на свет.

4. Установлено, что при осаждении наночастиц сульфида кадмия на широкозонный  $\text{ZnO}$  происходит рост эффективности фотоиндуцированного разложения воды. При этом наилучшие результаты получены при облучении нанокомпозитов  $\text{ZnO/CdS}$ , сформированных методом послойной сборки LbL при нанесении 10 слоев. Достигнуто улучшение фотокоррозионной стойкости полученных композитов при внедрении наночастиц серебра между слоями  $\text{CdS}$  и  $\text{ZnO}$ .

В заключение автор выражает благодарность семье за их любовь, поддержку и понимание.

Особую благодарность автор выражает научному учителю и вдохновителю директору и основателю Института Полимерных Материалов и Технологий, профессору, лауреату государственной премии Республики Казахстан, доктору химических наук Кудайбергенову Саркыту Елекеновичу, а также доктору физико-математических наук Абдуллину Хабибулле Абдуллаевичу без консультационной помощи которого эта работа не была бы выполнена.

Отдельная признательность автором выражается профессору TexasTech University доктору Нураджи Нуршату за предоставленную возможность работы в возглавляемой им лаборатории и многогранные консультации, а также доктору химических наук Исакову Ринату Маратовичу, под руководством которого выполнялась данная работа.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Gratzel M. Photoelectrochemical cells // *Nature*. – 2001. – Т. 414, № 6861. – С. 338-344.
2. Sathre R., Scown C. D., Morrow W. R., Stevens J. C., Sharp I. D., Ager J. W., Walczak K., Houle F. A., Greenblatt J. B. Life-cycle net energy assessment of large-scale hydrogen production via photoelectrochemical water splitting // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – Т. 7, № 10. – С. 3264-3278.
3. Prevot M. S., Sivula K. Photoelectrochemical Tandem Cells for Solar Water Splitting // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Т. 117, № 35. – С. 17879-17893.
4. Liao C. H., Huang C. W., Wu J. C. S. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting // *Catalysts*. – 2012. – Т. 2, № 4. – С. 490-516.
5. Wang G. M., Ling Y. C., Wang H. Y., Lu X. H., Li Y. Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting // *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*. – 2014. – Т. 19. – С. 35-51.
6. Li Y., Zhang J. Z. Hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting based on nanomaterials // *Laser & Photonics Reviews*. – 2010. – Т. 4, № 4. – С. 517-528.
7. Zhou M., Lou X. W., Xie Y. Two-dimensional nanosheets for photoelectrochemical water splitting: Possibilities and opportunities // *Nano Today*. – 2013. – Т. 8, № 6. – С. 598-618.
8. Bard A. J. Photoelectrochemistry // *Science*. – 1980. – Т. 207, № 4427. – С. 139-144.
9. Currao A. Photoelectrochemical water splitting // *Chimia*. – 2007. – Т. 61, № 12. – С. 815-819.
10. Ahmad H., Kamarudin S. K., Minggu L. J., Kassim M. Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Т. 43. – С. 599-610.
11. Lin Y. J., Yuan G. B., Liu R., Zhou S., Sheehan S. W., Wang D. W. Semiconductor nanostructure-based photoelectrochemical water splitting: A brief review // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – Т. 507, № 4-6. – С. 209-215.
12. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – Т. 38, № 1. – С. 253-278.
13. Chen H. M., Chen C. K., Liu R. S., Zhang L., Zhang J. J., Wilkinson D. P. Nano-architecture and material designs for water splitting photoelectrodes // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Т. 41, № 17. – С. 5654-5671.
14. Osterloh F. E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Т. 42, № 6. – С. 2294-2320.
15. Walter M. G., Warren E. L., McKone J. R., Boettcher S. W., Mi Q. X., Santori E. A., Lewis N. S. Solar Water Splitting Cells (vol 110, pg 6446, 2010) // *Chemical Reviews*. – 2011. – Т. 111, № 9. – С. 5815-5815.

16. Maeda K. Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts // *Acs Catalysis*. – 2013. – T. 3, № 7. – C. 1486-1503.
17. Ni M., Leung M. K. H., Leung D. Y. C., Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. – 2007. – T. 11, № 3. – C. 401-425.
18. Linsebigler A. L., Lu G. Q., Yates J. T. Photocatalysis on tio<sub>2</sub> surfaces - principles, mechanisms, and selected results // *Chemical Reviews*. – 1995. – T. 95, № 3. – C. 735-758.
19. Bard A. J., Memming R., Miller B. Terminology in semiconductor electrochemistry and photoelectrochemical energy-conversion - (recommendations 1991) // *Pure and Applied Chemistry*. – 1991. – T. 63, № 4. – C. 569-596.
20. Ran J. R., Zhang J., Yu J. G., Jaroniec M., Qiao S. Z. Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 22. – C. 7787-7812.
21. Maeda K., Domen K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – T. 1, № 18. – C. 2655-2661.
22. Liu Z. W., Hou W. B., Pavaskar P., Aykol M., Cronin S. B. Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination // *Nano Letters*. – 2011. – T. 11, № 3. – C. 1111-1116.
23. Fujishima A. Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis // *Book Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis / Editor Bulletin of the chemical society of Japan*, 1971. – C. 1148-1150.
24. Maeda K., Domen K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – T. 111, № 22. – C. 7851-7861.
25. Ismail A. A., Bahnemann D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – T. 128. – C. 85-101.
26. Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments // *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*. – 2011. – T. 12, № 4. – C. 237-268.
27. Wolcott A., Smith W. A., Kuykendall T. R., Zhao Y. P., Zhang J. Z. Photoelectrochemical Study of Nanostructured ZnO Thin Films for Hydrogen Generation from Water Splitting // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – T. 19, № 12. – C. 1849-1856.
28. Joya K. S., Joya Y. F., Ocakoglu K., van de Krol R. Water-Splitting Catalysis and Solar Fuel Devices: Artificial Leaves on the Move // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2013. – T. 52, № 40. – C. 10426-10437.
29. Kudo A. Photocatalyst materials for water splitting // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2003. – T. 7, № 1. – C. 31-38.
30. Takanabe K., Domen K. Preparation of Inorganic Photocatalytic Materials for Overall Water Splitting // *Chemcatchem*. – 2012. – T. 4, № 10. – C. 1485-1497.

31. Yerga R. M. N., Galvan M. C. A., del Valle F., de la Mano J. A. V., Fierro J. L. G. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation // *Chemosuschem.* – 2009. – T. 2, № 6. – C. 471-485.
32. Iwase A., Kudo A. Photoelectrochemical water splitting using visible-light-responsive BiVO<sub>4</sub> fine particles prepared in an aqueous acetic acid solution // *Journal of Materials Chemistry.* – 2010. – T. 20, № 35. – C. 7536-7542.
33. Herrmann J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants // *Catalysis Today.* – 1999. – T. 53, № 1. – C. 115-129.
34. Aroutiounian V. M., Arakelyan V. M., Shahnazaryan G. E. Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting // *Solar Energy.* – 2005. – T. 78, № 5. – C. 581-592.
35. Maeda K., Domen K. Oxynitride materials for solar water splitting // *Mrs Bulletin.* – 2011. – T. 36, № 1. – C. 25-31.
36. Das C., Roy P., Yang M., Jha H., Schmuki P. Nb doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for enhanced photoelectrochemical water-splitting // *Nanoscale.* – 2011. – T. 3, № 8. – C. 3094-3096.
37. Jitputti J., Pavasupree S., Suzuki Y., Yoshikawa S. Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2007. – T. 180, № 5. – C. 1743-1749.
38. Li L., Duan L. L., Xu Y. H., Gorlov M., Hagfeldt A., Sun L. C. A photoelectrochemical device for visible light driven water splitting by a molecular ruthenium catalyst assembled on dye-sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub> // *Chemical Communications.* – 2010. – T. 46, № 39. – C. 7307-7309.
39. Paracchino A., Mathews N., Hisatomi T., Stefik M., Tilley S. D., Gratzel M. Ultrathin films on copper(I) oxide water splitting photocathodes: a study on performance and stability // *Energy & Environmental Science.* – 2012. – T. 5, № 9. – C. 8673-8681.
40. Galinska A., Walendziewski J. Photocatalytic water splitting over Pt-TiO<sub>2</sub> in the presence of sacrificial reagents // *Energy & Fuels.* – 2005. – T. 19, № 3. – C. 1143-1147.
41. Shankar K., Basham J. I., Allam N. K., Varghese O. K., Mor G. K., Feng X. J., Paulose M., Seabold J. A., Choi K. S., Grimes C. A. Recent Advances in the Use of TiO<sub>2</sub> Nanotube and Nanowire Arrays for Oxidative Photoelectrochemistry // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. – T. 113, № 16. – C. 6327-6359.
42. Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // *Reports on Progress in Physics.* – 2009. – T. 72, № 12.
43. Sharma V., Shukla R. K., Saxena N., Parmar D., Das M., Dhawan A. DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells // *Toxicology Letters.* – 2009. – T. 185, № 3. – C. 211-218.
44. Gupta T. K. Application of zinc-oxide varistors // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1990. – T. 73, № 7. – C. 1817-1840.

45. Nanto H., Minami T., Takata S. Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high-sensitivity and excellent selectivity // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – T. 60, № 2. – C. 482-484.
46. Becheri A., Durr M., Lo Nostro P., Baglioni P. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2008. – T. 10, № 4. – C. 679-689.
47. Xie Y. P., He Y. P., Irwin P. L., Jin T., Shi X. M. Antibacterial Activity and Mechanism of Action of Zinc Oxide Nanoparticles against *Campylobacter jejuni* // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2011. – T. 77, № 7. – C. 2325-2331.
48. Shanmugam N. R., Muthukumar S., Prasad S. A review on ZnO-based electrical biosensors for cardiac biomarker detection // *Future Science Oa*. – 2017. – T. 3, № 4.
49. Pradhan D., Leung K. T. Vertical growth of two-dimensional zinc oxide nanostructures on ITO-coated glass: Effects of deposition temperature and deposition time // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – T. 112, № 5. – C. 1357-1364.
50. Lin Y. G., Hsu Y. K., Chen Y. C., Chen L. C., Chen S. Y., Chen K. H. Visible-light-driven photocatalytic carbon-doped porous ZnO nanoarchitectures for solar water-splitting // *Nanoscale*. – 2012. – T. 4, № 20. – C. 6515-6519.
51. Goux A., Pauporte T., Chivot J., Lincot D. Temperature effects on ZnO electrodeposition // *Electrochimica Acta*. – 2005. – T. 50, № 11. – C. 2239-2248.
52. Xu F., Lu Y. N., Xie Y., Liu Y. F. Controllable morphology evolution of electrodeposited ZnO nano/micro-scale structures in aqueous solution // *Materials & Design*. – 2009. – T. 30, № 5. – C. 1704-1711.
53. Pauporte T., Lincot D. Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II - Mechanistic aspects // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2001. – T. 517, № 1-2. – C. 54-62.
54. Leprince-Wang Y., Yacoubi-Ouslim A., Wang G. Y. Structure study of electrodeposited ZnO nanowires // *Microelectronics Journal*. – 2005. – T. 36, № 7. – C. 625-628.
55. Chettah H., Abdi D. Effect of the electrochemical technique on nanocrystalline ZnO electrodeposition, its structural, morphological and photoelectrochemical properties // *Thin Solid Films*. – 2013. – T. 537. – C. 119-123.
56. Xu L. F., Guo Y., Liao Q., Zhang J. P., Xu D. S. Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – T. 109, № 28. – C. 13519-13522.
57. Fahoume M., Maghfoul O., Aggour M., Hartiti B., Chraïbi F., Ennaoui A. Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2006. – T. 90, № 10. – C. 1437-1444.
58. Lupan O., Guerin V. M., Tiginyanu I. M., Ursaki V. V., Chow L., Heinrich H., Pauporte T. Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells // *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*. – 2010. – T. 211, № 1. – C. 65-73.
59. Zhang Z. H., Yuan Y., Liang L. H., Cheng Y. X., Shi G. Y., Jin L. T. Preparation and photoelectrocatalytic activity of ZnO nanorods embedded in highly ordered TiO<sub>2</sub>

- nanotube arrays electrode for azo dye degradation // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – T. 158, № 2-3. – C. 517-522.
60. Djuricic A. B., Chen X. Y., Leung Y. H., Ng A. M. C. ZnO nanostructures: growth, properties and applications // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – T. 22, № 14. – C. 6526-6535.
  61. Rehman S., Ullah R., Butt A. M., Gohar N. D. Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – T. 170, № 2-3. – C. 560-569.
  62. Sathish M., Viswanathan B., Viswanath R. P. Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2006. – T. 31, № 7. – C. 891-898.
  63. Henglein A. Photo-degradation and fluorescence of colloidal-cadmium sulfide in aqueous-solution // *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*. – 1982. – T. 86, № 4. – C. 301-305.
  64. Sadtler B., Demchenko D. O., Zheng H., Hughes S. M., Merkle M. G., Dahmen U., Wang L. W., Alivisatos A. P. Selective Facet Reactivity during Cation Exchange in Cadmium Sulfide Nanorods // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 14. – C. 5285-5293.
  65. Xu Y., Zhao W., Xu R., Shi Y., Zhang B. Synthesis of ultrathin CdS nanosheets as efficient visible-light-driven water splitting photocatalysts for hydrogen evolution // *Chemical Communications*. – 2013. – T. 49, № 84. – C. 9803-9805.
  66. Sweeney R. Y., Mao C. B., Gao X. X., Burt J. L., Belcher A. M., Georgiou G., Iverson B. L. Bacterial biosynthesis of cadmium sulfide nanocrystals // *Chemistry & Biology*. – 2004. – T. 11, № 11. – C. 1553-1559.
  67. Mews A., Eychmuller A., Giersig M., Schooss D., Weller H. Preparation, characterization, and photophysics of the quantum-dot quantum-well system CdS/HgS/CdS // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – T. 98, № 3. – C. 934-941.
  68. Yin Y., Jin Z., Hou F. Enhanced solar water-splitting efficiency using core/sheath heterostructure CdS/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays // *Nanotechnology*. – 2007. – T. 18, № 49.
  69. Li C. L., Yuan J. A., Han B. Y., Jiang L., Shangguan W. F. TiO<sub>2</sub> nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – T. 35, № 13. – C. 7073-7079.
  70. Shangguan W. F., Yoshida A. Photocatalytic hydrogen evolution from water on nanocomposites incorporating cadmium sulfide into the interlayer // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – T. 106, № 47. – C. 12227-12230.
  71. Xu J., Cao X. J. Characterization and mechanism of MoS<sub>2</sub>/CdS composite photocatalyst used for hydrogen production from water splitting under visible light // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – T. 260. – C. 642-648.
  72. Ding L., Zhou H., Lou S., Ding J., Zhang D., Zhu H. X., Fan T. X. Butterfly wing architecture assisted CdS/Au/TiO<sub>2</sub> Z-scheme type photocatalytic water splitting // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – T. 38, № 20. – C. 8244-8253.
  73. Matsumura M., Furukawa S., Saho Y., Tsubomura H. Cadmium-sulfide photocatalyzed hydrogen-production from aqueous-solutions of sulfite - effect of

- crystal-structure and preparation method of the catalyst // *Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – T. 89, № 8. – C. 1327-1329.
74. Xing C. J., Zhang Y. J., Yan W., Guo L. J. And structure-controlled solid solution of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  photocatalyst for hydrogen production by water splitting // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2006. – T. 31, № 14. – C. 2018-2024.
75. Riha S. C., Vermeer M. J. D., Pellin M. J., Hupp J. T., Martinson A. B. F. Hematite-based Photo-oxidation of Water Using Transparent Distributed Current Collectors // *Acs Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – T. 5, № 2. – C. 360-367.
76. Wu C. Z., Yin P., Zhu X., OuYang C. Z., Xie Y. Synthesis of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanorods: Diameter-size and shape effects on their applications in magnetism, lithium ion battery, and gas sensors // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – T. 110, № 36. – C. 17806-17812.
77. Glasscock J. A., Barnes P. R. F., Plumb I. C., Bendavid A., Martin P. J. Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition // *Thin Solid Films*. – 2008. – T. 516, № 8. – C. 1716-1724.
78. Hu Y. S., Kleiman-Shwarsstein A., Forman A. J., Hazen D., Park J. N., McFarland E. W. Pt-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  thin films active for photoelectrochemical water splitting // *Chemistry of Materials*. – 2008. – T. 20, № 12. – C. 3803-3805.
79. Bjorksten U., Moser J., Gratzel M. Photoelectrochemical studies on nanocrystalline hematite films // *Chemistry of Materials*. – 1994. – T. 6, № 6. – C. 858-863.
80. Cesar I., Sivula K., Kay A., Zboril R., Graetzel M. Influence of Feature Size, Film Thickness, and Silicon Doping on the Performance of Nanostructured Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – T. 113, № 2. – C. 772-782.
81. Lin Y. J., Yuan G. B., Sheehan S., Zhou S., Wang D. W. Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – T. 4, № 12. – C. 4862-4869.
82. Lindgren T., Wang H. L., Beermann N., Vayssieres L., Hagfeldt A., Lindquist S. E. Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2002. – T. 71, № 2. – C. 231-243.
83. Mayer M. T., Lin Y. J., Yuan G. B., Wang D. W. Forming Heterojunctions at the Nanoscale for Improved Photoelectrochemical Water Splitting by Semiconductor Materials: Case Studies on Hematite // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – T. 46, № 7. – C. 1558-1566.
84. Dotan H., Sivula K., Gratzel M., Rothschild A., Warren S. C. Probing the photoelectrochemical properties of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) electrodes using hydrogen peroxide as a hole scavenger // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – T. 4, № 3. – C. 958-964.
85. Beermann N., Vayssieres L., Lindquist S. E., Hagfeldt A. Photoelectrochemical studies of oriented nanorod thin films of hematite // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2000. – T. 147, № 7. – C. 2456-2461.

86. Ling Y. C., Wang G. M., Wheeler D. A., Zhang J. Z., Li Y. Sn-Doped Hematite Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting // *Nano Letters*. – 2011. – Т. 11, № 5. – С. 2119-2125.
87. Schrebler R., Bello K., Vera F., Cury P., Munoz E., del Rio R., Meier H. G., Cordova R., Dalchiele E. A. An electrochemical deposition route for obtaining alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 2006. – Т. 9, № 7. – С. C110-C113.
88. An C. H., Peng S. N., Sun Y. G. Facile Synthesis of Sunlight-Driven AgCl:Ag Plasmonic Nanophotocatalyst // *Advanced Materials*. – 2010. – Т. 22, № 23. – С. 2570-2574.
89. Maier S. A., Brongersma M. L., Kik P. G., Meltzer S., Requicha A. A. G., Atwater H. A. Plasmonics - A route to nanoscale optical devices // *Advanced Materials*. – 2001. – Т. 13, № 19. – С. 1501-+.
90. Brolo A. G. Plasmonics for future biosensors // *Nature Photonics*. – 2012. – Т. 6, № 11. – С. 709-713.
91. Qi H., Alexson D., Glembocki O., Prokes S. M. Plasmonic coupling on dielectric nanowire core-metal sheath composites // *Nanotechnology*. – 2010. – Т. 21, № 8.
92. Xiang Q. J., Yu J. G., Cheng B., Ong H. C. Microwave-Hydrothermal Preparation and Visible-Light Photoactivity of Plasmonic Photocatalyst Ag-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Hollow Spheres // *Chemistry-an Asian Journal*. – 2010. – Т. 5, № 6. – С. 1466-1474.
93. Qi H., Alexson D., Glembocki O., Prokes S. M. The effect of size and size distribution on the oxidation kinetics and plasmonics of nanoscale Ag particles // *Nanotechnology*. – 2010. – Т. 21, № 21.
94. Han Z. Z., Ren L. L., Cui Z. H., Chen C. Q., Pan H. B., Chen J. Z. Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance // *Applied Catalysis B-Environmental*. – 2012. – Т. 126. – С. 298-305.
95. Beck F. J., Mokkapati S., Catchpole K. R. Plasmonic light-trapping for Si solar cells using self-assembled, Ag nanoparticles // *Progress in Photovoltaics*. – 2010. – Т. 18, № 7. – С. 500-504.
96. Zheng Y. H., Zheng L. R., Zhan Y. Y., Lin X. Y., Zheng Q., Wei K. M. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalysis // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Т. 46, № 17. – С. 6980-6986.
97. Lin D. D., Wu H., Zhang R., Pan W. Enhanced Photocatalysis of Electrospun Ag-ZnO Heterostructured Nanofibers // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Т. 21, № 15. – С. 3479-3484.
98. You J. B., Zhang X. W., Fan Y. M., Yin Z. G., Cai P. F., Chen N. F. Effects of the morphology of ZnO/Ag interface on the surface-plasmon-enhanced emission of ZnO films // *Journal of Physics D-Applied Physics*. – 2008. – Т. 41, № 20.
99. Mahanti M., Basak D. Highly enhanced UV emission due to surface plasmon resonance in Ag-ZnO nanorods // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – Т. 542. – С. 110-116.
100. Бакранов Н.Б., Гайсина Б.С., Кудайбергенов С.Е. Электролитический синтез низкоразмерных пластин ZnO // *Вестник Государственного Университета имени Шакарима города Семей*. – 2017. – Т. 1, № 2. – С. 134-137.

101. Hsu Y. K., Chen Y. C., Lin Y. G. Novel ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Shell Nanowires for Photoelectrochemical Water Splitting // *Acs Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – T. 7, № 25. – C. 14157-14162.
102. Tak Y., Hong S. J., Lee J. S., Yong K. Fabrication of ZnO/CdS core/shell nanowire arrays for efficient solar energy conversion // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – T. 19, № 33. – C. 5945-5951.
103. s. Kudaibergenov, G. Tatykhanova, N. Bakranov and R. Tursunova. Layer-by-Layer Thin Films and Coatings Containing Metal Nanoparticles in Catalysis // *Book Layer-by-Layer Thin Films and Coatings Containing Metal Nanoparticles in Catalysis / Thin Film Processes - Artifacts on Surface Phenomena and Technological Facets*. 2017, <http://dx.doi.org/10.5772/67215> ISSN 1812-7339.
104. Bian J. C., Yang F., Li Z., Zeng J. L., Zhang X. W., Chen Z. D., Tan J. Z. Y., Peng R. Q., He H. Y., Wang J. Mechanisms in photoluminescence enhancement of ZnO nanorod arrays by the localized surface plasmons of Ag nanoparticles // *Applied Surface Science*. – 2012. – T. 258, № 22. – C. 8548-8551.
105. Akhmanov S. A., Crishanin B. A., Lyakhov G. A., Ponomaryov Y. V. Coherent properties of x-ray sources and coherence effects in x-ray optics .2. Dynamical scattering of partially coherent x-ray-emission by crystals // *Vestnik Moskovskogo Universiteta Seriya 3 Fizika Astronomiya*. – 1980. – T. 21, № 6. – C. 38-44.
106. Machulin V. F., Datsenko L. I., Klad'ko V. P. Diagnostics of structure and composition of binary crystals from dynamical X-ray scattering in the region of anomalous dispersion // *Crystallography Reports*. – 2004. – T. 49. – C. S72-S79.
107. Olekhovich N. M., Karpei A. L. Dynamical effects of x-ray-scattering in laue geometry for si crystals with structure defects // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. – 1984. – T. 82, № 2. – C. 365-371.
108. Datsenko L. I., Gureev A. N., Starchik M. I. Dynamical scattering of x-rays in gallium-arsenide crystals containing dislocation loops // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. – 1975. – T. 32, № 2. – C. 549-556.
109. Dyshekov A. A. A nonstandard dynamical theory of x-ray scattering in crystals // *Journal of Surface Investigation-X-Ray Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2010. – T. 4, № 6. – C. 956-964.
110. El Belghiti H., Pauporte T., Lincot D. Mechanistic study of ZnO nanorod array electrodeposition // *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. – 2008. – T. 205, № 10. – C. 2360-2364.
111. Yoshida T., Komatsu D., Shimokawa N., Minoura H. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths // *Thin Solid Films*. – 2004. – T. 451. – C. 166-169.
112. Bai X., Yi L., Liu D. L., Nie E. Y., Sun C. L., Feng H. H., Xu J. J., Jin Y., Jiao Z. F., Sun X. S. Electrodeposition from ZnO nano-rods to nano-sheets with only zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence // *Applied Surface Science*. – 2011. – T. 257, № 24. – C. 10317-10321.

113. Qiu J. H., Guo M., Wang X. D. Electrodeposition of Hierarchical ZnO Nanorod-Nanosheet Structures and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells // *Acs Applied Materials & Interfaces*. – 2011. – Т. 3, № 7. – С. 2358-2367.
114. Peulon S., Lincot D. Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – Т. 145, № 3. – С. 864-874.
115. Skompska M., Zarebska K. Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates-a Review // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Т. 127. – С. 467-488.
116. Бакранов Н., Абдуллин Х., Кудабергенов С. Электрохимический Синтез Наноструктурированного ZnO и применение его в качестве фотоанода для фотоэлектрохимического расщепления воды // Тезисы Международных Сатпаевских Чтений «Научное Наследие Шахмардана Есенова». ISBN 978-601-323-034-4– 2017. – С.875-878.
117. Pauporte T., Lincot D. Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Т. 45, № 20. – С. 3345-3353.
118. Pauporte T., Bataille G., Joulaud L., Vermersch F. J. Well-Aligned ZnO Nanowire Arrays Prepared by Seed-Layer-Free Electrodeposition and Their Cassie-Wenzel Transition after Hydrophobization // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Т. 114, № 1. – С. 194-202.
119. Taleatu B. A., Fasasi A. Y., Di Santo G., Bernstorff S., Goldoni A., Fanetti M., Floreano L., Borghetti P., Casalis L., Sanavio B., Castellarin-Cudia C. Electrochemical deposition of zinc oxide nanostructures by using two electrodes // *Aip Advances*. – 2011. – Т. 1, № 3.
120. Khelladi M. R., Mentar L., Beniaiche A., Makhloufi L., Azizi A. A study on electrodeposited zinc oxide nanostructures // *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*. – 2013. – Т. 24, № 1. – С. 153-159.
121. Fang Y. L., Li Z. Y., Xu S., Han D. D., Lu D. Y. Optical properties and photocatalytic activities of spherical ZnO and flower-like ZnO structures synthesized by facile hydrothermal method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Т. 575. – С. 359-363.
122. Parkinson B. On the efficiency and stability of photoelectrochemical devices // *Accounts of Chemical Research*. – 1984. – Т. 17, № 12. – С. 431-437.
123. Fu H. B., Xu T. G., Zhu S. B., Zhu Y. F. Photocorrosion Inhibition and Enhancement of Photocatalytic Activity for ZnO via Hybridization with C-60 // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – Т. 42, № 21. – С. 8064-8069.
124. Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *Journal of Physics-Condensed Matter*. – 2004. – Т. 16, № 25. – С. R829-R858.
125. Gupta R. B., Kumar J., Madhwal D., Singh I., Kaur I., Bhardwaj L. M., Nagpal S., Bhatnagar P. K., Mathur P. C. Improvement in the luminous efficiency of MEH-PPV based light emitting diodes using zinc oxide nanorods grown by the

- electrochemical deposition technique on ITO substrates // *Physica Scripta*. – 2011. – T. 84, № 1.
126. Khajavi M. R., Blackwood D. J., Cabanero G., Tena-Zaera R. New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions // *Electrochimica Acta*. – 2012. – T. 69. – C. 181-189.
127. Hames Y., Alpaslan Z., Kosemen A., San S. E., Yerli Y. Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications // *Solar Energy*. – 2010. – T. 84, № 3. – C. 426-431.
128. Schwarz M., Richter T., Pearson R., Tamang A., Balster T., Knipp D., Wagner V. Controlled electrodeposition of ZnO nanostructures for enhanced light scattering properties // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2014. – T. 44, № 5. – C. 613-620.
129. Tena-Zaera R., Elias J., Wang G., Levy-Clement C. Role of chloride ions on electrochemical deposition of ZnO nanowire Arrays from O<sub>2</sub> reduction // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – T. 111, № 45. – C. 16706-16711.
130. Ozturk S., Kilinc N., Tasaltin N., Ozturk Z. Z. Fabrication of ZnO nanowires and nanorods // *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*. – 2012. – T. 44, № 6. – C. 1062-1065.
131. Sugunan A., Warad H. C., Boman M., Dutta J. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2006. – T. 39, № 1. – C. 49-56.
132. Hsu C. L., Chang S. J. Doped ZnO 1D Nanostructures: Synthesis, Properties, and Photodetector Application // *Small*. – 2014. – T. 10, № 22. – C. 4562-4585.
133. Yang J., Wang Y. Q., Kong J. H., Jia H. X., Wang Z. S. Synthesis of ZnO nanosheets via electrodeposition method and their optical properties, growth mechanism // *Optical Materials*. – 2015. – T. 46. – C. 179-185.
134. Liu S. W., Li C., Yu J. G., Xiang Q. J. Improved visible-light photocatalytic activity of porous carbon self-doped ZnO nanosheet-assembled flowers // *Crystengcomm*. – 2011. – T. 13, № 7. – C. 2533-2541.
135. She G. W., Zhang X. H., Shi W. S., Fan X., Chang J. C. Electrochemical/chemical synthesis of highly-oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – T. 9, № 12. – C. 2784-2788.
136. Wei R. B., Kuang P. Y., Cheng H., Chen Y. B., Long J. Y., Zhang M. Y., Liu Z. Q. Plasmon-Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting on Gold Nanoparticle Decorated ZnO/CdS Nanotube Arrays // *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – T. 5, № 5. – C. 4249-4257.
137. Wang D. H., Choi D. W., Li J., Yang Z. G., Nie Z. M., Kou R., Hu D. H., Wang C. M., Saraf L. V., Zhang J. G., Aksay I. A., Liu J. Self-Assembled TiO<sub>2</sub>-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion // *Acs Nano*. – 2009. – T. 3, № 4. – C. 907-914.
138. Han W. J., Ren L., Qi X., Liu Y. D., Wei X. L., Huang Z. Y., Zhong J. X. Synthesis of CdS/ZnO/graphene composite with high-efficiency photoelectrochemical activities under solar radiation // *Applied Surface Science*. – 2014. – T. 299. – C. 12-18.

139. Hsu Y. K., Lin Y. G., Chen Y. C. Polarity-dependent photoelectrochemical activity in ZnO nanostructures for solar water splitting // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – T. 13, № 12. – С. 1383-1386.
140. Bruno G., Giangregorio M. M., Malandrino G., Capezzuto P., Fragala I. L., Losurdo M. Is There a ZnO Face Stable to Atomic Hydrogen? // *Advanced Materials*. – 2009. – T. 21, № 17. – С. 1700-+.
141. Ilyassov B., Ibrayev N., Nuraje N. Hierarchically assembled nanostructures and their photovoltaic properties // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – T. 40. – С. 885-889.
142. Johnson J., Bakranov N., Moniruddin M., Iskakov R., Kudaibergenov S., Nuraje N. Spontaneous polarization field-enhanced charge separation for an iron oxide photo-catalyst // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – T. 41, № 24. – С. 15528-15532.
143. Бакранов Н.Б., Искаков Р.М., Нураджи Н. Дизайн фотоэлектрода на основе оксида цинка для фотокаталитического расщепления воды // *Вестник НЯЦ РК*. – 2017. – Т. 1, № 1. – С. 49-54.
144. Hubbard A. T. *Encyclopedia of surface and colloid science* // Book *Encyclopedia of surface and colloid science* / Editor. – New York: Marcel Dekker Inc, 2002.
145. Bakranov N. N. N., Iskakov R., Kudaibergenov S. Photoelectrochemical Hydrogen Production by ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites // *Abstracts of 8<sup>th</sup> International IUPAC Symposium «Macro-and Supramolecular Architectures and Materials» (MAM)*. – 2017. – P. 90
146. Geng J., Jia X. D., Zhu J. J. Sonochemical selective synthesis of ZnO/CdS core/shell nanostructures and their optical properties // *Crystengcomm*. – 2011. – T. 13, № 1. – С. 193-198.
147. N. Bakranov, S. Kudaibergenov, N. Ibraev. Photoelectrochemical Hydrogen Production by Decorated Metal Oxides // *The Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference – ANNIC*. – 2017. – T. 1, № 1. – С. P. 345.
148. Bakranov N., Zhabaikhonov. A, Kudaibergenov S. and Ibraev N. Decoration of wide bandgap semiconducting materials for enhancing photoelectrochemical efficiency of PEC systems // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 987.– 2018. – DOI:10.1088/1742-6596/987/1/012028
149. Kaur I., Pandya D. K., Chopra K. L. Growth-kinetics and polymorphism of chemically deposited cds films // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1980. – T. 127, № 4. – С. 943-948.
150. Nayak J., Sahu S. N., Kasuya J., Nozaki S. CdS-ZnO composite nanorods: Synthesis, characterization and application for photocatalytic degradation of 3,4-dihydroxy benzoic acid // *Applied Surface Science*. – 2008. – T. 254, № 22. – С. 7215-7218.
151. Zhang Y., Xie T. F., Jiang T. F., Wei X., Pang S., Wang X., Wang D. Surface photovoltage characterization of a ZnO nanowire array/CdS quantum dot

- heterogeneous film and its application for photovoltaic devices // Nanotechnology. – 2009. – T. 20, № 15.
152. Fermin D. J., Ponomarev E. A., Peter L. M. A kinetic study of CdS photocorrosion by intensity modulated photocurrent and photoelectrochemical impedance spectroscopy // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1999. – T. 473, № 1-2. – C. 192-203.
153. Ren C. L., Yang B. F., Wu M., Xu J. A., Fu Z. P., Lv Y., Guo T., Zhao Y. X., Zhu C. Q. Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – T. 182, № 1-3. – C. 123-129.
154. Abdullin K. A., Bakranov N. B., Ismailov D. V., Kalkozova J. K., Kumekov S. E., Podrezova L. V., Cicero G. Composite materials based on nanostructured zinc oxide // Semiconductors. – 2014. – T. 48, № 4. – C. 471-475.
155. Bakranov N., Aldabergenov M., Ibrayev N., Abdullin K., Kudaibergenov S. The Study of Photoelectrochemical Water Splitting by ZnO Nanostructures and ZnO/Ag Nanocomposites // 7th IEEE International Conference Nanomaterials - Application and Properties (NAP); Ieee M. E. S. U.: Proceedings of the international conference Nanomaterials-Applications and properties – Odessa, UKRAINE, 2017. –.
156. Moniruddin M., Ilyassov B., Seliverstova E., Shabdan Y., Bakranov N., Ibrayev N., Nuraje N. Bioinspired study of energy and electron transfer in photovoltaic system // Journal of Experimental Nanoscience. – 2017. – T. 12, № 1. – C. 285-296.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Список опубликованных журнальных статей

- 1 Md Moniruddin, Baurzhan Ilyassov, Evgeniya Seliverstova, Yerkin Shabdan, Nurlan Bakranov, Niyazbek Ibrayev & Nurxat Nuraje. Bioinspired study of energy and electron transfer in photovoltaic system // Journal of Experimental Nanoscience. 2017, Vol. 59, No. 5, pp. 1014-1026. DOI:[10.1134/S1063783417050195](https://doi.org/10.1134/S1063783417050195) (SCOPUS, Thomson Reuters. Импакт-фактор 2015 – 0,931).
- 2 Kh. A. Abdullin, N. B. Bakranov, D. V. Ismailov, J. K. Kalkozova, S. E. Kumekov, L. V. Podrezova, G. Cicero. Composite materials based on nanostructured zinc oxide // Semiconductors. 2014, Vol. 111, pp. 899-911 <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2017.07.050> (SCOPUS. Импакт-фактор 2015 – 0,82).
- 3 Sarkyt Kudaibergenov, Gulnur Tatykhanova, Nurlan Bakranov and Rosa Tursunova. Layer-by-Layer Thin Films and Coatings Containing Metal Nanoparticles in Catalysis // "Thin Film Processes - Artifacts on Surface Phenomena and Technological Facets". – 2017. – №.9(1) – С. 50 – 55.
- 4 Bakranov N.B., Kudaibergenov S.E. and Nuraje N. ZnO based photoelectrode for water splitting // Eurasian Physical Technical Journal, 2017, Vol.14, No.1(27).
- 5 Бакранов Н.Б., Гайсина Б.С., Кудайбергенов С.Е. Электролитический синтез низкоразмерных пластин ZnO // Вестник СГУ им. Шакарима. Серия физико-математическая. – 2017. – №6. – С.5-9.
- 6 Бакранов Н.Б., Искаков Р.М. и Нураджи Н. Дизайн фотоэлектрода на основе оксида цинка для фотокаталитического расщепления воды // Доклады НАН РК. Технические науки – 2016. – №5. – С.118-124.
- 7 Johnson J., Bakranov N., Moniruddin M., Iskakov R., Kudaibergenov S., Nuraje N. Spontaneous polarization field-enhanced charge separation for an iron oxide photo-catalyst // New Journal Of Chemistry, 2017, Vol.41, № 24 pp: 15528-15532.
- 8 N. Bakranov, A. Zhabaikhanov, S. Kudaibergenov and N. Ibraev. Decoration of wide bandgap semiconducting materials for enhancing photoelectrochemical efficiency of PEC systems // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 987, 2018, DOI:10.1088/1742-6596/987/1/012028.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Список докладов на международных конференциях, включая зарубежные

1. Bakranov N., Nuraje N., Iskakov R., Kudaibergenov S. Photoelectrochemical hydrogen production by ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites // 8th International IUPAC Symposium “Macro- and Supramolecular Architectures and Materials” (MAM Sochi, 2017). (SCOPUS)
2. Bakranov N., Aldabergenov M., Abdullin Kh., Ibrayev N., Kudaibergenov S. The Study of Photoelectrochemical Water Splitting by ZnO Nanostructures and ZnO/AgNanocomposites // Proceedings of the 2017 IEEE 7<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). 2017. ISBN: 978-1-5386-2810-2.
3. Mr. Nurlan Bakranov, Dr. Sarkyt Kudaibergenov, Prof. Niazbek Ibraev. Photoelectrochemical Hydrogen Production by Decorated Metal Oxides // The Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference – ANNIC2017. P. 345.
4. Н.Б. Бакранов, Х.А. Абдуллин, С.Е. Кудайбергенов. Электрохимический Синтез Наноструктурированного ZnO и применение его в качестве фотоанода для фотоэлектрохимического расщепления воды // Тезисы Международных Сатпаевских Чтений «Научное Наследие Шахмардана Есенова» С.875-878. ISBN 978-601.