

На правах рукописи



УЛЬЯНКИНА Анна Александровна

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

02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новочеркасск – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск

Научный руководитель: **Смирнова Нина Владимировна**
доктор химических наук, доцент

**Официальные
оппоненты:**

Золотухина Екатерина Викторовна
доктор химических наук,
главный научный сотрудник Центра компетенций
НТИ ФГБУН Институт проблем химической
физики РАН, г. Черноголовка

Алексеевко Анастасия Анатольевна
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник химического
факультета ФГАОУ ВО Южный федеральный
университет, г. Ростов-на-Дону

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Воронежский государственный
университет», г. Воронеж

Защита диссертации состоится «22 » декабря 2020 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «___» октября 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Шкирская С.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

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

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

Фото- и электрохимические свойства наноматериалов определяются их составом, дисперсностью, структурой, которые, в свою очередь, зависят от способа получения. Электрохимические подходы к синтезу таких материалов, когда формирование нанодисперсных полупроводниковых оксидных структур индуцировано прохождением через межфазную границу постоянного или переменного тока и не сопровождается использованием токсичных редокс систем и растворителей, в настоящее время рассматриваются как наиболее экологически безопасные. Установление закономерностей зачастую многостадийных процессов образования новых оксидных фаз в условиях нестационарного электролиза является актуальной научной задачей, решение которой будет способствовать расширению способов управления функциональными характеристиками материалов на стадии их синтеза.

Исследования по теме диссертационной работы соответствуют приоритетному направлению развития науки, технологий и техники РФ

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

Степень разработанности темы исследований

Переменный ток широко используется в электрохимии для изучения механизмов электродных процессов методом спектроскопии электрохимического импеданса; в гальванотехнике для электрохимической подготовки поверхности и улучшения качества покрытий; для интенсификации заряда аккумуляторов, растворения металлов и сплавов. В работах Кудрявцева Ю.Д., Килимника А.Б., Коробочкина В.В. и др. рассмотрены вопросы получения дисперсных оксидов металлов в условиях нестационарного электролиза при поляризации синусоидальным переменным током. Это существенно снижает энергозатраты по сравнению с процессом на постоянном токе, но требует применения высоких (40-50%) концентраций электролитов, высокой температуры на электролизёре и сопровождается образованием гидратированных аморфных оксидов с широким размерным распределением, требующих дополнительной термической постобработки. В ЮРГПУ(НПИ) с использованием нестационарных режимов электролиза получены электроактивные материалы для устройств накопления и преобразования энергии. В ряде экспериментальных и теоретических исследований представлены обширные сведения о корреляции между химическим составом, физико-химическими, оптическими и электрохимическими параметрами нанодисперсных оксидов переходных металлов для применения их в фотокатализе и в электрохимической энергетике, что было учтено и использовано в данной диссертационной работе.

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

Задачи исследования:

1. Исследовать электрохимическое поведение металлов (титана, цинка и меди) в электролитах различного состава в условиях нестационарного электролиза (импульсный и переменный импульсный ток) и установить

закономерности, определяющие скорость и механизм процесса синтеза высокодисперсных оксидов металлов;

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

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

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

Научная новизна работы

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

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

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

– Исследована кинетика, механизм и определены оптимальные условия процесса фотодегradации трудноокисляемых органических соединений, в частности красителей на высокодисперсных оксидах титана, цинка и меди и ципрофлоксацина на оксиде цинка, полученных в условиях нестационарного электролиза.

– Впервые исследован процесс фотокаталитического окисления 5-гидроксиметилфурфурола до 2,5-диформилфурана на синтезированном в условиях нестационарного электролиза TiO_2 , установлена его повышенная

селективность по сравнению с коммерческим аналогом, доказана возможность многократного использования без снижения каталитической активности.

Теоретическая значимость результатов работы

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

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

Практическая ценность работы

Способы получения оксидов металлов (ZnO и Cu_2O) в условиях нестационарного электролиза запатентованы.

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

Обоснованы перспективы использования полученных в условиях нестационарного электролиза материалов на основе оксидов меди в устройствах электрохимической энергетики в качестве материалов электродов суперконденсаторов и анодов метанольных топливных элементов, соответственно.

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

Методология и методы диссертационного исследования

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

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

Публикации и апробация результатов работы. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 16 печатных работах общим объемом 6,32 п.л. (вклад соискателя 4,566 п.л.), в том числе в 5 работах, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science; 2 патентах на изобретение РФ; 3 работах в периодических научных изданиях; 6 работах в материалах международных и всероссийских конференций.

Основные результаты работы были обсуждены на российских и международных конференциях, в том числе XXXV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2018); 5-й международной школе-конференции по катализу для молодых ученых "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level" (Москва, 2018), Международной конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар, 2017); Международном молодежном научном форуме ЛОМОНОСОВ-2015 (Москва, 2015); 2-й Международной конференции молодых ученых "Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения" (Московская область, 2017). Автор является лауреатом конкурса имени академика И.И. Воровича среди молодых ученых и специалистов Ростовской области на лучшую работу по фундаментальным и прикладным проблемам современной техники 2019 года.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Экспериментальные данные исследований процессов формирования высокодисперсных оксидов титана, цинка и меди в условиях нестационарного электролиза (импульсный и переменный импульсный ток) в различных электролитах.

2. Механизмы образования высокодисперсных оксидов титана, цинка и меди под действием переменного импульсного тока в хлоридсодержащих электролитах.

3. Корреляции «параметры нестационарного электролиза – состав/микроструктура – фото/электроактивность» высокодисперсных оксидов титана, цинка, меди.

4. Режимы нестационарного электролиза (параметры переменного импульсного тока и составы электролитов) электрохимического синтеза

высокоэффективных фотоактивных материалов на основе оксидов титана и цинка для процессов фотоокисления трудноокисляемых органических веществ (красителей и антибиотиков), и оксидов меди для устройств электрохимической энергетики (метанольные топливные элементы и суперконденсаторы).

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

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов базируется на использовании высокоточных современных химических и физико-химических методов исследования с использованием поверенного высокотехнологического оборудования и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности; согласованностью результатов экспериментальных исследований с результатами других исследователей, которые работают в данной области.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 173 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы из 238 наименований, 2 приложений, содержит 57 рисунков, 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы; оценены степень разработанности проблемы и ее достоверности; приведены методы, методология исследования и сведения о ее апробации.

Глава 1 посвящена подробному анализу литературных данных о современном состоянии и проблемах электрохимической энергетики и фотокаталитических систем очистки воды. Показано, что активное развитие этих направлений обусловлено большим разнообразием свойств фото- и электроактивных оксидов переходных металлов (Ti, Zn, Cu) в наноразмерном состоянии, дешевизной и экологической безопасностью, что открывает перспективы их широкого внедрения.

Рассмотрены особенности электрохимического поведения переходных металлов (Ti, Zn, Cu) в стационарных и нестационарных условиях. Проанализированы недостатки существующих способов синтеза, в том числе и электрохимических, высокодисперсных оксидов этих металлов.

Продemonстрирована, обуславливающая актуальность данной работы, проблема разработки эффективных экологически безопасных методов синтеза материалов с возможностью контроля их структуры и свойств. Проведен анализ литературных данных о влиянии физико-химических свойств материалов, в том числе состава, морфологии, состояния поверхности на их фото- и электрокаталитические свойства.

В Главе 2 представлены объекты и методы исследований. Для исследования электрохимического поведения металлов в нестационарных условиях электродами служили металлические (Ti, Zn, Cu) пластины (100мм×10мм×0,2мм). В качестве электролита использовали водные растворы неорганических солей (NaCl, KCl, LiCl, BaCl₂, Na₂SO₄, NaF) и щелочи (NaOH) в интервале концентраций 0,5 – 4 М. Использовался переменный импульсный ток промышленной частоты скважностью 30-40 %, зависящей от плотности тока. В исследовании применялись следующие электрохимические методы: потенциометрия, вольтамперометрия, хроноамперометрия, гальваностатическое заряд - разрядное циклирование. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке на потенциостате Р 30J (Элинс, Россия), потенциалы измерялись относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения (3,5 М Ag/AgCl).

Синтезированные материалы исследовали с использованием комплекса физико-химических методов: сканирующая (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР); темнопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов (STEM-NAADF), электронная дифракция на отдельных участках (ЭД), рентгенофазовый анализ (РФА); энергодисперсионная рентгеновская (ЭДС); инфракрасная (ИК), фотолюминесцентная (ФЛ) и рентгеновская фотоэлектронная (РФЭС) спектроскопии; рентгеновская спектроскопия поглощения в околокраевой области (XANES), спектроскопия диффузного отражения (СДО) и комбинационного рассеяния (СКР); метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (БЭТ); термогравиметрия-дифференциальная сканирующая калориметрия (ТГ-ДСК); метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Фотокаталитические свойства полученных материалов исследовали в реакциях фотодегradации трудноокисляемых органических соединений – красителей (метиленового синего, метилового оранжевого, родамина Б) и антибиотика (ципрофлоксацина) с концентрациями в интервале 5 – 15 мг/л. В качестве источника УФ излучения использовали лампу, оборудованную ртутными флуоресцентными трубками мощностью 8 Вт (Philips) с

максимальной длиной волны 365 нм и точечный источник излучения LC8 (Hamamatsu Photonics). В качестве источника видимого излучения использовали LED лампу (цветовая температура 3500 K). Интенсивность УФ и видимого света измеряли с помощью UV34 Lux Meter (PCE) и PCE-SPM1, соответственно. Изменение концентрации органических соединений определяли при максимуме их поглощения методами УФ-ВИД спектрофотометрии (спектрофотометр Varian Cary 100 Bio UV-VIS и Shimadzu UV 1800, микрокуветы кварцевые Hellma Suprasil 1400 мкл, 10 мм), а также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для исследования механизма фотокаталитической реакции использовали скавенджеры: 1,4-бензохинон, пероксид водорода (H_2O_2), этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА), изопропанол (ИПС), метанол, нитрат серебра ($AgNO_3$), карбонат натрия (Na_2CO_3), 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO). Определение степени минерализации ципрофлоксацина проводили с помощью анализатора общего органического углерода (Analytik Jena, Германия).

Глава 3 посвящена исследованию электрохимического поведения титана под действием импульсного тока и описанию физико-химических и фотокаталитических свойств продуктов его окисления.

Исследовано влияние катионного (Na^+ , K^+) и анионного (OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) состава электролита на окисление титана в условиях НЭ. Показано, что в растворах 1М Na_2SO_4 , 1 М NaF , 2М $NaOH$ титан не окисляется ни при каких соотношениях импульсов тока. При повышении концентрации $NaOH$ до 4 – 6 М титан окисляется под действием АИТ тока со скоростью 80 ± 1 мг/см² ч. Но активное окисление титана наблюдалось в растворах хлоридов щелочных металлов (2М $NaCl$, KCl , $LiCl$). С увеличением асимметрии тока на разрушающемся электроде скорость окисления титана увеличивалась и была максимальной при отсутствии на нем катодных импульсов (Рисунок 1).

На основании анализа состава и морфологии продуктов окисления титана, потенциалов, устанавливающихся в различные фазы синтеза, pH приэлектродного слоя, и литературных данных предложен механизм окисления титана в условиях НЭ в зависимости от характера используемого тока (скважность 30-40% в зависимости от плотности тока), учитывающий процессы:

- оксидной пассивации в анодный импульс;
- ряд последовательных и параллельных окислительных процессов, среди которых основные - это формирование $Ti_2O_{3гидр}$ и $TiO_{2гидр}$, сопровождающиеся снижением pH приэлектродной области, в паузы;

- частичного восстановления поверхностных оксидов, гидридной пассивации титана и выделения водорода, который способствует удалению продуктов с поверхности электрода и поддержанию pH, в катодный импульс.

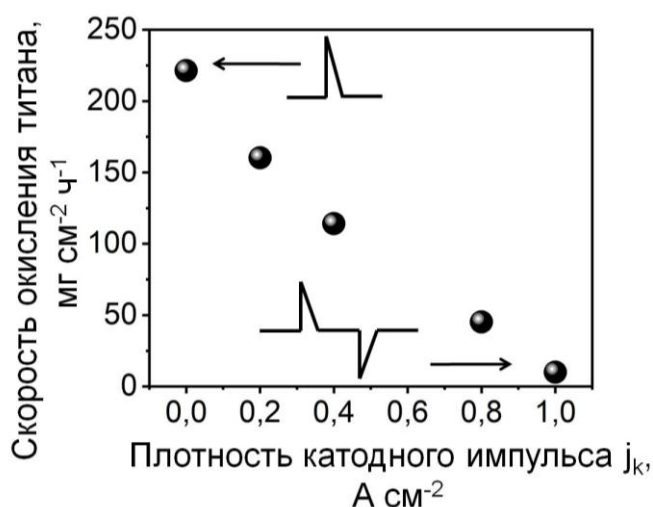


Рисунок 1 – Влияние асимметрии тока на скорость окисления титанового электрода в 2М NaCl при плотности анодного импульса j_a 1,0 A/cm^2

При наложении симметричного ПИТ (скважность 40 %), т.е. при длительных катодных импульсах, потенциал в паузе после импульса лежит в области гидридной пассивации титана, что свидетельствует о восстановлении пассивирующей оксидной пленки и предотвращает образование дисперсных продуктов.

По данным РФА продуктом окисления титана в растворе 2М NaCl при плотности тока $j_a:j_k$ 1,0:0,2 A/cm^2 является низкокristаллический диоксид титана (Рисунок 2б).

Однако после термической обработки при температуре 400°C в течение 3 часов происходит кристаллизация диоксида титана в форме анатаза. Дальнейшее увеличение температуры термообработки (500°C и 600°C) вызывает повышение степени кристалличности полученного анатаза без его фазового перехода в рутил. Средние размеры кристаллитов для образцов TiO_2 -400, TiO_2 -500, TiO_2 -600, рассчитанные по формуле Шеррера, хорошо согласуются с данными ПЭМ (Рисунок 2 а). С увеличением температуры отжига, размер частиц увеличивается, удельная площадь поверхности, определенная методом БЭТ, уменьшается (таблица 1). Данные РФЭС свидетельствуют о наличии в синтезированном образце дефектных состояний титана Ti^{3+} (Рисунок 2в), а также нерешеточных форм кислорода (Рисунок 2г), которые связаны с дефектами в структуре оксида. С увеличением температуры термообработки в атмосфере воздуха низкокristаллического диоксида титана происходит постепенное увеличение степени кристалличности материала и, вероятно, уменьшение его дефектности, что подтверждается результатами ФЛ спектроскопии. Использование асимметричного ПИТ (соотношении средних плотностей тока $j_a:j_k$ 1,0:0,2 A/cm^2) способствует увеличению кристалличности образующихся оксидов, по сравнению с полученным при воздействии анодного ИТ аморфным продуктом, и формированию дефектных состояний титана Ti^{3+} и кислородных вакансий V_O .

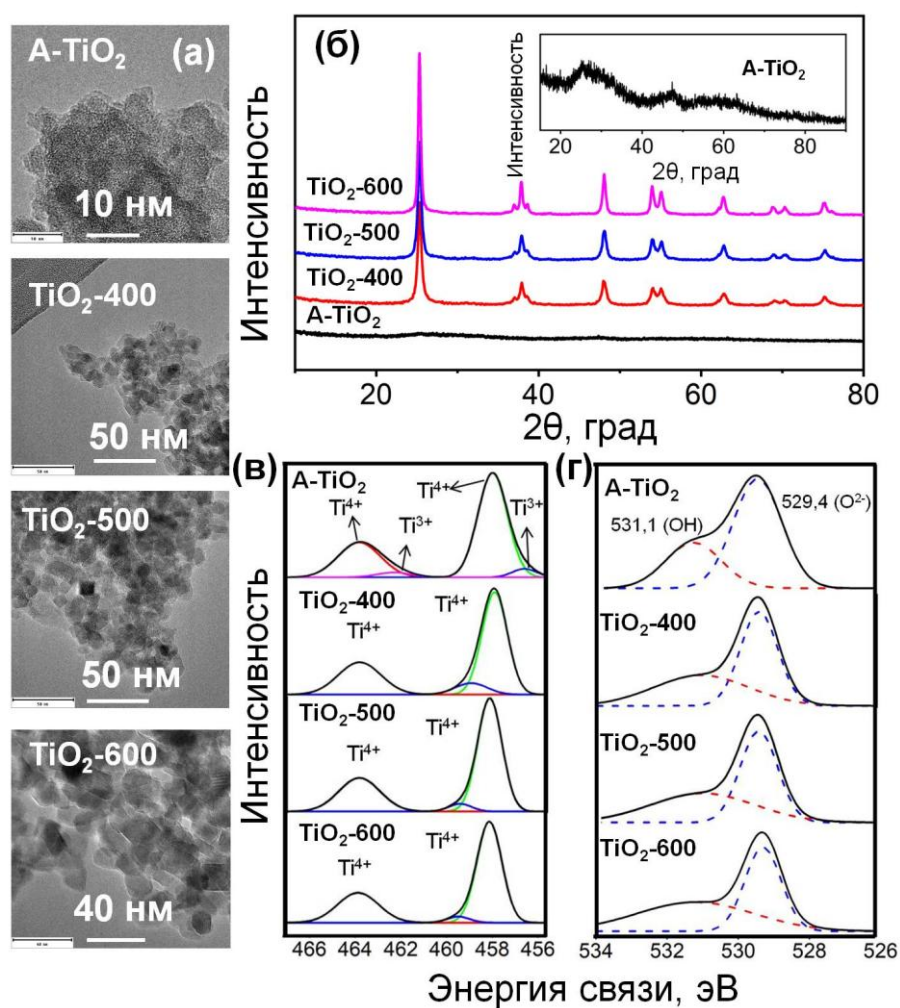


Рисунок 2 – ПЭМ изображения (а), дифрактограммы (б) и РФЭ спектры Ti 2p (в) и O 1s (г) синтезированного образца A-TiO₂ (2M NaCl $j_a:j_k$ 1,0:0,2 A/cm²) и термообработанного при различной температуре

Таблица 1 – Параметры свежеполученного A-TiO₂ (2 M NaCl, $j_a:j_k$ 1,0:0,2 A/cm²) и термообработанного при различных температурах

Образец	Средний размер кристаллитов (РФА)	Средний размер частиц (ПЭМ)	Удельная площадь поверхности, м ² /г (БЭТ)	Ширина запрещенной зоны E _g , эВ (СДО)	Константа скорости (·10 ⁻³ мин ⁻¹)	
					МС	РБ
A-TiO ₂	-	-	120,3	3,12	82,0	15,6
TiO ₂ -400	16,2	10,1	90,5	3,20	82,0	114,1
TiO ₂ -500	17,4	15,3	58,6	3,16	72,0	98,6
TiO ₂ -600	22,3	19,2	35,4	3,16	48,0	58,6

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

- в реакции фотодегradации метиленового синего (МС) образец А- TiO_2 - без дополнительной термообработки проявляет более высокую адсорбционную и фотокаталитическую активность по сравнению с термообработанными продуктами, что связано с природой электростатических взаимодействий между молекулами красителя и поверхностью фотокатализатора; в реакции фотодегradации родамина Б (РБ) максимальную фотоактивность имеет TiO_2 , термообработанный при температуре 400°C; с ростом температуры термообработки фотоактивность материалов снижается;
- в процессах окисления 5-гидроксиметилфурфурола до 2,5-диформилфурана TiO_2 , термообработанный при температуре 500°C, имеет активность и селективность (33%), существенно превышающую аналогичные параметры для коммерческого и описанных в литературе фотоактивных образцов TiO_2 ; доказана возможность его многократного использования без снижения каталитической активности.

Глава 4 посвящена исследованию электрохимического поведения цинка в условиях нестационарного электролиза и описанию физико-химических и фотокаталитических свойств продуктов его окисления.

Профиль изменения потенциала электродов во время синтеза свидетельствует о том, что в периоды анодных импульсов достигаются потенциалы $\geq 1,5$ В и протекает процесс окисления цинка с образованием гидроксида цинка. В катодные импульсы возможно частичное восстановление поверхностных (еще не успевших отделиться) оксидов/гидроксидов цинка, но основной процесс – выделение водорода, сопровождающийся повышением рН. В паузах после анодного и катодного импульсов потенциал электрода лежит в узкой области $-0,95 \div -0,85$ В вне зависимости от плотности тока, его асимметрии (за исключением симметричного тока) и даже от состава электролита. Высокие значения потенциалов в катодный импульс (до $-4,0$ В) безусловно связаны с высоким газонаполнением приэлектродной области электролита и, как следствие, высоким омическим сопротивлением. Таким образом, независимо от характера импульсного тока (плотность и асимметрия, за исключением симметричного) и состава электролита окисление цинка происходит в анодный импульс и паузы после импульсов с образованием гидроксида цинка и его последующей дегидратацией до ZnO .

Исследовано влияние катионного (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+}) и анионного (OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) состава электролита на окисление цинка в условиях НЭ. Показано, что в растворах хлоридов (NaCl , KCl , LiCl , BaCl_2) и Na_2SO_4 цинк окисляется только под действием асимметричного переменного и анодного импульсного тока. Скорость окисления цинка в этих растворах хлоридов при плотностях тока $j_a:j_k$ 2,4:1,2 A/cm^2 практически не зависит от типа электролита и его концентрации в интервале 0,5 – 4,0 М и достигает 700-740 $\text{мг}/\text{см}^2\cdot\text{ч}$. В 2М NaOH цинк не окисляется ни при каких соотношениях импульсов, а в присутствии F^- -ионов окисление цинка происходит лишь в первые минуты синтеза, затем электрод пассивируется.

С увеличением асимметрии импульсов и плотности тока скорость окисления цинка в хлоридных электролитах растет (рисунок 3).

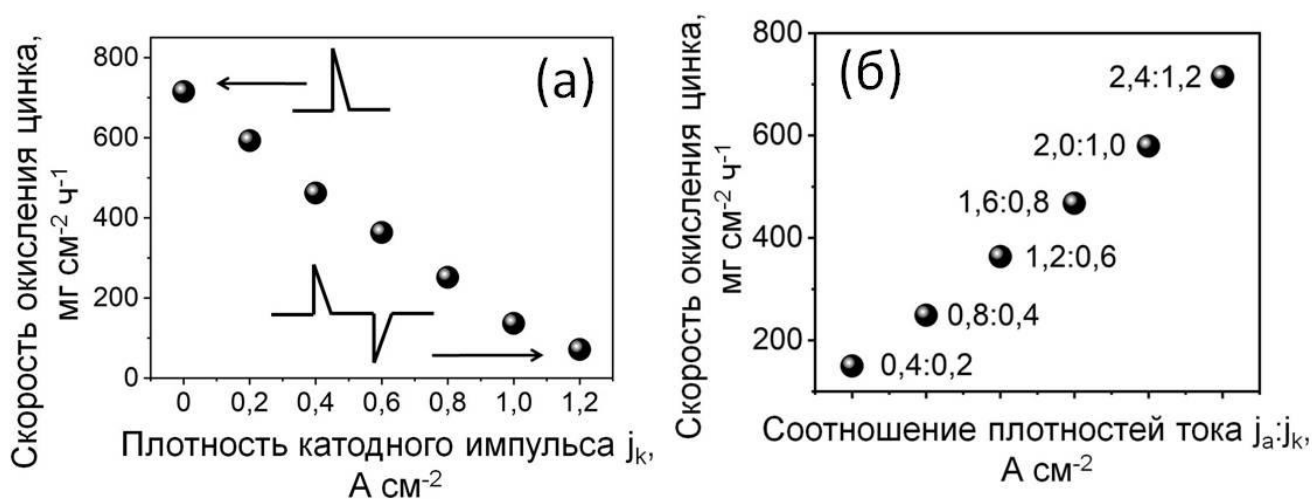


Рисунок 3 – Влияние плотности катодного импульса j_k при плотности анодного импульса 1,2 A/cm^2 (а) и плотности анодного и катодного импульсов при соотношении 2:1 на скорость окисления цинка в растворе 2М NaCl

Состав продуктов окисления цинка в условиях НЭ и размеры образующихся частиц зависят от плотности тока и гидродинамических условий. Так при средних плотностях тока $j_a=1,2$, $j_k = 0,2\div0,6$ A/cm^2 в условиях естественной конвекции продуктами окисления цинка в 2М растворах NaCl и KCl являются оксид цинка ZnO и гидрохлорид цинка $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (симонколеит); при перемешивании электролита - ZnO . В NaF образуются агломераты ZnO с размерами наночастиц около 10 нм и примесью с фазовым составом $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$. Чистый кристаллический ZnO вне зависимости условий конвекции и состава электролита образуется при высоких плотностях тока $j_a:j_k$ 2,4:1,2 A/cm^2 (рисунок 4).

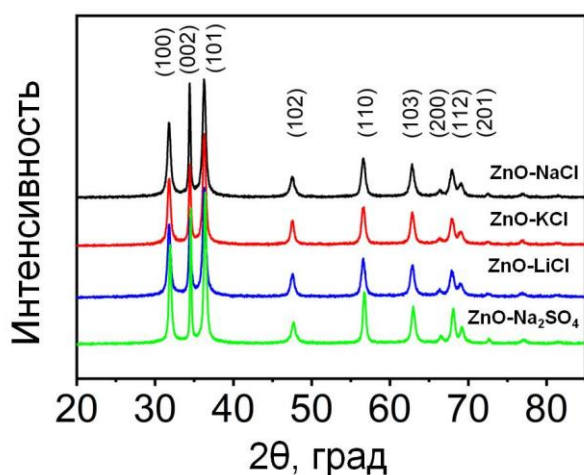


Рисунок 4 – Дифрактограммы продуктов окисления цинка в различных электролитах при плотности тока 2,4:1,2 А/см²

Морфология частиц ZnO определяется:

- степенью асимметрии тока – анизотропия (D_{002}/D_{100}) частиц ZnO растет с уменьшением асимметрии тока;
- плотностью тока – с ростом средней плотности тока $j_a:j_k$ размер частиц растет. Вероятно, эти эффекты обусловлены более интенсивной генерацией гидроксид-ионов и локальным ростом pH в катодный период.
- составом электролита – размер и степень анизотропии частиц ZnO

увеличивается в ряду $\text{LiCl} < \text{KCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl}$ от преимущественно равноосных частиц в LiCl до анизотропных вытянутых в NaCl и пластинчатых в Na_2SO_4 (табл. 2, рис.5), что может быть обусловлено специфической адсорбцией ионов электролита на определенных гранях кристаллитов ZnO.

Значения ширины запрещенной зоны E_g , полученные методом СДО, приведены в таблице 2. Эти значения немного ниже значения E_g для объемного материала (3,37 эВ) и различаются в зависимости от электролита, что может быть связано с размерным эффектом и изменениями в параметрах решетки и типах дефектов.

Таблица 2 – Параметры образцов ZnO, синтезированных в различных электролитах ($j_a:j_k$ 2,4:1,2 А/см²)

Электролит	D_{100} , нм	D_{002} , нм	D_{002}/D_{100}	Параметры элементарной ячейки			Размер частиц (ПЭМ), нм	E_g , эВ	Удельная площадь поверхности (БЭТ), м ² /г
				a, Å	c, Å	c/a			
NaCl	12,9	34,4	2,67	3,2541	5,2155	1,603	100x30	3,35	19,2
KCl	14,4	26,3	1,83	3,2555	5,2154	1,602	50x30	3,33	23,5
LiCl	13,6	21,9	1,61	3,2565	5,2160	1,602	20-30	3,32	31,4
Na ₂ SO ₄	18,4	48,1	2,61	3,2539	5,2158	1,603	100x50	3,29	13,0

Более детальное микроскопическое исследование позволило установить присутствие контрастных светлых участков на ПЭМВР изображениях (рисунок 5 б, е, к) и темных областей на HAADF-STEM изображениях (рисунок 5 г, з, м), представляющих собой поры внутри частиц, синтезированных в NaCl, KCl и LiCl. На вставках в микрофотографии высокого разрешения (рисунок 5 в, ж, л, р) приведены Фурье-изображения отдельных частиц (отмечены белыми квадратами), которые демонстрируют дифракционную картину отдельного кристалла.

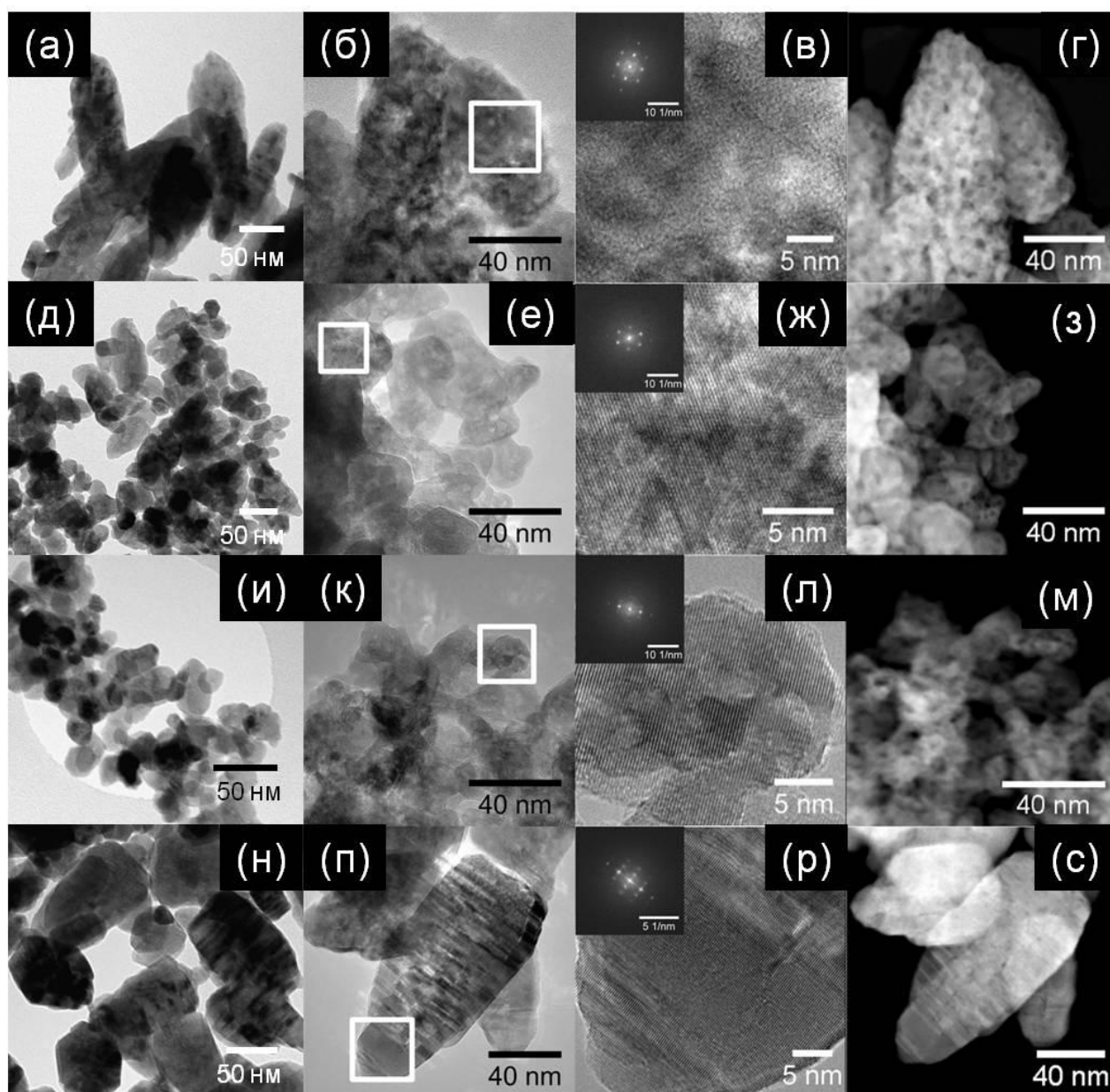


Рисунок 5 – ПЭМ (а,б, д,е, и,к, н,п), ПЭМВР (в, ж, л, р) с Фурье-изображениями выделенных областей (вставка) и HAADF-STEM изображения (d, h, m, r) оксида цинка, полученного в NaCl (а - г), KCl (д - з), LiCl (и - м) and Na₂SO₄ (н - с)

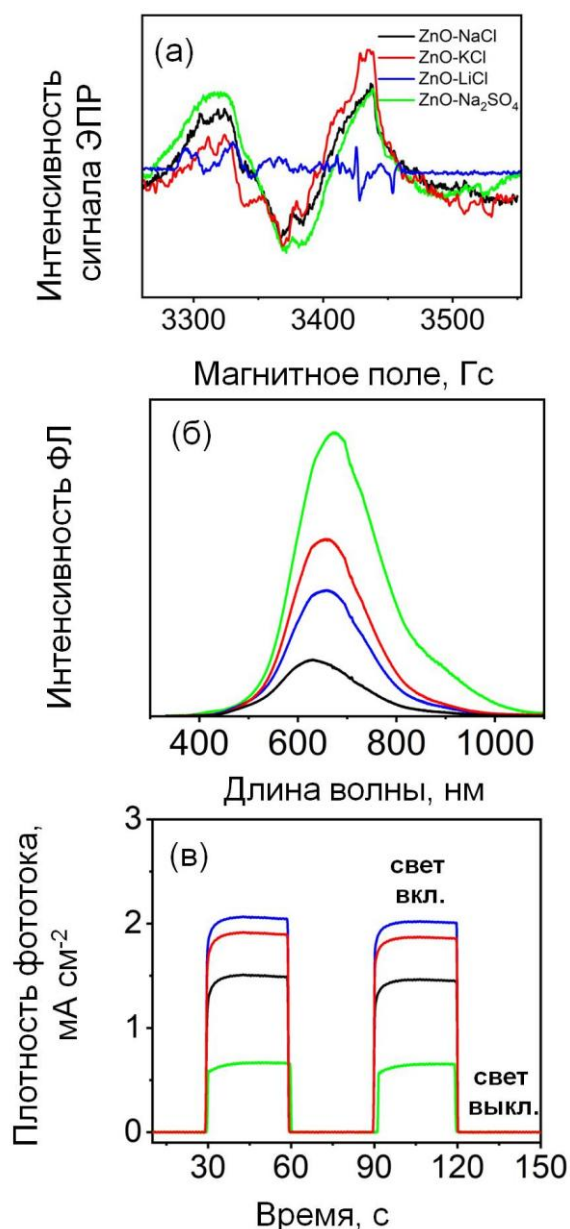


Рисунок 6 – ЭПР (а) и ФЛ (б) спектры оксидов цинка, полученных в различных электролитах; транзистенты фототока для фотоанодов на основе ZnO

используемого для синтеза, и увеличивается в ряду $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} < \text{KCl} < \text{LiCl}$. Высокая эффективность ZnO, полученного в хлориде лития, обусловлена высокой удельной площадью поверхности наночастиц (Таблица 2) и эффективным процессом переноса и разделения фотогенерированных электрон-дырочных пар.

Исследована кинетика, механизм и установлены оптимальные условия процесса фотодегradации ЦФ и МС на ZnO, полученного в 2 М LiCl. Наблюдаемая скорость фотодегradации ($k=0,088 \text{ мин}^{-1}$) и степень

Данные спектроскопии ЭПР (рисунок 6а) свидетельствуют о наличии в ZnO, синтезированных в различных электролитах, следующих парамагнитных центров: отрицательно заряженные вакансии и бивакансии цинка (V_{Zn}^-), дефекты по Френкелю ($V_{\text{Zn}}^-: \text{Zn}_i^0$) в подрешетке цинка и положительно заряженные кислородные вакансии V_{O}^+ . Отмечено увеличение концентрации кислородных вакансий и уменьшение концентраций вакансий цинка в ряду $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} < \text{KCl}$. Кроме того, концентрация дефектов в образце ZnO-LiCl существенно ниже, чем в других образцах. Присутствие пар дефектов $V_{\text{O}}^+ - V_{\text{Zn}}^-$ также подтверждается появлением желто-оранжевых и красных полос на фотолюминесцентных спектрах и отсутствием полос краевой люминесценции (рисунок 6б). Сравнение значений фототоков, полученных для четырех образцов, свидетельствует о более эффективном процессе переноса и разделения заряда в ZnO, полученном в LiCl (рисунок 6в). Фотокаталитическая активность ZnO в реакции фотодегradации и минерализации ципрофлоксацина зависит от природы электролита,

минерализации (51% за 60 мин) при исходной концентрации ципрофлоксацина 5 мг/л и интенсивности УФ излучения 2 мВт/см² в 1,5 раза выше, чем для коммерческого ZnO. Доказано, что фотодеградация ЦФ протекает с участием фотогенерированных вакансий h^+ и гидроксильных радикалов $OH^\bullet$. Определены оптимальные условия фотодеградации ципрофлоксацина (загрузка ZnO 0,5 г/л, pH 6,5; интенсивность УФ излучения 2 мВт/см², концентрация ЦФ 5 мг/л). Эффективность фотодеградации красителей на полученных ZnO увеличивается в ряду метиловый оранжевый < родамин Б < метиленовый синий в соответствии с изменением ионной формы красителя в водных растворах: анион (МО) < цвиттер-ион (РБ) < катион (МС). Оптимальные условия фотодеградации метиленового синего (загрузка ZnO 0,5 г/л, pH 10; интенсивность УФ излучения 15 мВт/см², концентрация МС 2 мг/л).

Глава 5 посвящена исследованию электрохимического поведения меди под действием импульсного тока и описанию физико-химических, электрохимических и фотокаталитических свойств продуктов её окисления. Исследована кинетика и состав продуктов окисления меди в условиях НЭ в различных электролитах в зависимости от характера тока.

Продукты окисления меди в растворе 2М NaCl под действием анодного импульсного $j_a:j_k$ 1,2:0 А/см² или асимметричного переменного импульсного тока $j_a:j_k$ 1,2:0,4 А/см² состоят из двух фаз: оксида меди (I) Cu_2O и гидроксохлорида меди $Cu_2(OH)_3Cl$, при этом образуются крупные частицы Cu_2O с размером 0,1 – 2 мкм, морфология которых не меняется при изменении асимметрии тока. Медленно и только под действием асимметричного ПИТ медь окисляется в растворах фторида и сульфата натрия с образованием CuO и смеси $CuO + Cu_2(OH)_2SO_4$ соответственно.

В хлоридсодержащих электролитах скорость окисления меди растет при увеличении асимметрии тока и при увеличении плотности симметричного тока, а применение симметричного ПИТ позволяет получать оксиды меди разного состава и морфологии в зависимости от средней плотности тока. Методами РФА, спектроскопии КР, XANES-спектроскопии и электронной микроскопии показано, что при $j_a=j_k=0,5$ А/см² формируются октаэдры, преимущественно полые, Cu_2O (далее $CuO_x-0,5$); полиэдрические с множеством плоскостей (111) и (110) частицы Cu_2O ($CuO_x-1,0$) образуются при $j_a=j_k=1,0$ А/см²; при $j_a=j_k=1,5$ А/см² – это двухслойные композиты Cu_2O/CuO ($CuO_x-1,5$).

Предложены механизмы формирования продуктов окисления меди, учитывающие влияние плотности тока на комплекс возможных химических и электрохимических процессов, протекающих у поверхности электрода под действием переменного импульсного тока. Основные стадии процесса:

- образование Cu_2O и CuO на электроде в анодный импульс;
- образование растворимых хлоридных комплексов меди на поверхности металла $\text{CuCl}_{\text{surf}}$ и CuCl_2^- с последующим осаждением Cu_2O в периоды пауз;
- выделение водорода и серия восстановительных процессов в катодный период. Учтено также влияние различных химических, электрохимических процессов, процессов образования новой фазы, адсорбции и т.д., протекание которых термодинамически и кинетически возможно в данной системе.

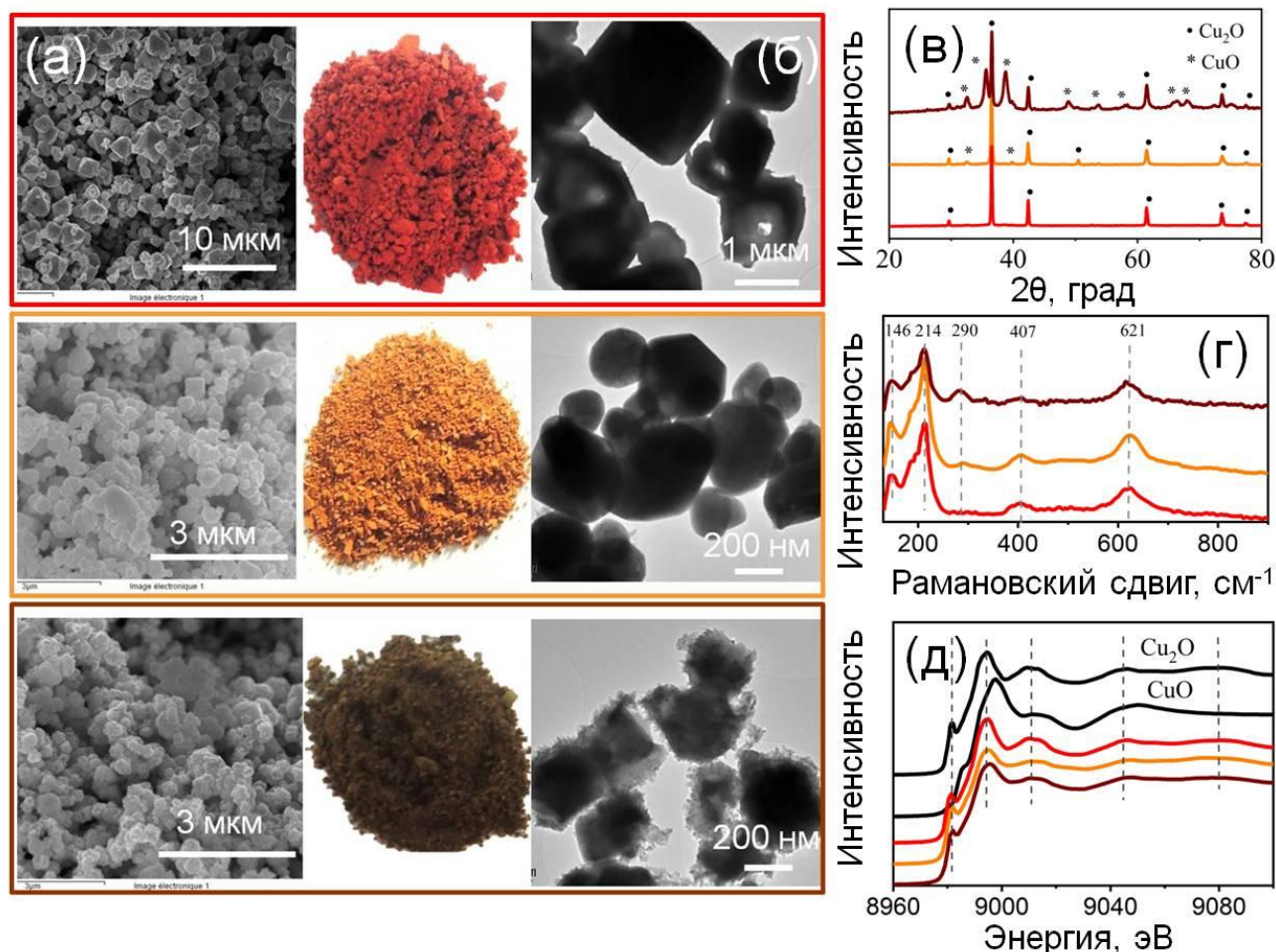


Рисунок 7 – СЭМ (а), ПЭМ (б) фотографии, дифрактограммы (в), спектры КР (г) и XANES спектры (д) оксидов меди, полученных в растворе 2М NaCl под действием переменного импульсного тока плотностью 0,5 А/см² (красная кривая), 1,0 А/см² (оранжевая кривая) и 1,5 А/см² (коричневая кривая)

Полученные в разных условиях высокодисперсные оксиды меди демонстрируют различные фото- и электрокаталитические свойства. Так активность в реакции фотодеградации метилового оранжевого под действием видимого света в присутствии пероксида водорода увеличивается в ряду CuO_x -1,5 - CuO_x -0,5 - CuO_x -1,0; а электрокаталитическая активность в реакции окисления метанола увеличивается в ряду CuO_x -0,5 - CuO_x -1,0 - CuO_x -1,5, что связано с влиянием состава, размера и морфологии частиц.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Исследована кинетика окисления Ti, Zn, Cu в условиях нестационарного электролиза в различных электролитах; на основании анализа состава и морфологии продуктов окисления, потенциалов, устанавливающихся в различные фазы синтеза, и литературных данных предложены механизмы процессов, учитывающие влияние характера тока и природы металла и электролита.
- 2) Для всех исследованных металлов (Ti, Zn, Cu) скорость окисления растет с увеличением средней плотности тока и асимметрии переменного импульсного тока, достигая наибольшего значения при наложении анодного импульсного тока в хлоридсодержащих электролитах.
- 3) В условиях нестационарного электролиза в хлоридсодержащих электролитах титан окисляется с образованием аморфного (анодный импульсный ток) или низкокristаллического (переменный импульсный ток, $j_a:j_k$ 1,0:0,2 А/см²) диоксида титана.
- 4) Размер и морфология частиц ZnO, полученных в условиях нестационарного электролиза из хлоридных электролитов, определяется:
 - степенью асимметрии тока – анизотропия (D_{002}/D_{100}) частиц ZnO растет при уменьшении асимметрии тока;
 - плотностью тока – с ростом средней плотности тока $j_a:j_k$ размер частиц растет вследствие более интенсивной генерации гидроксид-ионов в катодный период;
 - составом электролита – размер и степень анизотропии частиц ZnO увеличивается в ряду $\text{LiCl} < \text{KCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl}$ от преимущественно равноосных частиц в LiCl до анизотропных вытянутых в NaCl и пластинчатых в Na_2SO_4 .
- 5) Применение переменного импульсного тока способствует формированию точечных дефектов в катионных и анионных подрешетках TiO_2 и ZnO.
- 6) Варьирование плотности симметричного переменного импульсного тока в 2М NaCl позволяет управлять составом и морфологией продуктов окисления меди; предложены механизмы формирования продуктов окисления меди, учитывающие влияние плотности тока на комплекс возможных химических и

электрохимических процессов, протекающих у поверхности электрода под действием переменного импульсного тока.

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

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

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

- реакция фотодегradации (видимый свет) метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода эффективно протекает на частицах Cu_2O (2 M NaCl, $j_a=j_k=1,0$ A/см²);

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

8) Изучены перспективы применения оксидов меди в качестве электроактивных материалов в устройствах электрохимической энергетики. Показано, что Cu_2O (2M NaCl, $j_a=j_k=0,5$ A/см²) и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ (2M NaCl, $j_a=j_k=1,5$ A/см²) могут быть рекомендованы в качестве материалов электродов суперконденсаторов и анодов метанольных топливных элементов, соответственно.

Основные научные результаты диссертации изложены:

- в работах, опубликованных в следующих рецензируемых научных изданиях:

1. **Ulyankina, A.** Selective photocatalytic oxidation of 5-HMF in water over electrochemically synthesized TiO_2 nanoparticles / **A. Ulyankina, S. Mitchenko, N. Smirnova** // Processes. – 2020. – V.8 – P. 647.

2. **Ulyankina, A.** Electrochemical Synthesis of TiO_2 under Pulse Alternating Current: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity / **A. Ulyankina, M. Avramenko, D. Kusnetsov, K. Firestein, D. Zhigunov, N. Smirnova** // ChemistrySelect. – V.4. – 2019. – P.2001 – 2007.

3. **Ulyankina, A.** Large-scale synthesis of ZnO nanostructures by pulse electrochemical method and their photocatalytic properties / **A. Ulyankina**, I. Leontyev, M. Avramenko, D. Zhigunov, N. Smirnova // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018. – V.76. P. 7 – 13.

4. **Ulyankina, A.** Copper oxides for energy storage application: Novel pulse alternating current synthesis / **A.Ulyankina**, I. Leontyev, O.Maslova, M.Allix, A.Rakhmatullin, N.Nevzorova, R.Valeev, G.Yalovega, N.Smirnova // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2018. – V.73. – P.111-116.

5. **Ulyankina, A.** Electrochemical synthesis and photocatalytic activity of Differently Shaped CuO_x Particles / **A. Ulyankina**, I. Leontyev, N. Smirnova // *Nano Hybrids and Composites*. – 2017. – V.13. P. – 330-333.

6. **Ульянкина, А.А.** Сравнительное исследование фотоактивности оксида цинка и диоксида титана, полученных в условиях нестационарного электролиза / **А.А.Ульянкина** // *Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. – 2019. – Т.1. – С.100 – 104.

7. **Ульянкина, А.А.** О механизме электрохимического образования нанодисперсных оксидов меди под действием переменного импульсного тока / **А.А. Ульянкина**, Н.В. Смирнова // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – Т. 12. – №1. – С. 126 – 131.

8. **Ульянкина, А.А.** Морфология и свойства наноразмерного оксида цинка, полученного с использованием переменного импульсного тока / **А.А.Ульянкина**, И.Н. Леонтьев, Н.В.Смирнова // *Инженерный вестник Дона*. – 2017. – № 4.

в полученных патентах РФ на изобретения:

9. Куриганова А.Б., **Барбашова А.А.** (Ульянкина А.А.), Смирнова Н.В. Способ получения оксида меди (I) : Пат. 2570086 Рос.Федерация: C01G 3/02, C25B 1/00, C25C 5/02; заявка № 2014112684; заявл. 01.04.2014; опубл.10.12.2015, бюл. № 34.

10. **Ульянкина А.А.** Способ получения наноразмерного оксида цинка: Пат.2696460 Рос.Федерация: C01G 9/02; C25B 1/00; B82Y 40/00; заявка № 2018130701; заявл. 23.08.2018; опубл. 01.08.2019, бюл. № 22.

в материалах международных и всероссийских конференций:

11. **Ульянкина, А.А.**, Чижикова А.А. Фотокаталитическое окисление 5-гидроксиметилфурфурола на электрохимически синтезированном диоксиде титана / **А.А. Ульянкина**, А.А. Чижикова // *Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей по материалам V Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Ростов-на-Дону, 22 – 23 мая 2020.* – С. 413-415.

12. **Ульянкина, А.А.**, Смирнова Н.В. Синтез фотокаталитически активных наноматериалов с использованием переменного импульсного тока / **А.А. Ульянкина**, Н.В.Смирнова // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: сборник трудов. Москва, 12 – 15 марта 2018. – С.141.

13. **Ulyankina, A.A.** Design and photocatalytic activity of nano-zinc oxide obtained by pulse alternating current synthesis. / **A.A. Ulyankina**, S.A. Burlakova, N.V. Smirnova // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists: Abstracts. Moscow, 20 – 23 May 2018. – P. 321.

14. **Ulyankina, A.A.**, Smirnova N.V. Electrochemical synthesis of copper oxides and their electrocatalytic properties in direct alcohol fuel cells / **A.A.Ulyankina**, N.V. Smirnova // Ion transport in organic and inorganic membranes. International conference: Conference Proceedings. Krasnodar, 23 – 27 May 2017. – P. 363-364.

15. **Барбашова, А.А. (Ульянкина А.А.)** Структурные характеристики частиц порошков оксидов меди, полученных методом электрохимического диспергирования / **А.А. Барбашова** // ЛОМОНОСОВ-2015. Материалы Международного молодежного научного форума. Москва, 13 – 17 апреля 2015.

16. **Барбашова, А.А. (Ульянкина А.А.)** Электрохимический синтез микро и нанодисперсных частиц оксида меди (i) под действием переменного импульсного тока / **А.А. Барбашова**, А.Б. Куриганова // Сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». Томск, 26 – 28 марта 2014. – С. 301-303.

Личный вклад автора в опубликованных в соавторстве работах состоит в разработке метода и синтезе материалов [2-6, 8 -10, 12 - 16], проведении электрохимических [4,7,16], фотокаталитических [1-3,5-6,8, 11-13] и некоторых физико-химических [2-3] исследований.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность профессору Gianarelio Cuniberti за возможность проведения части научных исследований в рамках выполнения диссертационной работы по программе «Михаил Ломоносов» в лаборатории ТУ Дрездена (Германия). Автор также благодарит за помощь в исследовании синтезированных материалов к.ф.-м.н. Леонтьева И.Н., к.т.н. Салиева А.Н, к.ф.-м.н. Постникова А.А. (РФА), к.т.н. Яценко А.Н. (СЭМ), к.ф.-м.н. Авраменко М.В. (СКР), д.ф.-м.н. Константинову Е.А. (ЭПР), к.ф.-м.н. Жигунова Д.М. (ФЛ, СДО), к.х.н. Ластовину Т.А. (СДО, БЭТ), д.ф.-м.н. Яловегу Г.Э. (XANES), к.т.н. Горшенкова М.В., (ПЭМ), к.т.н. Файерштейна К.Л. (ПЭМ).