

УДК 544.653

ОКСИДЫ МЕДИ НА ЛАТУНЯХ РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА: АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ¹

© 2024 г. И. А. Белянская^a, М. Ю. Бочарникова^a, С. Н. Грушевская^a *,
О. А. Козадеров^a, А. В. Введенский^a, С. В. Канныкин^a

^a Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

* e-mail: sg@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 04.03.2024 г.

После доработки 27.05.2024 г.

Принята к публикации 29.05.2024 г.

Оксиды меди в сочетании с другими материалами, например оксидом цинка, рассматриваются в качестве перспективных материалов для фотокаталитических процессов окисления органических примесей или фотоэлектрохимического разложения воды. Одним из способов одностадийного получения оксидных структур сложного состава является анодное окисление сплавов. Оценка фотокаталитической или фотоэлектрохимической активности полученных материалов возможна по фотоэлектрохимическим параметрам — величине фототока или фотопотенциала, генерируемых при освещении. Цель работы — определить эффективность применения оксидов Cu(I), анодно сформированных в щелочном растворе на сплавах системы Cu-Zn с концентрацией цинка от 34 до 50 ат. %, в процессе фотоэлектрохимического разложения воды. Элементный состав сплавов определен при помощи энергодисперсионного микроанализа. С ростом концентрации цинка в исследуемом диапазоне концентраций фазовый состав меняется от α - до β -фазы, что подтверждено результатами рентгеновской дифрактометрии. Изменение состава и структуры сплава находит отражение и в фотоэлектрохимических параметрах анодно сформированных на нем оксидных пленок. Наиболее перспективным материалом для фотоэлектрокаталитических превращений является оксидная пленка, анодно сформированная в 0.1 М КОН на сплаве с концентрацией цинка 50 ат. % и структурой β -фазы. При сравнительно невысокой концентрации дефектов в ней регистрируются наибольшие значения фототока при довольно высоком значении квантовой эффективности.

Ключевые слова: латунь, оксид меди, оксид цинка, анодное окислительно-восстановительное образование, вольтамперометрия, хроноамперометрия, фототок, фотопотенциал

DOI: 10.31857/S0424857024110017, EDN: NQDOAJ

COPPER OXIDES ON BRASSES OF DIFFERENT PHASE COMPOSITION: ANODE FORMATION AND PHOTOELECTROCATALYTIC ACTIVITY²

© 2024 I. A. Belyanskaya^a, M. Yu. Bocharnikova^a, S. N. Grushevskaya^a *,
O. A. Kozaderov^a, A. V. Vvedensky^a, and S. V. Kannykin^a

^a Voronezh State University, Voronezh, Russia

* e-mail: sg@chem.vsu.ru

Copper oxides in combination with other materials, for example, zinc oxide, are considered promising materials for photocatalytic processes of oxidation of organic impurities or photoelectrochemical water splitting. One of the methods for one-stage production of oxide structures of complex composition is the anodic oxidation of alloys. Evaluation of the photocatalytic or photoelectrochemical activity of the obtained materials is possible using photoelectrochemical parameters — the value of photocurrent

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

or photopotential generated under illumination. The purpose of the work is to determine the effectiveness of using Cu(I) oxides, anodically formed in an alkaline solution on alloys of the Cu-Zn system with a zinc concentration of 34 to 50 at. %, in the process of photoelectrochemical decomposition of water. The elemental composition of the alloys was determined using energy-dispersive microanalysis. With increasing concentration of zinc in the studied concentration range, the phase composition changes from α - to β -phase, which is confirmed by the results of X-ray diffractometry. The change in the composition and structure of the alloy is reflected in the photoelectrochemical parameters of the anodic oxide films formed on it. The most promising material for photoelectrocatalytic transformations is an oxide film anodically formed in 0.1 M KOH on an alloy with a zinc concentration of 50 at. % and a β -phase structure. At a relatively low concentration of defects, the highest values of photocurrent are recorded in it at a high enough value of quantum efficiency.

Keywords: brass, copper oxide, zinc oxide, anodic oxide formation, voltammetry, chronoamperometry, photocurrent, photopotential

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущие потребности человечества в энергии приводят к появлению серьезных экологических проблем [1, 2]. Для их решения ведутся разработки методов замены традиционных энергоносителей на возобновляемые и экологически безопасные [3–6]. К таким методам относится, например, преобразование солнечной энергии с использованием фотоэлектрохимических систем. В этих системах на электродах протекают электрохимические реакции, в том числе под действием энергии поглощенного света. Стойки зрения практического применения, среди таких реакций на первый план выходит фотоэлектрохимическое разложение воды с образованием газообразного водорода [7–10]. Минимальным порогом для коммерческого производства водорода в результате фотоэлектрохимического разложения воды считается 10%-ная квантовая эффективность преобразования солнечной энергии и стабильность работы устройства в течение 1000 ч при высокой производительности [11]. Для достижения таких характеристик плотность фототока, измеряемого при освещении полупроводниковых электродов, должна быть не менее 8 mA cm^{-2} в условиях стандартного AM1.5 освещения мощностью 100 mW cm^{-2} .

Определяющую роль в формировании необходимых количественных характеристик играет материал фотоэлектрода. Для высокоэффективного разложения воды полупроводник должен иметь ширину запрещенной зоны более 3 эВ [11], что характерно для наиболее часто используемых оксидов титана и цинка. Однако такие полупроводники могут поглощать только ультрафиолетовый свет, а расширить диапазон поглощаемого света можно за счет применения полупроводников с более узкой шириной запрещенной зоны. Так, в качестве перспективных материалов для солнечной энергетики, фотокаталитических про-

цессов окисления органических примесей или фотоэлектрохимического разложения воды рассматриваются оксиды меди [5, 6, 12–16] благодаря нетоксичности, экономической выгоды, относительно узкой ширине запрещенной зоны (около 1.2–1.9 эВ [5, 16, 17] и 1.9–2.2 эВ [5, 14, 15, 18, 19, 20] для CuO и Cu₂O соответственно), а также оптимальному расположению зоны проводимости и валентной зоны. Максимальные теоретические значения фототока составляют 15 и 35 mA cm^{-2} для Cu₂O и CuO соответственно [17]. Недостатком этих оксидов являются высокая скорость рекомбинации носителей заряда и низкая фотоэлектрохимическая стабильность, обусловленная восстановлением до металлической меди фотоиндуцированными электронами [21–23]. Как следствие, квантовый выход не превышает 2% [6], а экспериментальные значения фототока гораздо ниже теоретически ожидаемых. Например, в [24] для CuO зарегистрирован фототок с абсолютным значением лишь 0.35 mA cm^{-2} при потенциале 0.5 В относительно обратимого водородного электрода. В [21] фототок регистрировался в оксиде Cu(II) при потенциале 0.4 В относительно обратимого водородного электрода. Фотовозбужденные электроны, создаваемые при освещении, преимущественно восстанавливают оксид, что приводит к неэффективности образования водорода, не превышающей 0.01%. При освещении фототок быстро уменьшается, достигая относительно стабильного уровня $0.1\text{--}0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ после 15 мин измерения.

Улучшить фотоэлектрохимические характеристики оксидов меди можно созданием гетеропереходов или защитных слоев с применением дополнительных материалов. Так, в [22] исследована возможность повышения фотостабильности оксида меди (I) при помощи защищающих от фотокоррозии комплексных слоев. Катодный фототок, измеренный при потенциале 0 В относительно

равновесного водородного электрода, составил рекордно высокое значение 7.6 mA cm^{-2} с выходом по току процесса образования водорода, близким к 100%. В [23] обнаружено, что использование MoS_2 в качестве катализатора Cu_2O -фотокатода увеличивает и его стабильность. В условиях непрерывного освещения при $\text{pH} = 4.0$ в течение 10 ч регистрировалась практически постоянная плотность фототока около 4.5 mA cm^{-2} , при $\text{pH} 9.0$ — около 2.0 mA cm^{-2} .

Немаловажную роль играет и уровень кристалличности получаемых структур. Следует отметить, что высокую работоспособность во многих фотогенерируемых процессах демонстрируют гетероструктуры на основе оксидов Cu(I) и Zn , полученные различными способами [6, 18, 20, 25]. К таким способам относятся золь-гель-метод, напыление, термическое окисление, электрохимическое окисление, химическое и электрохимическое осаждение.

В отличие от оксидов меди, оксид цинка способен поглощать лишь ультрафиолетовую часть солнечного света, поскольку ширина запрещенной зоны достаточно велика и составляет 3.30–3.37 эВ [20, 25–30]. Совместное же присутствие оксидов расширяет область поглощения на видимую часть спектра. Квантовая эффективность ZnO варьируется от 1 до 4% [6]. Комбинирование оксидов меди, как правило, обладающих p -типом проводимости, с оксидом цинка n -типа формирует гетеропереход II типа [20, 30], позволяющий повысить эффективность разделения носителей зарядов и, как следствие, снизить скорость их рекомбинации. Эти факторы приводят к повышению фотоэлектрокаталитических характеристик получаемого материала.

Например, в [25] показано, что электрохимическое осаждение оксида цинка на оксид Cu(I) приводит к повышению плотности катодного фототока в 3–4 раза в зависимости от толщины слоя ZnO . В качестве фотоэлектрода для разложения воды эффективным оказался материал $\text{ZnO/Cu}_2\text{O}$, полученный химическим и электрохимическим осаждением [26]. Для фотокаталитической очистки воды от органических примесей и красителей успешно применена композиция $\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$, полученная двухстадийным химическим осаждением [18, 27]. Electrodes для солнечных батарей состава $\text{ZnO/Cu}_2\text{O}$ были получены в [28, 29] при помощи электрохимического осаждения и последующего отжига.

Одним из достаточно простых, одностадийных способов получения подобных структур является анодное окисление сплавов системы

Cu-Zn в щелочной среде. В зависимости от потенциала окисления на поверхности таких сплавов термодинамически возможно формирование оксидов меди и цинка [31]. На поверхности цинка при его анодном окислении в щелочной среде формируется сложная структура, представленная тонким слоем оксида ZnO , который покрыт рыхлым оксидно-гидроксидным слоем, сформированным по механизму обратного осаждения [32]. При перенапряжении образования оксида цинка менее 1.5 В время существования оксидно-гидроксидного слоя не превышает трех секунд [33], поскольку параллельно с его формированием протекает растворение с преимущественным формированием комплексов Zn(OH)_4^{2-} . По данным [34], растворение цинка затрудняется и смещается в область более положительных потенциалов из-за присутствия пленки оксида меди на поверхности. По данным [35, 36], содержание цинка в сплаве отражается на свойствах анодно сформированных оксидных пленок, определяя концентрацию акцепторных дефектов в пленке оксида Cu(I) .

Ранее в наших работах обнаружено, что на меди [37] и ее сплавах с содержанием цинка до 30 ат. % (α -фаза) [38] в области потенциалов формирования оксида Cu(I) в 0.1 М КОН фиксируется катодный фототок и положительный фотопотенциал, что указывает на p -тип проводимости оксидной пленки. При переходе от меди к сплавам плотность фототока, зарегистрированного при потенциалах формирования оксида Cu(I) и мощности освещения 0.1 mW cm^{-2} , уменьшается от 2.2 [37] до 0.05–0.04 mA cm^{-2} [38], т. е. фотокаталитическая активность оксидных пленок снижается.

В данной работе исследуются сплавы с концентрацией цинка от 34 до 50 ат. %, в структуре которых возможно появление β -фазы. Изменение структуры сплава может найти отражение и в фотоэлектрокаталитических свойствах анодно сформированных на нем оксидных пленок. Эти свойства оценивались по фотоэлектрохимическим параметрам — плотности фототока, регистрируемого во время поляризации, а также фотопотенциала, регистрируемого после ее отключения. Факт появления фототока и фотопотенциала свидетельствует о наличии на поверхности полупроводниковой фазы. Полярность фотоотклика указывает на тип проводимости, а амплитуда позволяет не только оценить эффективность применения оксида для фотоэлектрохимического разложения воды, но и рассчитать ряд его структурно-зависимых параметров.

Цель работы — определить эффективность применения оксидов Cu(I), анодно сформированных в щелочном растворе на сплавах системы Cu-Zn с концентрацией цинка от 34 до 50 ат. %, в процессе фотоэлектрохимического разложения воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллическая медь чистотой 99.99 ат. % была сплавлена с поликристаллическим цинком чистотой 99.99 ат. % в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1373 К в течение 3 ч, длительность охлаждения до комнатной температуры составляла 12 ч.

Из полученных сплавов изготовлены электроды цилиндрической формы с площадью основания 0.3–0.6 см² (табл. 1), представляющего рабочую поверхность. К противоположному основанию цилиндра присоединен токоподвод. Вся поверхность, кроме рабочей, закрыта оболочкой из полимеризованной эпоксидной смолы.

Перед каждым экспериментом проводилась механическая подготовка рабочей поверхности электродов, которая заключалась в шлифовке на наждачной бумаге с последовательно уменьшающейся зернистостью (P1000, P2500), полировке на замше и обезжиривании изопропиловым спиртом.

Электрохимические исследования проведены на потенциостате IPC-Compact (изготовлен в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва). Фотоэлектрохимические исследования выполнены при помощи потенциостата Compact-2015 Photo Edition, изготовленного в лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского Национального Исследовательского Академического Университета им. Ж.И. Алферова РАН.

Все исследования проведены в щелочной среде с pH 12.89. Приготовленный из бидистиллированной воды и “х. ч.” реактива раствор 0.1 М КОН деаэрировался “х. ч.” аргонном в течение 2 ч. Трехэлектродная ячейка из оргстекла с неразделенными катодным и анодным пространствами оснащена двумя платиновыми электродами.

Таблица 1. Условные обозначения, элементный состав, параметр кристаллической решетки сплавов системы Cu-Zn и геометрическая площадь поверхности электродов

Образец	X_{Cu} , ат. %	X_{Zn} , ат. %	ω , % (α -фаза)	ω , % (β -фаза)	a , Å (α -фаза)	a , Å (β -фаза)	S , см ²
Cu34Zn	66.07 ± 0.50	33.93 ± 0.49	100	0	3.697 ± 0.001	—	0.34
Cu38Zn	61.55 ± 0.49	38.45 ± 0.47	88	12	3.706 ± 0.001	2.952 ± 0.002	0.39
Cu44Zn	55.65 ± 0.49	44.35 ± 0.47	29	71	3.730 ± 0.002	2.959 ± 0.001	0.58
Cu50Zn	49.95 ± 0.49	50.05 ± 0.47	0	100	—	2.960 ± 0.001	0.35

Один из них используется как вспомогательный для поляризации электрода, другой — как электрод сравнения для регистрации фотопотенциала. Электродом сравнения в поляризационных измерениях служил оксидсеребряный электрод, изготовленный путем электрохимического окисления серебра в гальваностатическом режиме при $I = 5$ мА в течение 20 мин. Потенциал такого электрода относительно стандартного водородного равен 0.430 В. Далее все потенциалы приведены в шкале стандартного водородного электрода.

В дно ячейки вставлена кварцевая пластина толщиной 1 мм, через которую осуществлялось импульсное облучение электрода. Длительность импульса составляла 1 мкс, частота — 5 Гц, мощность освещения $P = 0.1$ мВт см⁻². Источник облучения — квазимонохроматический сверхъяркий светодиод фирмы “LIGITEK” с длиной волны 470 нм. Для удаления электромагнитных помех использовался металлический экран.

Механически подготовленный рабочий электрод подвергался катодной поляризации в условиях естественного освещения при $E_c = -1.1$ В в 0.1 М растворе КОН в течение 300 с для восстановления воздушно-окисных пленок и стандартизации состояния поверхности. После катодной поляризации осуществлялось сканирование потенциала со скоростью 1 мВ с⁻¹ от E_c до $E = 0.4$ В и в обратном направлении в условиях естественного освещения.

Оксид меди для фотоэлектрохимических измерений в условиях импульсного освещения светодиодом получали на сплавах после предварительной катодной подготовки при потенциалах формирования оксида Cu(I), определенных по результатам анодной вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование элементного и фазового состава сплавов

Элементный состав полученных сплавов исследовали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа на растровом

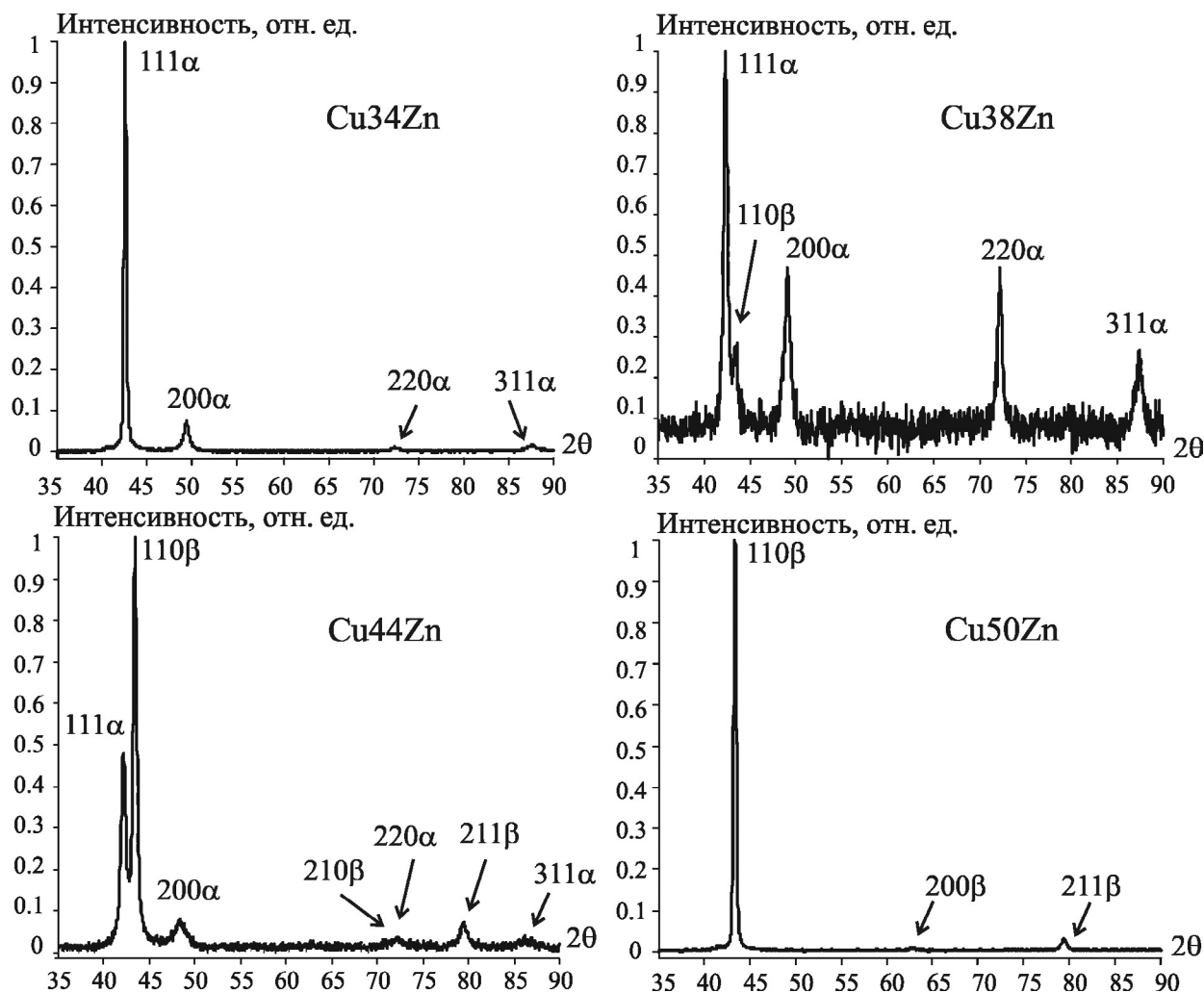


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплавов системы Cu-Zn.

электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 250¹ (Oxford Instruments). Установлено, что в их состав входят медь и цинк с атомной долей последнего от 0.34 до 0.50 (см. табл. 1). Образцы, изготовленные из этих сплавов, обозначены как Cu34Zn, Cu38Zn, Cu44Zn и Cu50Zn.

Фазовый состав сплавов определен методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ARL X'TRA* (Thermo Scientific; Швейцария) в режиме θ - θ ; образцы помещались на кремниевую пластину с “нулевым фоном”. В качестве источника использована рентгеновская трубка с медным анодом (CuK_α); дискриминация неупруго рассеянного излучения осуществлялась полупроводниковым энергодисперсионным детектором разрешением 250 эВ с охладителем на элементах Пельтье. Прибор откалиброван по стандартно-

му образцу NIST SRM-1976a, средняя погрешность положения рефлексов на оси 2θ относительно эталона не превышала 0.005° . Уточнение параметров кристаллической решетки образцов проведена по методу Паули [39] в программе HighScore Plus 3.05 [40].

Как следует из рис. 1, на рентгеновских дифрактограммах сплавов системы Cu-Zn регистрируются рефлексы, соответствующие α - и β -фазам латуни. Установлено, что с уменьшением концентрации меди в сплаве параметры кристаллической решетки α -фазы (ГЦК, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) и β -фазы (ОЦК, пр.гр. $Pm\bar{3}m$) увеличиваются (см. табл. 1).

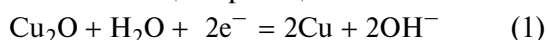
Сплав с атомной долей цинка 0.34 является однофазным и представлен α -фазой (рис. 1). При увеличении содержания цинка в сплаве появляется β -фаза, количество которой возрастает: в сплаве Cu38Zn ее доля составляет 12 мас. %, а в сплаве Cu44Zn – уже 71 мас. %. Завершение $\alpha \rightarrow \beta$ превращения происходит при концентрации цинка, равной 50 ат. %. Как следует из ана-

¹ Исследования проведены в Центре коллективного пользования оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

лиза дифрактограмм (рис. 1), преимущественная кристаллографическая ориентация для зерен α -фазы — {111}, для β -фазы — {110}.

Циклическая вольтамперометрия латуней

Для определения потенциалов формирования оксидов на латунях с атомной долей цинка от 0.34 до 0.50 получены циклические вольтамперограммы в 0.1 М КОН при скорости сканирования 1 мВ с^{-1} (рис. 2). На анодной ветви вольтамперограмм (рис. 2а) регистрируются несколько максимумов тока в области потенциалов от -0.2 до 0.3 В . Согласно термодинамическому анализу, пик А1 отвечает формированию оксида Cu(I). Равновесный потенциал реакции

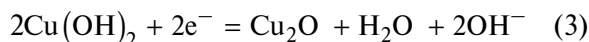
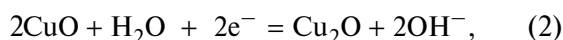


составляет

$$E_{\text{Cu}_2\text{O}} = -0.356 + 0.059 \text{ рОН} = -0.291 \text{ В.}$$

Потенциал пика А1 на всех сплавах в исследуемом диапазоне составов превышает расчетное значение равновесного потенциала, составляя -0.17 В .

При более высоких потенциалах возможно формирование оксида или гидроксида Cu(II). Для реакций



равновесные потенциалы составляют

$$E_{\text{CuO}} = 0.220 + 0.059 \text{ рОН} = 0.155 \text{ В} \quad (4)$$

и

$$E_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 0.080 + 0.059 \text{ рОН} = 0.015 \text{ В.} \quad (5)$$

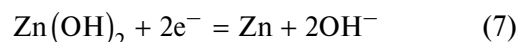
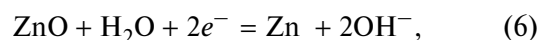
Выше этих значений по оси потенциалов расположены пики А2 и А2', которые, скорее всего, отвечают за формирование оксида и гидроксида

Cu(II).

Увеличение концентрации цинка в сплаве и доли β -фазы в его структуре приводит к постепенному появлению и все более значимому увеличению дополнительного пика А1' с невысокой амплитудой, потенциал которого выше равновесного значения формирования оксида Cu(I), но ниже равновесного значения образования окисленных форм Cu(II). Можно предположить, что этот пик отвечает росту оксида Cu(I) на структурных элементах β -фазы.

Восстановлению образовавшихся в анодный период труднорастворимых соединений меди отвечают максимумы на катодной ветви вольтамперограмм (рис. 2б).

Электрохимическое формирование труднорастворимых соединений цинка на поверхности электрода термодинамически возможно при более низких потенциалах. Для реакций



равновесные потенциалы близки:

$$E = -1.248 + 0.059 \text{ рОН} = -1.183 \text{ В,} \quad (8)$$

$$E = -1.245 + 0.059 \text{ рОН} = -1.180 \text{ В.} \quad (9)$$

На вольтамперограммах процессы (6)-(7) не находят отражения, так как при соответствующих потенциалах (8)-(9) доминирует ток катодного восстановления водорода; равновесный потенциал для этого процесса составляет $E = -0.76 \text{ В}$ при рН 12.89.

Анодная хроноамперометрия сплавов

Потенциостатическое формирование оксидных пленок на сплавах осуществлялось при по-

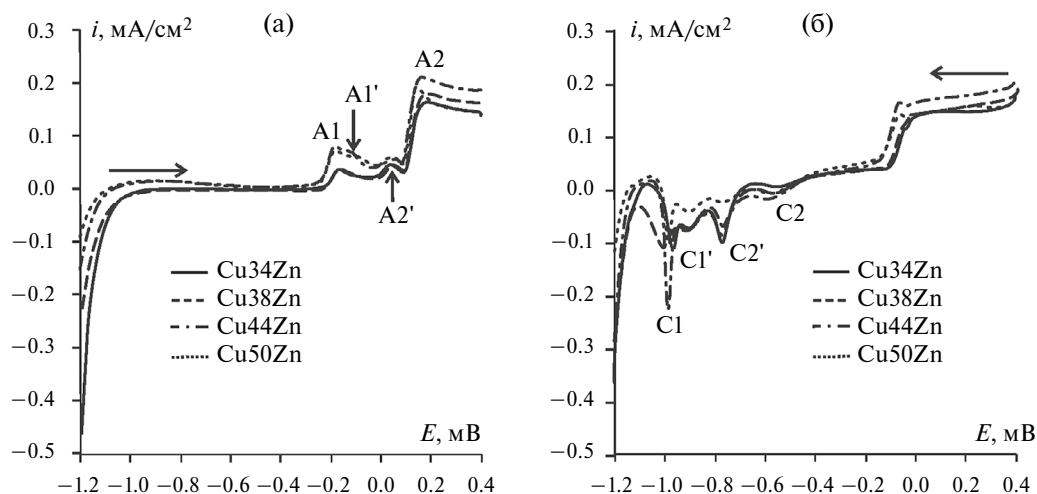


Рис. 2. Анодные (а) и катодные (б) вольтамперограммы сплавов Cu-Zn в 0.1 М КОН.

тенциале максимума А1, составляющего -0.17 В. Полученные хроноамперограммы характеризуются резким начальным спадом анодного тока и дальнейшим медленным его понижением до довольно низкого стационарного уровня (рис. 3). Плотности тока на сплаве со структурой α -фазы и наименьшим содержанием цинка (34 ат. %) минимальны, а на сплавах со структурой β -фазы и наибольшим содержанием цинка (50 ат. %) — максимальны. При временах около 200 с на сплавах с концентрацией цинка 44 и 50 ат. % удается зарегистрировать невысокий максимум тока, возможно, нуклеационной природы.

Измерение фототока

Синхронно с получением анодных хроноамперограмм регистрировался фототок как импульсная составляющая при кратковременном периодическом освещении. В первые минуты после включения анодной поляризации фототок не генерируется (рис. 4). Это может быть связано с тем, что первой стадией окисления латуней является образование на их поверхности именно оксида цинка [41]. Ширина запрещенной зоны оксида цинка превышает энергию облучения светодиода с длиной волны 470 нм, следовательно, фототок при освещении поверхности не генерируется.

По мере увеличения времени поляризации и количества оксида Cu(I) в оксидной пленке начинает регистрироваться катодный фототок, указывающий на р-тип проводимости оксидной пленки. Такой тип проводимости обусловлен преобладанием акцепторных дефектов структуры, связанных с недостатком атомов меди в кристаллической решетке оксида Cu(I). Абсолютное значение фототока i_{ph} увеличивается во времени, т. е. по мере утолщения оксидной пленки. Это характерно для полупроводниковых пленок, толщина которых не превышает ширину области пространственного заряда (ОПЗ) [42]:

$$i_{ph} = e\eta f\Phi_0(1-R)(1-e^{-2\alpha L}) = i_{ph}^{max}(1-e^{-2\alpha L}). \quad (10)$$

Здесь $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона, η — квантовый выход, $\Phi_0 = P/(h\nu S)$ — интенсивность освещения, α — показатель поглощения света, L — толщина оксидной пленки, f — коэффициент, характеризующий разницу в скоростях процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе между фазой оксида и электролита, R — коэффициент отражения света от этой границы, i_{ph}^{max} — максимальный фототок, который достигается в пленке с толщиной, равной ширине ОПЗ.

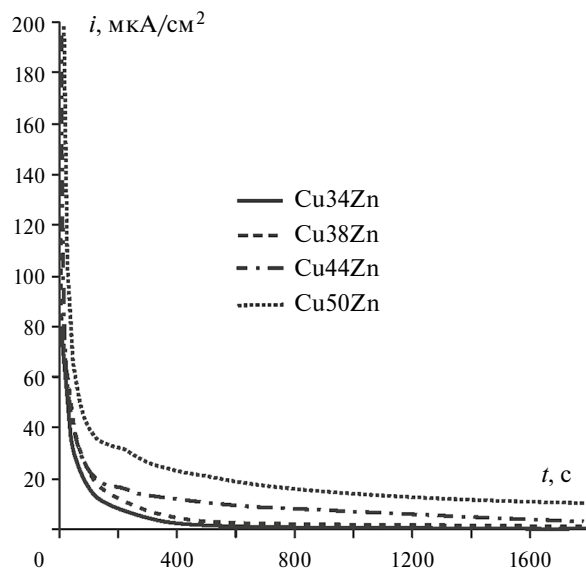


Рис. 3. Анодные хроноамперограммы на сплавах Cu-Zn в 0.1 М КОН при $E = -0.17$ В.

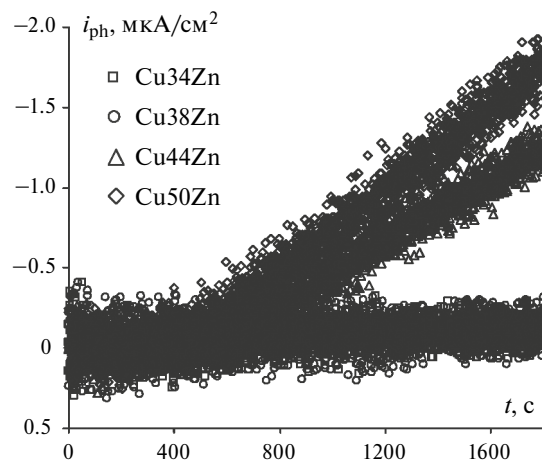


Рис. 4. Зависимость фототока от продолжительности анодного окисления сплавов Cu-Zn.

Принимая, что $f(1-R) = 1$, можно рассчитать квантовый выход в условиях регистрации максимального фототока:

$$\eta^{max} = i_{ph}^{max} / e\Phi_0. \quad (11)$$

Расчет количественных параметров оксидов

Зависимости плотности фототока от времени перестроены в координатах плотность фототока — толщина. Для расчета толщины оксидной пленки по закону Фарадея принимали, что выход по току анодного образования оксида Cu(I) составляет 99.5%, как и на чистой меди в аналогичных условиях [37]. Сопоставление зависимостей толщины пленки L от времени и плотности фототока i_{ph} от времени позволило перейти к зависимостям i_{ph} от L (рис. 5), которые для всех электродов удовлетворительно согласуются

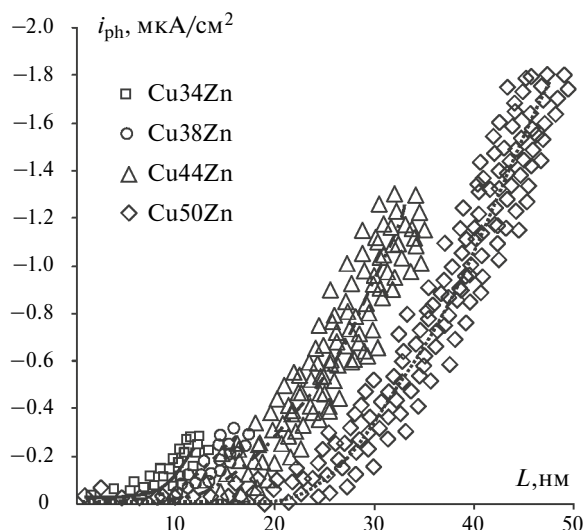


Рис. 5. Зависимость фототока от толщины оксида Cu(I) на сплавах Cu-Zn.

с теоретической моделью (10). Численная обработка полученных зависимостей проведена в программе TableCurve 2.0, используемой для регрессионного анализа. В ходе обработки найдены значения максимального фототока i_{ph}^{max} и показателя поглощения света α .

Особенность состоит в том, что из-за крайне малой толщины формирующейся оксидной пленки на зависимости i_{ph} от L удастся наблюдать лишь начальный участок, близкий к линейному. Соответствующее уравнение можно получить из (10) при малом значении аргумента: $i_{ph} = 2\alpha L i_{ph}^{max}$.

Концентрация акцепторных дефектов N_A и дебаевская длина экранирования L_D определяются по их взаимосвязи с шириной ОПЗ в соответствии с выражениями:

$$N_A = \frac{2\epsilon\epsilon_0 |E - E_{fb}|}{eW^2}, \tag{12}$$

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 N_A}}. \tag{13}$$

Здесь $\epsilon = 10.5$ – диэлектрическая проницаемость Cu_2O [43]; $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф м}^{-1}$ – диэлектри-

ческая постоянная; E – потенциал поляризации электрода; $E_{fb} = -0.23 \text{ В}$ – потенциал плоских зон Cu_2O [44]; $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$ – постоянная Больцмана; $T = 298 \text{ К}$ – температура.

Рассчитанные по (10)–(13) параметры для оксида Cu(I), сформированного на всех исследованных сплавах, приведены в табл. 2.

Анализ показывает, что фотоэлектрохимические параметры оксидных пленок определяются как элементным, так и фазовым составом исследуемых сплавов. Действительно, на сплавах, содержащих большее количество цинка и β -фазы, абсолютные значения максимального фототока в оксиде Cu(I) и квантового выхода выше, чем на сплавах с меньшим содержанием цинка и β -фазы. С ростом концентрации цинка от 0.34 до 0.50 и доли β -фазы от 0 до 100% максимальный фототок i_{ph}^{max} увеличивается более чем в 4 раза. Значения фототока в табл. 2 гораздо ниже представленных в [21–24], так как они получены при интенсивности освещения в 1000 раз ниже стандартной. Снижение интенсивности позволяет снизить вклад фотокоррозионных процессов. В результате квантовая эффективность сопоставима, например, с результатами, полученными в [45] для нанопроволок оксида цинка, составляющими 0.24...0.51% в зависимости от их длины.

Показатель поглощения света в оксиде Cu(I) на сплавах согласуется с данными литературы [19] и немонотонно возрастает с ростом концентрации цинка, обнаруживая максимум для оксида, сформированного на сплаве Cu44Zn. Для этого же сплава характерно максимальное значение концентрации акцепторных дефектов N_A в оксидной пленке. Соответственно, ширина области пространственного заряда W в оксиде Cu(I), сформированном на этом сплаве, минимальна.

Для оксида Cu(I), сформированного на меди в сходных условиях, в [37] зарегистрированы на порядок более высокие значения α и N_A , соответственно более низкие значения W . Снижение концентрации дефектов структуры оксида при

Таблица 2. Фотоэлектрохимические характеристики оксида Cu(I) на сплавах Cu-Zn

Электрод	$-i_{ph}^{max}$, мА/см ²	η^{max} , %	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	$N_A \cdot 10^{-16}$, см ⁻³	W , нм
Cu [37]	2.20	0.19	7.60	4.80	40.7
Cu34Zn	0.81	0.07	0.50	0.06	460.5
Cu38Zn	0.74	0.06	0.46	0.05	500.6
Cu44Zn	2.48	0.33	1.54	0.57	149.5
Cu50Zn	3.54	0.28	0.96	0.22	239.9

переходе от чистой меди к сплавам способствует повышению кристалличности и фотокаталитической активности.

Отметим для сравнения, что при исследовании оксидов цинка, в которых часть атомов цинка замещалась атомами меди, обнаружено увеличение концентрации донорных дефектов от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, с ростом доли атомов меди от 0 до 8 ат. % [46]. Концентрация акцепторных дефектов в оксиде Cu(I), определенная в [47] методом импедансометрии в темновых условиях, составила $5.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для тонких пленок и нанопроволок Cu_2O эти значения еще выше: $5.6 \cdot 10^{22}$ и $1.9 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ [48].

Системы, исследованные в данной работе, обладают меньшим количеством дефектов. Наиболее высокую эффективность в процессе фотоэлектрохимического разложения воды проявляет оксидная пленка, сформированная на сплаве Cu50Zn, характеризующемся максимальным содержанием цинка и представляющем собой β -фазу. При относительно невысокой концентрации акцепторных дефектов в ней генерируется фототок с наибольшей амплитудой. Кроме того, фототок и квантовая эффективность на сплаве Cu50Zn оказываются даже выше, чем в оксиде Cu(I), сформированном на чистой меди (см. табл. 2).

Измерение фотопотенциала

После отключения поляризации регистрируется положительный фотопотенциал, подтверждающий p -тип проводимости анодно сформированной оксидной пленки. Зависимость фотопотенциала от времени незначительна (рис. 6).

Небольшое увеличение во времени может быть связано с химическим доокислением материала электрода и утолщением оксидной плен-

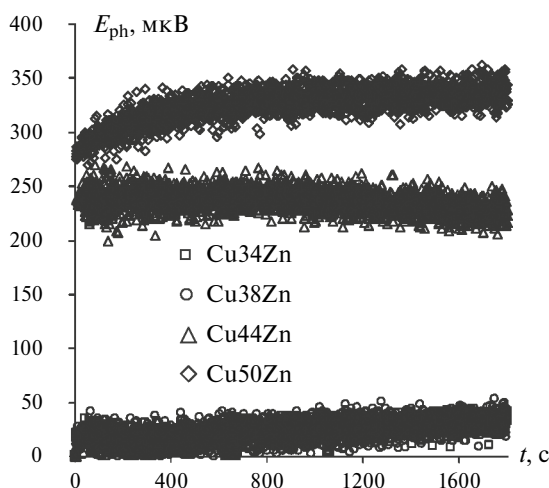


Рис. 6. Зависимость фотопотенциала от времени после окончания анодного окисления сплавов Cu-Zn.

ки. Фотопотенциал E_{ph} , достигаемый к моменту окончания его регистрации, увеличивается примерно в 8.5 раз с ростом концентрации цинка от 0.34 до 0.50 и доли β -фазы от 0 до 100%. Таким образом, оксидная пленка, анодно сформированная на сплаве Cu50Zn в щелочной среде при потенциалах формирования оксида Cu(I), может рассматриваться как наиболее активный материал с точки зрения фотоэлектрокаталитических превращений, поскольку генерирует и максимальный фототок, и максимальный фотопотенциал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксиды меди, анодно сформированные на сплавах меди с атомной долей цинка от 0.34 до 0.50, характеризуются p -типом проводимости и преобладанием акцепторных дефектов. С ростом концентрации цинка в сплаве от 34 до 50 ат. % и повышением доли β -фазы в структуре латуни от 0 до 100% фототок в анодно сформированных оксидных пленках увеличивается в 4.5 раза, а фотопотенциал — в 8.5 раз, что свидетельствует о значительном улучшении их фотоэлектрокаталитических характеристик. Наиболее перспективным материалом для фотоэлектрокаталитических превращений из исследованных является оксид Cu(I), анодно сформированный на сплаве с концентрацией цинка 50 ат. % и структурой β -фазы. При сравнительно невысокой концентрации дефектов он демонстрирует наибольшие значения фотопотенциала и фототока при довольно высоком значении квантовой эффективности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части исследования свойств функциональных материалов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wan, X., Zhu, G., Zhou, Z., and Guan, X., Recent progress on molecular catalysts integrated photoelectrochemical systems for water oxidation, *Mater. Today Catal.*, 2024, vol. 4, 100042. <https://doi.org/10.1016/j.mtcata.2024.100042>
2. Fu, L., Li, Z., and Shang, X., Recent surficial modification strategies on BiVO_4 based photoanodes for

- photoelectrochemical water splitting enhancement, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2024, vol. 55, p. 611. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.253>
3. Tezcan, F., A new synthesis route of Bi_2S_3 with solvothermal deposition in photoelectrochemical hydrogen production, *J. Molec. Structure*, 2024, vol. 1301, 137418. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137418>
 4. Nabgan, W., Alqaraghuli, H., Owgi, A.H.K., Ikram, M., Vo, D.-V.N., Jalil, A., Djellabi, R., Nordin, A.H., and Medina, F., A review on the design of nanostructure-based materials for photoelectrochemical hydrogen generation from wastewater: Bibliometric analysis, mechanisms, prospective, and challenges, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2024, vol. 52, Part C, p. 622. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.152>
 5. Becerra-Paniagua, D.K., Torres-Arellano, S., Martinez-Alonso, C., Luévano-Hipólito, E., and Sebastian, P.J., Facile and green synthesis of $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ composite for photocatalytic H_2 generation, *Mater. Sci. in Semiconductor Proc.*, 2023, vol. 162, 107485. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107485>
 6. Arunodaya, J., Nayak, N., and Sahoo, T., Tailoring the optical and electrical behavior of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction by varying the Zn^{2+} ion concentration for solar-cell applications, *Micro and Nanostructures*, 2023, vol. 174, 207488. <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2022.207488>
 7. Alruwaili, M., Roy, A., Alhabradi, M., Yang, X., Chang, H., and Tahir, A.A., Heterostructured $\text{WO}_3\text{--TiVO}_4$ thin-film photocatalyst for efficient photoelectrochemical water splitting, *Heliyon*, 2024, vol. 10, e25446. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25446>
 8. Clarizia, L., Nadagouda, M.N., and Dionysiou, D.D., Recent advances and challenges of photoelectrochemical cells for hydrogen production, *Current Opinion in Green and Sustainable Chem.*, 2023, vol. 41, 100825. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100825>
 9. Karaca, A.E. and Dincer, I., Development of a new photoelectrochemical system for clean hydrogen production and a comparative environmental impact assessment with other production methods, *Chemosphere*, 2023, vol. 337, 139367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139367>
 10. Azizi-Toupkanloo, H., Karimi-Nazarabad, M., Eftekhari, M., and Beshkani, A., Load transfer engineering via synergy of BiOI heterojunction with Ag and loading cocatalyst of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ in photoelectrochemical water splitting, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2024, vol. 57, p. 379. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.197>
 11. He, H., Liao, A., Guo, W., Luo, W., Zhou, Y., and Zou, Z., State-of-the-art progress in the use of ternary metal oxides as photoelectrode materials for water splitting and organic synthesis, *Nano Today*, 2019, vol. 28, 100763. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100763>
 12. Li, J., Cui, M., Guo, Z., Liu, Z., and Zhu, Z., Synthesis of dumbbell-like CuO--BiVO_4 heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Mater. Lett.*, 2014, vol. 130, p. 36. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.084>
 13. Septina, W., Gunawan, Shobih, Monov, X.I., and Nursam, N.M., Improved performance of protected CuO photocathodes evaluated by photoelectrochemical characterizations using hydrogen peroxide, *Mater. Lett.*, 2024, vol. 357, 135735. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135735>
 14. Li, J., Feng, Qian, F., Guo, C., Wang, N., Chen, Z., and Wang L., Photoelectrochemical effect of Cu_2O on the corrosion behavior of Cu in sodium sulfate solution, *J. Mater. Sci. & Technol.*, 2023, vol. 160, p. 46. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.03.020>
 15. Somasundaram, S., Chenthamarakshan, C.R.N., de Tacconi, N.R., and Rajeshwar, K., Photocatalytic production of hydrogen from electrodeposited p- Cu_2O film and sacrificial electron donors, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, p. 4661. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.06.028>
 16. Chen, Q., Zeng, X., and Flandre, D., Impact of passivation layer on the subthreshold behavior of p-type CuO accumulation-mode thin-film transistors, *Solid-State Electronics*, 2024, vol. 214, 108878. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2024.108878>
 17. Masudy-Panah, S., Siavash Moakhar, R., Chua, C.S., Tan, H.R., Wong, T.I., Chi, D., and Dalapati, G.K., Nanocrystal engineering of sputter-grown CuO photocathode for visible-light-driven electrochemical water splitting, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 1206. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09613>
 18. Norouzi, A. and Nezamzadeh-Ejehieh, A., Investigation of the simultaneous interactions of experimental variables and mechanism pathway in the photodegradation of methylene blue by binary $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ photocatalyst, *Mater. Res. Bull.*, 2023, vol. 164, 112237. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112237>
 19. Çetinel, A., Characterization of octahedral Cu_2O nanostructures grown on porous silicon by electrochemical deposition, *Mater. Chem. and Phys.*, 2022, vol. 277, 125532. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125532>
 20. Zhao, Y., Jiang, D., and Zhao, M., A spectrally selective self-powered photodetector utilizing a $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction, *Appl. Surface Sci.*, 2023, vol. 636, 157800. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157800>
 21. Septina, W., Prabhakar, R.R., Wick, R., Moehl, T., and Tilley, S.D., Stabilized solar hydrogen production with CuO/CdS heterojunction thin film photocathodes, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1735. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05248>
 22. Paracchino, A., Laporte, V., Sivula, K., Grätzel, M., and Thimsen, E., Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction, *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, p. 456. <https://doi.org/10.1038/nmat3017>

23. Morales-Guio, C.G., Tilley, S.D., Vrubel, H., Grätzel, M., and Hu, X., Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst, *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, p. 3059.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4059>
24. Lim, Y-F., Chua, C.S., Lee, C.J.J., and Chi, D., Sol-gel deposited Cu₂O and CuO thin films for photocatalytic water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 25928.
<https://doi.org/10.1039/C4CP03241A>
25. Tezcan, F., Mahmood, A., and Kardaş, G., The investigation of Cu₂O electrochemical deposition time effect on ZnO for water splitting, *J. Molecular Structure*, 2019, vol. 1193, p. 342.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.052>
26. Ma, C., Liu, Z., Cai, Q., Han, C., and Tong, Z., ZnO photoelectrode simultaneously modified with Cu₂O and Co-Pi based on broader light absorption and efficiently photogenerated carrier separation, *Inorganic Chem. Frontiers*, 2018, vol. 5, p. 2571.
<https://doi.org/10.1039/C8QI00596F>
27. Kang, Z., Yan, X., Wang, Y., Bai, Z., Liu, Y., Zhang, Z., Lin, P., Zhang, X., Yuan, H., Zhang, X., and Zhang, Y., Electronic structure engineering of Cu₂O film/ZnO nanorods array all-oxide *p-n* heterostructure for enhanced photoelectrochemical property and self-powered biosensing application, *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, p. 7882.
<https://doi.org/10.1038/srep07882>
28. Jiang, X., Lin, Q., Zhang, M., He, G., and Sun, Z., Microstructure, optical properties, and catalytic performance of Cu₂O-modified ZnO nanorods prepared by electrodeposition, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, vol. 10, p. 30.
<https://doi.org/10.1186/s11671-015-0755-0>
29. Abd-Ellah, M., Thomas, J.P., Zhang, L., and Leung, K.T., Enhancement of solar cell performance of *p*-Cu₂O/*n*-ZnO-nanotube and nanorod heterojunction devices, *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 2016, vol. 152, p. 87.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.022>
30. Zhao, Y., Zhao, M., Jiang, D., and Gu, J., Pyramidal island for enhance response in ZnO/Cu₂O heterojunction self-powered photodetector, *J. Luminescence*, 2024, vol. 267, 120378.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120378>
31. Zhou, P., Erning, J.W., and Ogle, K., Interactions between elemental components during the dealloying of Cu-Zn alloys, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 293, p. 290.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.181>
32. Thomas, S., Cole, I.S., Sridhar, M., and Birbilis, N., Revisiting zinc passivation in alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 97, p. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.008>
33. Dirkse, T.P. and Hampson, N.A., The anodic behavior of zinc in aqueous KOH solution – II. Passivation experiments using linear sweep voltammetry, *Electrochim. Acta*, 1972, vol. 17, p. 387.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(72\)80037-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(72)80037-9)
34. Zhou, P., Hutchison, M.J., Scully, J.R., and Ogle, K., The anodic dissolution of copper alloys: pure copper in synthetic tap water, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 191, p. 548.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.093>
35. Chao, C.Y., Lin, L.F., and Macdonald, D.D., A point defect model for anodic passive films. I. Film growth kinetics, *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, p. 1187.
<https://doi.org/10.1149/1.2127591>
36. Lin, L.F., Chao, C.Y., and Macdonald, D.D., A point defect model for anodic passive films. II. Chemical breakdown and pit initiation, *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, p. 1194.
<https://doi.org/10.1149/1.2127592>
37. Vvedenskii, A., Grushevskaya, S., Ganzha, S., and Eliseev, D., Copper oxides: kinetics of formation and semiconducting properties. Part I. Polycrystalline copper and copper-gold alloys, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 2755.
<https://doi.org/10.1007/s10008-014-2522-z>
38. Нестерова, М.Ю., Грушевская, С.Н., Введенский А.В. Фотоэлектрохимия оксидов меди, анодно сформированных на Cu–Zn сплавах, *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017. Т. 19. № 3. с. 384. [Nesterova, M. Yu., Grushevskaya, S.N., and Vvedenskii, A.V., Photoelectrochemistry of copper oxides anodically formed on Cu–Zn alloys, *Condensed Matter and Interphase*, 2017, vol. 19, no. 3, p. 384.]
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/215>
39. Pawley, G.S., Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Crystallography*, 1981, vol. 14, p. 357.
<https://doi.org/10.1107/S0021889881009618>
40. Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U., and Nénert, G., The HighScore suit, *Powder Diffraction*, 2014, vol. 29, p. S13.
<https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>
41. Dezfoolian, M., Rashchi, F., and Nekouei, R.K., Synthesis of copper and zinc oxides nanostructures by brass anodization in alkaline media, *Surface and Coatings Technol.*, 2015, vol. 275, p. 245.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.011>
42. Кудряшов, Д.А., Грушевская, С.Н., Ганжа, С.В., Введенский, А.В. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на свойства тонких анодных пленок оксида Ag (I). Ч. 1. Фототок. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45. № 5. С. 451. [Kudryashov, D.A., Grushevskaya, S.N., Ganzha, S.V., and Vvedenskii, A.V., Effect of the crystal face orientation and alloying with gold on the properties of thin anodic films of Ag(I) oxide: I. Photocurrent, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2009, vol. 45, no. 5, p. 501.]
<https://doi.org/10.1134/S2070205109050013>
43. *Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства*

- важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность, СПб.: НПО "Профессионал", 2006. 1464 с. [New Handbook of Chemist and Technologist. General information. Structure of substances. Physical properties of the most important substances. Aromatic compounds. Chemistry of photographic processes. Nomenclature of organic compounds. Technique of laboratory works. Fundamentals of technology. Intellectual property (in Russian), Saint Petersburg: SEO "Professional", 2006. 1464 p.]
44. Collisi, U. and Strehblow, H.-H., The formation of Cu_2O layers on Cu and their electrochemical and photoelectrochemical properties, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, vol. 284, p. 385.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85046-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85046-8)
45. Vanalakar, S.A., Mali, S.S., Pawar, R.C., Dalavi, D.S., Mohalkar, A.V., Deshamukh, H.P., and Patil, P.S., Farming of ZnO nanorod-arrays via aqueous chemical route for photoelectrochemical solar cell application, *Ceram. Intern.*, 2012, vol. 38, p. 6461.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.023>
46. Hsu, Y.-K. and Lin, C.-M., Enhanced photoelectrochemical properties of ternary $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ nanorods with tunable band gaps for solar water splitting, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 74, p. 73.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.165>
47. Hsu, Y.-K., Yu, C.-H., Chen, Y.-C., and Lin, Y.-G., Synthesis of novel Cu_2O micro/nanostructural photocathode for solar water splitting, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, p. 62.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.003>
48. Sunkara, S., Vendra, V.K., Kim, J.H., Druffel, T., and Sunkara, M.K., Scalable synthesis and photoelectrochemical properties of copper oxide nanowire arrays and films, *Catalysis Today*, 2013, vol. 199, p. 27.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.014>