

## РАЗРАБОТКА ПОРИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

М.А. Бисенова<sup>1\*</sup>, Р.Е. Бейсенов<sup>1,2</sup>, А.Л. Мереке<sup>1,2</sup>, Е.Е. Бейсенова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, ул. Сапнаева, 22, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Физико-технический институт, ул. Ибрагимова, 11, Алматы, Казахстан

### АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты изменения размеров пор в зависимости от количества порообразующего агента и измерения удельной поверхности в зависимости от температуры спекания. Трехмерный пористый фотоанод производился из смеси наноразмерных порошков  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , и  $\text{TiO}_2$  с различным количеством порообразующих агентов для дальнейшего смешивания в водном растворе. Исследования морфологии трехмерного тонкопленочного пористого фотоанода методами сканирующего электронного микроскопа показало образование пористой структуры с субмикронными размерами пор зависящих от добавляемого порообразующего агента. Наибольшая площадь поверхности трехмерной структуры будет достигнута с использованием разработанной технологии, использующей смеси материалов, которые играют роль порообразователей в материале анода, которая позволяет повысить эффективность поглощения света за счет создания смешанной или многослойной структуры из нескольких фотокаталитических материалов.

*Ключевые слова:* расщепление воды, генерация водорода, пористые материалы, фотоанод,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CoTiO}_3$ .

### 1. Введение

В настоящее время в мире наблюдается высокий спрос на энергию, вызванный расширением промышленного сектора, а также увеличением населения мира. В результате происходит устойчивое истощение не возобновляемых ископаемых видов топлива. Это также приводит к значительным выбросам загрязняющих веществ, таких как  $\text{CO}_2$ , что способствует парниковым газам и другим вредным загрязнителям [1-3]. Также ожидается, что эти проблемы будут сопровождаться неуклонным ростом стоимости энергии и возобновлением обеспокоенности относительно безопасности энергоснабжения и изменения климата [2]. Таким образом, очень важно и интересно продвигать новые альтернативные и экологически чистые источники энергии.

Водородная энергия считается хорошей альтернативой будущей чистой энергии. Тем не менее, возобновляемая энергия вносит только около 5% промышленного производства водорода посредством электролиза воды, в то время как остальные 95% водорода в основном получают из ископаемого топлива [4]. Производство водорода с использованием фотокаталитического разделения воды путем модификации  $\text{TiO}_2$ , и возобновляемого сырья в воде предлагает многообещающий метод для чистого, недорогого и экологически чистого производства водорода. Прямое использование водорода в качестве топлива может обеспечить гораздо более чистую и гораздо менее дорогую альтернативу топливу [5-8]. Двигатели, работающие на водороде, почти не загрязняют окружающую среду. Водород – самый простой и распространенный элемент во вселенной. 75% массы вселенной состоит

\*Ответственный автор  
E-mail: m-bisenova@list.ru (М.А. Бисенова)

из водорода, бесцветного газа без запаха. Хотя водород не встречается в природе, его всегда можно найти в сочетании с другими элементами, такими как: вода и органические соединения [9]. Кроме того, водород имеет высокое содержание энергии и в настоящее время является полезным «химическим сырьем» в различных отраслях промышленности.

Таким образом, в настоящее время задача состоит в том, чтобы производить водород из возобновляемых ресурсов. В этом отношении водород можно рассматривать как вторичный энергоноситель, который сначала производится из других альтернативных возобновляемых видов сырья. Производство водорода имеет значительные возможности в следующих областях:

1. Водород из солнечной энергии или получение водорода путем фотокаталитического расщепления воды;

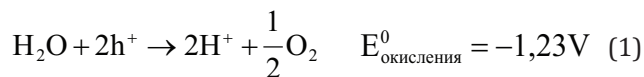
2. Водород из газификации биомассы или водород, полученный с использованием биологических организмов (бактерий или водорослей);

3. Водород из фотоэлектрической системы или водород, полученный с использованием фотоэлектрохимических элементов [10-13].

Фотокаталитическое расщепления воды представляет собой идеальную технологию для получения водорода и одновременного удаления широкого спектра органических загрязнителей [14-18]. Фотокатализ был изучен для очистки воды и воздуха, а в последние годы - для производства водорода из-за его низкой стоимости, экологически чистые и потенциально эффективные методы [19].

Фудзисима и Хонда первыми опубликовали общую идею фотокаталитического расщепления воды с помощью электрода из диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) [20-22]. С этой работы, началось многочисленное исследование по расщеплению воды на основе полупроводниковых материалов, особенно через гетерогенный катализ. Полупроводники имеют перекрывающиеся валентные зоны и зоны проводимости с шириной запрещенной зоны между ними, что для диэлектриков и проводников. При достижении достаточной фотохимической энергии, возбужденные электроны переходят в зону проводимости, оставляя электронные дырки в валентной зоне и избыточные электроны в зоне проводимости [23]. Эти электронно-дырочные пары играют ключевую роль в окислительно-восстановительных реакциях при процессе расщепления воды. Электроны ответственны за сокращение числа протонов в

молекулах водорода, а анионы кислорода, которые будут окисляться в дырках. Для иницирования окислительно-восстановительной реакции самый высокий уровень валентной зоны должен быть более положительным, чем уровень окисления воды ( $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ , 1,23 V против Стандартного водородного электрода, СВЭ), а самый низкий уровень зоны проводимости должно быть более отрицательным, чем потенциал выделения водорода ( $E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ , 0 V против НВЭ).



Поэтому минимальная ширина запрещенной зоны фотокатализатора для расщепления воды должна быть 1,23 эВ. Следовательно,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{BiVO}_4$  являются хорошими кандидатами для фотокаталитического расщепления воды. [24-27]. Тем не менее некоторые типичные полупроводники, такие как SiC, ZnO и CdS, даже если их ширина запрещенной зоны хорошо вписывается в окислительно-восстановительный потенциал расщепления воды, не являются активными для воды из-за фотокоррозии. Фотокоррозия происходит, когда анион из самого катализатора окисляется с фотогенерированными дырками вместо воды. Еще одной проблемой является то, что большинство полупроводниковых катализаторов работают только под действием ультрафиолетового (УФ) излучения состоящей 4% от общей солнечной энергии [28]. Для повышения солнечной энергетической эффективности фотокатализатора с возможностью работы в видимом свете весьма желательны, так как видимый свет составляет почти половину поступающей солнечной энергии. Ширина запрещенной зоны полупроводниковых материалов должна быть не менее 3эВ, чтобы иметь отклик на видимый свет. В ряде научных работ говорится, что полупроводниковые катализаторы в сочетании с углеродными материалами или частицами драгоценных металлов, имеют лучшую реакцию на видимый свет [29-31]. Кроме того, сульфиды металлов, нитриды металлов, а также катализаторы со-

держателе металлы также являются перспективными каталитическими системами для фотокаталитического расщепления воды под действием видимого света.

## 2. Материалы и методы

Для получения сверхтонких фотокаталитических анодов использовались наноразмерные особо чистые (ОСЧ) порошки чистотой 99.9% и дисперсностью 50-70 нм. Стехиометрический состав порошка  $(\text{Co}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$  рассчитывался из уравнений (4), где был проведен расчет стехиометрического состава через отдельные компоненты:

$$(\text{Co}_{0,50} \times \text{Ti}_{0,50})\text{O}_3 = 0,50 \times \text{Co}_{\text{масса}} + 0,50 \times \text{Ti} + 3 \times \text{O}_{\text{масса}} \quad (4)$$

На рис. 1 показана схема получения пористой структуры. Все операции по взвешиванию проводились на аналитических весах высокой точности с четырьмя нулями после запятой. Полученная навеска предварительно смешивалась и промалывалась в агатовой ступке. Предварительно перемешанная шихта порошка  $\text{CoTiO}_3$  засыпалась в цилиндрическую емкость из карбида вольфрама и заполнялась шарами из карбида вольфрама с диаметром 5 мм. Карбид вольфрамовый цилиндр с шарами и порошком устанавливался в шаровую мельницу «SPRX8000» оснащенного таймером времени обработки. Смесь порошков промалывалась в течение 20 мин. Измельченная смесь порошков смешивалась в водном растворе с различным количеством пропанта (порообразующим агентом), субмикронного размера (который испаряется при низких температурах). Тонкие покрытия с различными фотокаталитическими материалами наносятся на поверхность Ni фольги (которая предва-

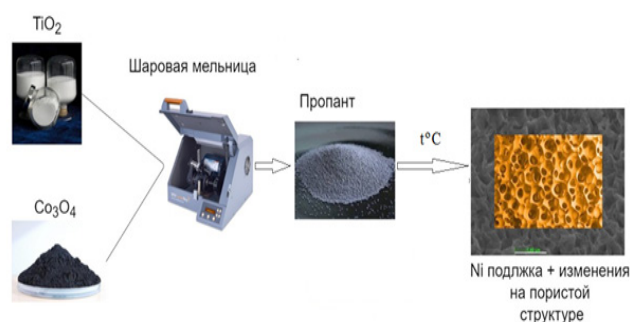


Рис. 1. Схема получения пористой структуры с добавлением порообразующего агента.

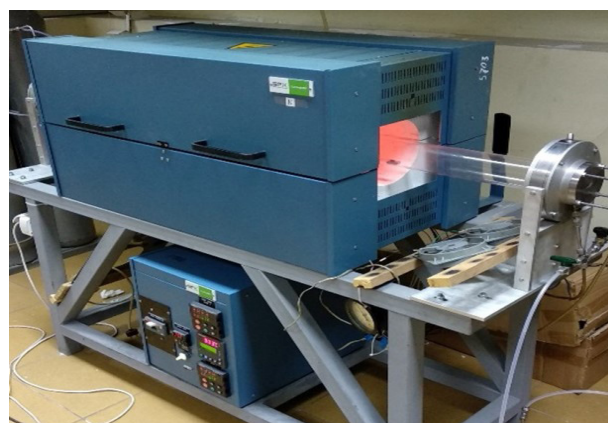


Рис. 2. Высокотемпературная 3-зонная печь SPX (Германия) для спекания шихты  $\text{CoTiO}_3$ .

рительно была отчищена) и быстро спекают в высокотемпературная 3 зонная печь SPX (Германия) при температуре 900°C в течение 2 часов в атмосфере воздуха (рис. 2.).

На таблице 1 приведены результаты анализа полученного тонкопленочного фотокаталитического анода с различным количеством порообразующего агента в водном растворе, на сканирующем электронном микроскопе компании JSM-6490LA, JEOL.

Таблица 1. Параметры получения тонких пленок с добавлением различного количество пропанта

№	Название	Кол-во добавленного пропанта в водный раствор по молярной массе от массы полученного образца	Температура отжига/время
1	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	50%	900 °C/2 часа
2	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	30%	900 °C/2 часа
3	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	27%	900 °C/2 часа
4	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	24%	900 °C/2 часа
5	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	21%	900 °C/2 часа
6	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	19%	900 °C/2 часа

### 3. Результаты и обсуждения

Проведенные исследования полученных образцов показали, что полученная композитная структура является перспективным материалом для возможного применения в фотокаталитическом разложении воды под действием ультрафиолетового излучения. Так ряд работ [32] свидетельствует о применении оксида титана и оксида кобальта для эффективного разложения воды по отдельности, однако, предложенная в работе метода позволит получить композитный материал на основе как оксида титана с добавлением оксида кобальта.

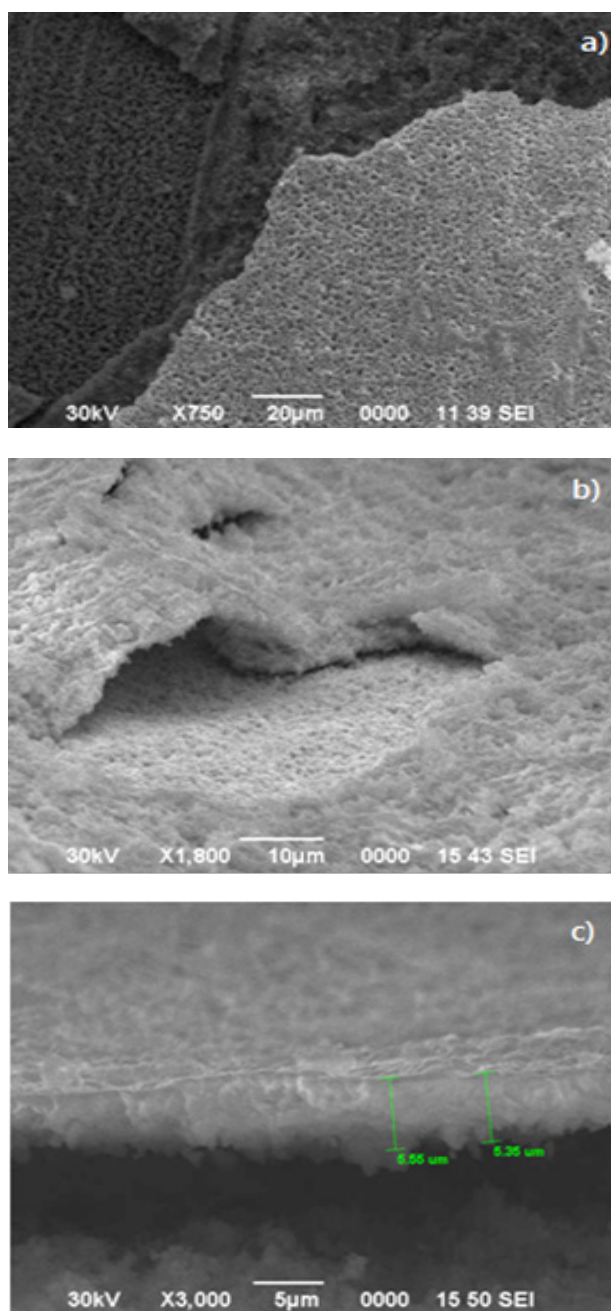


Рис. 3. СЭМ поверхности пористого фотокаталитического анода на Ni подложке.

На рис. 3 показана морфология поверхности тонких пленок бинарных и сложных оксидов, полученных при помощи добавления порообразующего агента. Поверхность полученных образцов является однородной с пористой многослойной структурой рис. 3 (a) и (b). Исследование по определению толщины нанесенного слоя проходило при помощи поперечного сечения тонкой пленки и никелевой подложки. Средняя толщина полученных пленок от 5 до 6 мкм рис. 3 (c).

На рис. 4 (a, b) показаны СЭМ снимки поверхности тонкопленочного пористого анода с добавлением в смесь порошков 50% по молярной массе от общего количества навески порообразующего агента рис. 4 (a). Из исследования морфологии рис. 4 (a) можно сделать вывод, что большое количество порообразующего агента в составе порошков приводит к ухудшению процесса спекания, так как порообразующий агент в большом количестве начал испаряться из состава образца и приводит к рыхлости структуры и уменьшению прочности, средний размер достигалось до 90 мкм. Уменьшение из состава порообразующего агента на 20% (конечное количество порообразующего агента в

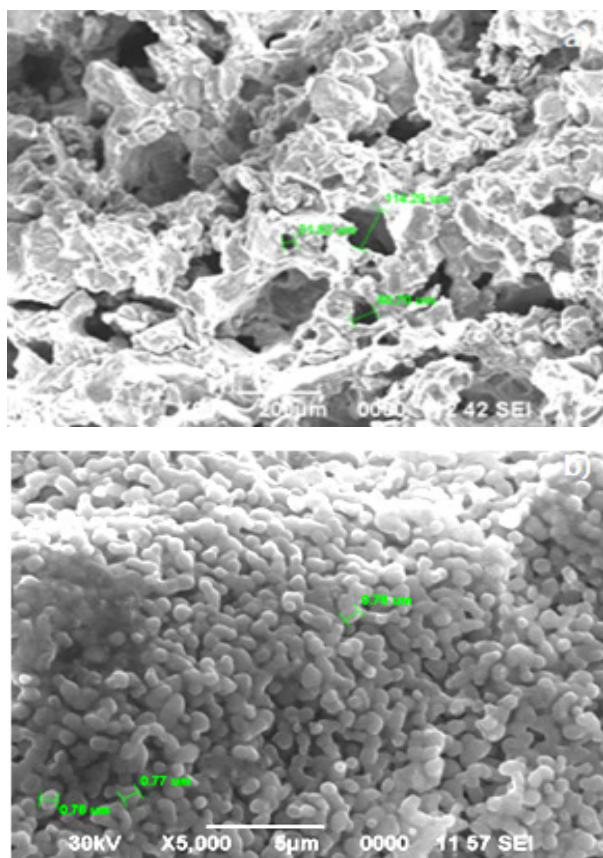


Рис. 4. СЭМ поверхности пористого фотокаталитического анода с добавлением порообразующего агента на Ni фольге: а) 50%; б) 30%.

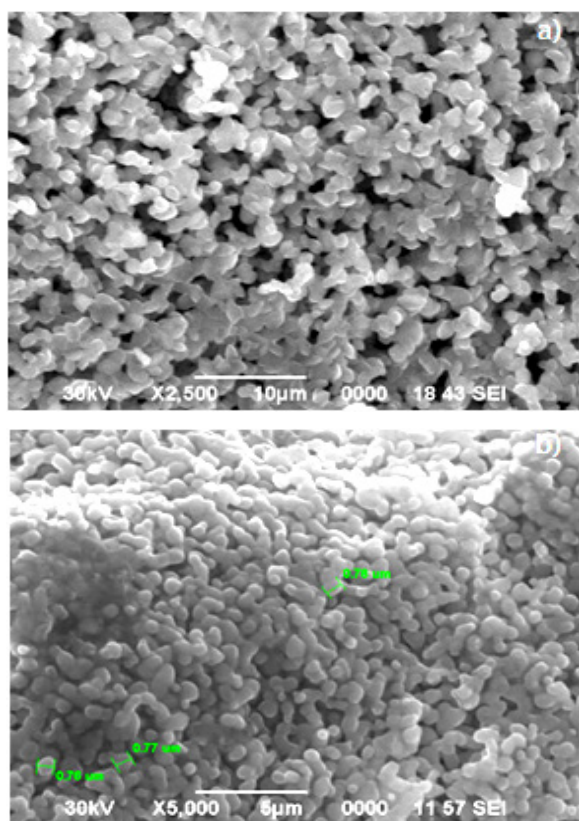


Рис. 5. СЭМ поверхности пористого фотокаталитического анода с добавлением парообразующего реагента на Ni подложке: а) 27%; б) 24%.

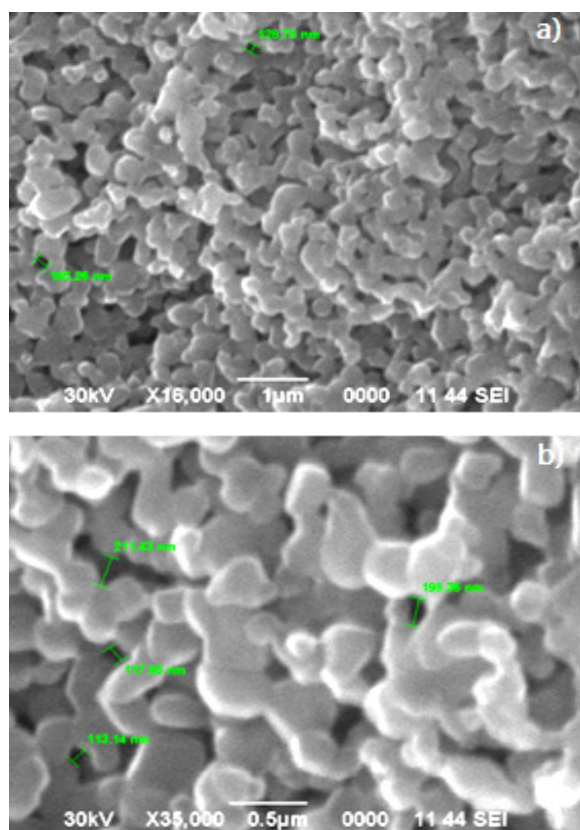


Рис. 6. СЭМ поверхности пористого фотокаталитического анода с добавлением парообразующего реагента на Ni подложке: а) 21%; б) 19%.

составе 30%) привело к улучшению, как прочности, так и морфологии образца рис. 4 (b). Из морфологии поверхности образца 4 (b), можно сделать вывод, что поверхность образца является однородной пористой с размером пор до 1.76 мкм.

По мере уменьшения количество порообразующего агента из состава образца было замечено увеличению механической прочности за счет лучшего спекания порошков между собой и уменьшению размеров пор рис. 5. (a) и (b). СЭМ поверхности образцов с 27% и 24% порообразующего агента показала однородную поверхность, размеры пор уменьшились с 1.76 мкм (рис. 5. (b)) до 1 мкм (рис. 5. (a)) и 0.77 мкм (рис. 5 (b)). В следствии можно сделать вывод, что уменьшение количество порообразующего агента в составе образца приводит к более контролируемому испарению агента во время спекания.

Морфология поверхности образцов с 21% и 19% порообразующего агента в составе показала уменьшение размеров пор до 211,43 нм (рис. 6 (a)) и 113,14 нм (рис. 6. (b)). В следствии уменьшение количество порообразующего агента спекание гранул порошка видно отчетливо, механическая прочность увеличилось.

Из рисунков СЭМ было замечена, что поверхность у образцов однородная пористая структура со средним размером пор 90 мкм в образце с 50% порообразующего агента до 113.14 нм в образце с 19% порообразующего агента. При этом было замечено, что размеры пор и механическая прочность на прямую зависит от количество добавленного порообразующего агента в порошок.

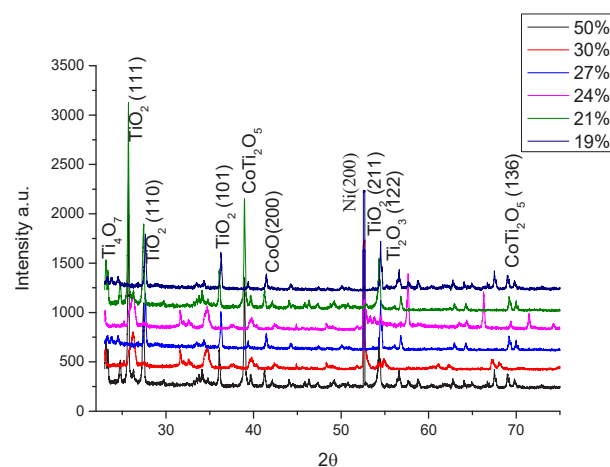


Рис. 7. Рентгеноструктурный анализ фото-анодного материала с различным количеством порообразующего агента в водном растворе.

Рентгеноструктурный анализ фотоанодного материала с различным количеством порообразующего агента в водном растворе (рис. 7) показал высокую интенсивность пика, что свидетельствует о высокой кристалличности и с ориентированности кристаллитов вдоль преимущественного направления роста. А также отсутствие пиков порообразующего агента указывает на полное испарение из состава пористого катода.

#### 4. Заключение

В данной статье была разработана методика получения фотокаталитических анодных материалов из бинарных и сложных оксидов при проведении процесса с использованием порообразующего агента. Была подобрана оптимальное время измельчения и смешивания наноразмерных частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , и  $\text{TiO}_2$  для получения трехмерного пористого фото-анодного материала. Были подготовлены наноразмерные смесь порошков  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , и  $\text{TiO}_2$  с различным количеством порообразующего агента для дальнейшего смешивания в водном растворе. Разработали методику нанесения слоев фотоанода на поверхность Ni подложки с дальнейшим спеканием в трубчатой печи. Исследование морфологии трехмерного тонкопленочного пористого фото-анода методами СЭМ показало образование пористой структуры с субмикронными размерами пор зависящих от количества добавляемого порообразующего агента. Исследование кристаллической решетки трехмерного тонкопленочного пористого фото-анода методами рентгеноструктурного анализа показала высокую интенсивность пика, что свидетельствует о высокой кристалличности и с ориентированности кристаллитов вдоль преимущественного направления роста.

#### Литература

[1]. Gunjakar L., Kim T., Kim N., Kim Y., Hwang S. Mesoporous Layer-by-Layer Ordered Nanohybrids of Layered Double Hydroxide and Layered Metal Oxide: Highly Active Visible Light Photocatalysts with Improved Chemical Stability // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol.133(38). – P.14998–15007.

[2]. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. – 1972. – Vol.238. – P.37–38.

[3]. Maeda K., Domen K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – Vol.1. – P.2655–2661.

[4]. Wang H., Jeong H.Y., Imura M., Wang L., Radhakrishnan L., Fujita N., Castle T., Terasaki O., Yamauchi Y. Shape- and size – controlled synthesis in hard templates: sophisticated chemical reduction for mesoporous monocrystalline platinum nanoparticles // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol.133. – P.14526–14529.

[5]. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2000. – Vol.1. – P.1–21.

[6]. Stolarczyk J.K., Bhattacharyya S., Polavarapu L., Feldmann J. Challenges and Prospects in Solar Water Splitting and  $\text{CO}_2$  Reduction with Inorganic and Hybrid Nanostructures // *ACS Catalysis* – 2018. – Vol.8. – P.3602–3635.

[7]. Miró P., Audiffred M., Heine T. Chem. Soc. An atlas of two-dimensional materials // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol.43. – P.6537–6554.

[8]. Jing Y., Ma Y., Li Y., Heine T. Nano Lett. Two-dimensional  $\text{Pd}_3\text{P}_2\text{S}_8$  semiconductors as photocatalysts for the solar-driven oxygen evolution reaction: a theoretical investigation // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol.17. – P.1833–1838.

[9]. Liu J., Qiao M., Zhu X., Jing Y., Li Y.  $\text{Ti}_2\text{PTe}_2$  monolayer: a promising two-dimensional anode material for sodium-ion batteries // *RSC Advances*. – 2019. – Vol.9. – P.15536–1554.

[10]. Jing Y., Ma Y., Wang Y., Li Y., Heine. Ultrathin Layers of  $\text{PdPX}$  (X=S, Se): Two Dimensional Semiconductors for Photocatalytic Water Splitting // *Chemistry A European Journal*, – 2017. – Vol.23. – P.13612–13616.

[11]. Qiao M., Liu J., Wang Y., Li Y., Chen Z.  $\text{PdSeO}_3$  Monolayer: Promising Inorganic 2D Photocatalyst for Direct Overall Water Splitting Without Using Sacrificial Reagents and Cocatalysts // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol.140. – P.12256–12262.

[12]. Zhang X., Zhao X., Wu D., Jing Y., Zhou Z.  $\text{MnPSe}_3$  Monolayer: A Promising 2D Visible-Light Photohydrolytic Catalyst with High Carrier Mobility // *Advanced Science* – 2016. – Vol.3. – P.1600062.

[13]. Zhang X., Zhang Z., Wu D., Zhang X., Zhao X., Zhou Z. Computational Screening of 2D Materials and Rational Design of Heterojunctions for Water Splitting Photocatalysts // *Small Methods* – 2018. – Vol.2. – P.1700359.

[14]. Andoshe D.M., Jeon J.-M., Kim S.Y., Jang H.W. Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanomaterials for solar water splitting //

- Electronic Materials Letters – 2015. – Vol.3. – P.323–335.
- [15]. Sa B., Li Y., Qi J., Ahuja R. Sun Z. Strain Engineering for Phosphorene: The Potential Application as a Photocatalyst // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2014. – Vol.118. – P.26560–26568.
- [16]. Gilmore K., Mohamed R. K., Alabugin I. V. The Baldwin rules: revised and extended. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. – 2016. – Vol.6. – P.487–514.
- [17]. Maitra U., Gupta U., De M., Datta R., Govindaraj A., Rao C.N.R. Highly Effective Visible-Light-Induced H<sub>2</sub> Generation by Single-Layer 1T-MoS<sub>2</sub> and a Nanocomposite of Few-Layer 2H-MoS<sub>2</sub> with Heavily Nitrogenated Graphene *Angew // Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – Vol.52. – P.13057–13061.
- [18]. Rahman M.Z., Kwong C.W., Daveya K., Qiao S.Z. 2D phosphorene as a water splitting photocatalyst: fundamentals to applications // *Energy Environment Science*. – 2016. – Vol.9. – P.709–728.
- [19]. Wang G., Slough W.J., Pandey R., Karna S.P. Degradation of phosphorene in air: understanding at atomic level // *2D Materials* – 2016. – Vol.3. – P.025011
- [20]. Dai J., Zeng X.C. Structure and stability of two dimensional phosphorene with O or NH functionalization // *RSC Advances*. – 2014. – Vol.4. – P.48017–48021.
- [21]. Jing Y., Zhou Z., Zhang J., Huang C., Li Y., Wang F. SnP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> monolayer: a promising 2D semiconductor for photocatalytic water splitting // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol.21. – P.21064–21069.
- [22]. Ran J., Zhu B., Qiao S.Z. Phosphorene Co-catalyst Advancing Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production // *Angew. Chem. Int. Ed., Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – Vol.56. – P.10373–10377.
- [23]. Yang H., Ma Y., Zhang S., Jin H., Huang B., Dai Y. GeSe@SnS: stacked Janus structures for overall water splitting // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol.7. – P.12060–12067.
- [24]. Yang H., Li J., Yu L., Huang B., Ma Y., Dai Y. A theoretical study on the electronic properties of in-plane CdS/ZnSe heterostructures: type-II band alignment for water splitting // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol.6. – P.4161–4166.
- [25]. Cai Y., Zhang G., Zhang Y.W. Polarity-Reversed Robust Carrier Mobility in Monolayer MoS<sub>2</sub> Nanoribbons // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol.136. – P.6269–6275.
- [26]. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M. S., Coleman J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials // *Science*, – 2013. – Vol.340. – P.1226419.
- [27]. Chhowalla M., Liu Z., Zhang H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol.44. – P.2584–2586.
- [28]. Shafique A., Samad A., Shin Y.H. Ultra low lattice thermal conductivity and high carrier mobility of monolayer SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>: a first principles study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol.19. – P.20677–20683
- [29]. Jiao Y., Zhou L., Ma F., Gao G., Kou L., Bell J., Sanvito S., Du A. Predicting Single-Layer Technetium Dichalcogenides (TcX<sub>2</sub>, X = S, Se) with Promising Applications in Photovoltaics and Photocatalysis // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol.8. – P.5385–5392.
- [30]. Tang C., Zhang C., Matta S.K., Jiao Y., Ostrikov K., Liao T., Kou L., Du A. Predicting New Two-Dimensional Pd<sub>3</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as an Efficient Photocatalyst for Water Splitting // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol.122. – P.21927–21932.
- [31]. Zhang G., Lan Z.A., Lin L., Lin S., Wang X. Overall water splitting by Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts without using sacrificial agents // *Chemical Science*. – 2016. – Vol.7. – P.3062–3066.
- [32]. Shirayama M., Kadowaki H., Miyadera T., Sugita M., Tamakoshi M., Kato M., Fujiseki T., Murata D., Hara S., Murakami T.N., Fujimoto S., Chikamatsu M., Fujiwara H. Optical Transitions in Hybrid Perovskite Solar Cells: Ellipsometry, Density Functional Theory, and Quantum Efficiency Analyses for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> // *Physical Review Applied*. – 2016. – Vol.5. – P.014012

## References

- [1]. Gunjekar L, Kim T, Kim N, Kim Y, Hwang S (2011) *J. Am. Chem. Soc.* 133:14998–15007. <https://doi.org/10.1021/ja203388r>
- [2]. Fujishima A, Honda K (1972) *Nature* 238:37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [3]. Maeda K, Domen K (2010) *J. Phys. Chem. Lett.* 1:2655 – 2661. <https://doi.org/10.1021/jz1007966>
- [4]. Wang H., Jeong H.Y., Imura M., Wang L., Radhakrishnan L., Fujita N., Castle T., Terasaki O., Yamauchi Y (2011) *J. Am. Chem. Soc.* 133:14526–14529. <https://doi.org/10.1021/ja2058617>
- [5]. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA (2000), *J. Photoch. Photobio. C* 1:1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
- [6]. Stolarczyk JK, Bhattacharyya S, Polavarapu L, Feldmann J (2018) *ACS Catal.*, 8:3602–3635. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00791>
- [7]. Miró P, Audiffred M, Heine T (2014) *Chem. Soc.*

- Rev. 43:6537–6554. <https://doi.org/10.1039/C4CS00102H>
- [8]. Jing Y, Heine T (2017) *J. Mater. Chem. A*. 17:1833–1838. <https://doi.org/10.1039/C8TA08111E>
- [9]. Liu J, Qiao M, Zhu X, Jing Y, Li Y (2019) *RSC Adv*. 9:15536–1554. <https://doi.org/10.1039/C9RA01686D>
- [10]. Jing Y, Ma Y, Wang Y, Li Y, Heine T (2017) *Chem. Eur. J*. 23:13612–13616. <https://doi.org/10.1002/chem.201703683>
- [11]. Qiao M, Liu J, Wang Y, Li Y, Chen J, (2018) *Chem. Soc.* 140:12256–12262. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07855>
- [12]. Zhang X, Zhao X, Wu D, Jing Y, Zhou Z (2016) *Adv. Sci.* 3:1600062. <https://doi.org/10.1002/advs.201600062>
- [13]. Zhang X, Zhang Z, Wu D, Zhang X, Zhao X, Zhou Z (2018) *Small Methods* 2:1700359. <https://doi.org/10.1002/smt.201700359>
- [14]. Andoshe DM, Jeon JM, Kim SY, Jang HW (2015) *Electron. Mater. Lett.* 3:323–335. <https://doi.org/10.1007/s13391-015-4402-9>
- [15]. Sa B, Li Y, Qi J, Ahuja R, Sun Z (2014) *J. Phys. Chem. C*. 118:26560–26568. <https://doi.org/10.1021/jp508618t>
- [16]. Gilmore K, Mohamed RK, Alabugin IV (2016) *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 6:487–514. <https://doi.org/10.1002/wcms.1261>
- [17]. Maitra U, Gupta U, De M, Datta R, Govindaraj A, Rao CNR (2013) *Angew. Chem. Int. Ed.* 52:13057–13061. <https://doi.org/10.1002/anie.201306918>
- [18]. Rahman MZ, Kwong CW, Davey K, Qiao SZ (2016) *Energ. Environ. Sci.* 9:709–728. <https://doi.org/10.1039/C5EE03732H>
- [19]. Wang G, Slough WJ, Pandey R, Karna SP (2016) *2D Mater.* 3:025011. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/025011>
- [20]. Dai J, Zeng XC (2014) *RSC Adv*. 4:48017–48021. <https://doi.org/10.1039/C4RA02850C>
- [21]. Jing Y, Zhou Z, Zhang J, Huang C, Li Y, Wang F (2019) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:21064–21069. <https://doi.org/10.1039/C9CP04143E>
- [22]. Ran J, Zhu B, Qiao S-Z (2017) *Angew. Chem. Int. Ed.* 56:10373–10377. <https://doi.org/10.1002/anie.201703827>
- [23]. Yang H, Ma Y, Zhang S, Jin H, Huang B, Dai Y (2019) *J. Mater. Chem. A*, 7:12060–12067. <https://doi.org/10.1039/C9TA02716E>
- [24]. Yang H, Li J, Yu L, Huang B, Ma Y, Dai Y (2018) *J. Mater. Chem. A*, 6:4161–4166. <https://doi.org/10.1039/C7TA10624F>
- [25]. Cai Y, Zhang G, Zhang Y-W (2014) *J. Am. Chem. Soc.*, 136:6269–6275. <https://doi.org/10.1021/ja4109787>
- [26]. Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis MG, Strano MS, Coleman JN (2013), *Science*, 340:1226419. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>
- [27]. Chhowalla M, Liu Z, Zhang H (2015) *Chem. Soc. Rev.*, 44:2584–2586. <https://doi.org/10.1039/C5CS90037A>
- [28]. Shafique A, Samad A, Shin YH (2017) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:20677–20683. <https://doi.org/10.1039/C7CP03748A>
- [29]. Jiao Y, Zhou L, Ma F, Gao G, Kou L, Bell J, Sanvito S, Du A (2016) *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8:5385–5392. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12606>
- [30]. Tang C, Zhang C, Matta SK, Jiao Y, Ostrikov K, Liao T, Kou L, Du A (2018) *J. Phys. Chem. C*, 122:21927–21932. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06622>
- [31]. Zhang G, Lan ZA, Lin L, Lin S, Wang X (2016), *Chem. Sci.* 7:3062–3066. <https://doi.org/10.1039/C5SC04572J>
- [32]. Shirayama M, Kadowaki H, Miyadera T, Sugita T, Tamakoshi M, Kato M, Fujiseki T, Murata D, Hara S, Murakami TN, Fujimoto S, Chikamatsu M, Fujiwara H (2016) *Phys. Rev. Appl.*, 5:014012. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.5.014012>

### Development of porous structures based on semiconductor oxides

M.A. Bisenova<sup>1</sup>, R.E. Beissenov<sup>1,2</sup>, A.L. Mereke<sup>1,2</sup>  
E.E. Beissenova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>«Physics and Technology Institute», Almaty, Kazakhstan

### Annotation

The article presents the results of changing the pore size depending on the amount of pore-forming agent and measuring the specific surface area depending on the sintering temperature. A three-dimensional porous photoanode was produced from a mixture of nanosized  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{TiO}_2$  powders with various amounts of pore-forming agent for further mixing in an aqueous solution. Scanning electron microscope studies of the morphology of a three-dimensional thin-film porous photoanode showed the formation of a porous structure with submicron pore sizes depending on the added pore-forming agent. The largest surface area of a three-dimensional structure will be achieved using the developed technology using a mixture of materials that play the role of pore-forming in the anode material,



which makes it possible to increase the efficiency of light absorption by creating a mixed or multilayer structure of several photocatalytic materials.

*Keywords:* Water splitting, hydrogen generation, porous materials, photoanode,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CoTiO}_3$

### **Жартылай өткізгіштік оксидтерге негізделген кеуекті құрылымдарды жасау**

М.А. Бисенова<sup>1</sup>, Р.Е. Бейсенов<sup>1,2</sup>, А.Л. Мереке<sup>1,2</sup>,  
Е.Е. Бейсенова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>«Физика-техникалық институт», Алматы, Қазақстан

### **Аңдатпа**

Мақалада кеуектүзуші агенттің мөлшеріне байланысты кеуек өлшемдерінің өзгеруі агрегация температурасына байланысты

нақты бетті өлшеу нәтижелері келтірілген. Үш өлшемді кеуекті фотоанод  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , және  $\text{TiO}_2$  наноөлшемді ұнтақтарының қоспасын су ерітіндісінде одан әрі араластыру үшін әр түрлі мөлшерде кеуектүзгіш агент жасалды. Сканирлеуші электрондық микроскоп әдісімен үш өлшемді кеуекті жұқа пленкалы фотоанодтың морфологиясын зерттеу кеуектүзгіш агенттерге тәуелді кеуектердің субмикрондық өлшемдері бар кеуекті құрылымның пайда болуын көрсетті. Үш өлшемді құрылымның ең үлкен беткі аймағын, анод материалында кеуектүзуші рөлін атқаратын материалдар қоспасын қолдана отырып, дамыған технологияны қолдану арқылы қол жеткізіледі. Бұл бірнеше фотокаталитикалық материалдардан аралас немесе көп қабатты құрылым жасау арқылы жарықтың сіңу тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді.

*Түйін сөздер:* Судың бөлуі, сутегі өндірісі, кеуекті материалдар, фотоанод,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CoTiO}_3$