

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12082>**Фотоэлектрохимическая активность оксидных пленок на серебряно-палладиевых сплавах в щелочном растворе**

И. А. Белянская, М. Ю. Бочарникова, М. М. Муртазин, С. Н. Грушевская✉, О. А. Козадеров, А. В. Введенский

*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация***Аннотация**

Постоянно растущие потребности человечества в энергии вызывают ряд серьезных экологических проблем. Одним из методов их устранения является фотокаталитическое или фотоэлектрохимическое получение достаточно экологичного топлива – газообразного водорода. Развитие работ в данном направлении преимущественно связано с поиском полупроводникового материала, в наибольшей степени подходящего для фотокатализа. В качестве такого материала могут быть использованы оксиды некоторых металлов, в том числе, серебра. Фотокаталитическая или фотоэлектрохимическая активность оксида определяется особенностями его электронного строения и может значительно повышаться в случае его комбинирования с другим оксидом. В связи с этим анодное окисление бинарных сплавов рассматривается как доступный и, что особенно важно, контролируемый способ комбинирования оксидов различных металлов. Цель работы – выявить роль сплавообразования серебра с палладием в фотоэлектрохимической активности оксидных пленок, анодно сформированных в деаэрированном 0.1 М КОН.

Анодное формирование оксидных пленок осуществляли потенциодинамическим методом в щелочной среде на серебре и его сплавах с палладием, концентрация которого составляла от 5 до 30 ат. %. Фотоэлектрохимическую активность оценивали по величине фототока, генерируемого в оксидной пленке непосредственно в ходе ее формирования и последующего восстановления. Фототок измеряли в импульсном режиме освещения поверхности электрода квазимонохроматическим светодиодом с длиной волны 470 нм.

На всех изученных образцах регистрируется положительный фототок, который указывает на преобладание донорных дефектов структуры в формирующейся оксидной пленке. С ростом концентрации палладия в сплаве область потенциалов фотоэлектрохимической активности анодно сформированных оксидных пленок расширяется. Максимальный фототок, достигаемый в процессе анодного потенциодинамического формирования оксидной пленки, тем выше, чем меньше концентрация палладия. В ходе катодного потенциодинамического восстановления сформированных оксидных пленок удается зарегистрировать еще более высокие значения фототоков, чем при их анодном формировании. Наибольшая фотоэлектрохимическая активность, характеризуемая плотностью фототока 2.89 мкА/см² и эффективностью преобразования энергии фотона в ток 7.6 %, наблюдается в оксидной пленке, анодно сформированной на серебре к моменту достижения потенциала 0.6 В. Сопоставимые значения фототока и квантовой эффективности (2.12 мкА/см² и 5.6 %) регистрируются в оксидной пленке на сплаве с концентрацией палладия 10 ат. % в ходе ее потенциодинамического восстановления.

Ключевые слова: серебряно-палладиевые сплавы, анодное оксидообразование, фотоэлектрохимическая активность, фототок, циклическая вольтамперометрия

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

✉ Грушевская Светлана Николаевна, e-mail: sg@chem.vsu.ru

© Белянская И. А., Бочарникова М. Ю., Муртазин М. М., Грушевская С. Н., Козадеров О. А., Введенский А. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Благодарности: Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ – Агапову Борису Львовичу за выполнение энергодисперсионного микроанализа и Канныкину Сергею Владимировичу за выполнение рентгеновской дифрактомерии.

Для цитирования: Белянская И. А., Бочарникова М. Ю., Муртазин М. М., Грушевская С. Н., Козадеров О. А., Введенский А. В. Фотоэлектрохимическая активность оксидных пленок на серебряно-палладиевых сплавах в щелочном растворе. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 213–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12082>

For citation: Belyanskaya I. A., Bocharnikova M. Y., Murtazin M. M., Grushevskaya S. N., Kozaderov O. A., Vvedenskii A. V. Photoelectrochemical activity of oxide films on silver-palladium alloys in alkaline solution. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 213–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12082>

1. Введение

Полупроводниковые оксиды металлов применяются в современных технологиях опто- и микроэлектроники (включая комплементарные структуры металл-оксид-полупроводник), электрокатализа, изготовления сенсорных и токогенерирующих устройств, а также фотокаталитического и фотоэлектрохимического получения водорода [1–3]. Такие технологии получения водорода в последние десятилетия получают особенно интенсивное развитие, так как позволяют решать проблемы с постоянно растущими потребностями человечества в энергии достаточно экологичным способом.

Как в фотокаталитических, так и в фотоэлектрохимических процессах первой стадией является освещение полупроводникового материала и генерация электронно-дырочных пар [4–7]. Далее носители заряда разделяются в пространстве, мигрируют к границам раздела и переходят в электролит. В случае фотокатализа фотоиндуцированные электроны и дырки участвуют в процессах восстановления и окисления, происходящих на границах раздела полупроводник / электролит [6]. В случае фотоэлектрокатализа процесс восстановления или окисления протекает на границе полупроводниковый фотокатод / электролит, а носители заряда перемещаются от одного электрода до второго по внешней цепи [7]. Из-за наличия сходных стадий обычно наблюдается корреляция между скоростью фотокаталитической реакции и плотностью фототока [8, 9]. Таким образом, для оценки фотокаталитической активности полупроводниковых материалов можно использовать значения фототока, генерируемого в них при освещении [9].

Эффективность процессов фотокатализа и фотоэлектролиза определяется особенностями электронного строения полупроводникового материала и зависит от способа его получения. Одним из способов получения оксидных пленок с контролируемыми свойствами является анод-

ное окисление металлов и сплавов. В последнем случае появляется возможность синтезировать оксидные структуры сложного химического состава [2, 3], что может привести к повышению их фотоэлектрохимической активности [10].

В данной работе в качестве модельной системы рассматриваются сплавы на основе серебра, при анодном окислении которых преимущественно формируются оксиды серебра. Оксид Ag(I) как достаточно узкозонный полупроводник используется в технологиях электронной промышленности при получении электрических, оптических и магнитооптических накопителей данных [11–13], для изготовления солнечных элементов и фотовольтаических устройств [14]. Кроме того, наночастицы оксида серебра Ag_2O применяются в качестве катализаторов [15], а в [16] обнаружена высокая фотокаталитическая активность редокспары $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ в отношении реакции выделения кислорода. Считается [17, 18], что катализаторы на основе серебра и его оксидов являются перспективными материалами для фотокаталитического и фотоэлектрокаталитического разложения воды. Влияние сплавообразования на свойства анодно формирующихся оксидов серебра практически не изучено.

В [19–21] этот вопрос изучается на примере сплавов серебра с золотом в количестве 1, 4 и 15 ат. %. Объекты исследования получены сплавлением. При потенциостатическом анодном окислении в деаэрированном растворе 0.1 М КОН на их поверхности формируется оксид серебра (I), тогда как золото остается термодинамически стабильным. Фотоэлектрохимические свойства сформированного оксида исследованы методом измерения фототока как отклонения тока от темнового значения при импульсном освещении поверхности электрода светодиодом с длиной волны 470 нм и мощностью облучения $3.6 \cdot 10^{15}$ фотон/см²с. Такой метод позволяет характеризовать оксид непосредственно в ходе его формирования. Установлено, что

плотность фототока, а значит, и фотоэлектрохимическая активность в оксидах серебра Ag_2O n-типа, анодно сформированных на сплавах серебра с золотом, резко уменьшается с ростом концентрации золота. Максимальная фотоэлектрохимическая активность регистрируется в оксиде $Ag(I)$, потенциостатически сформированном на серебре. В [22, 23] аналогичными методами исследованы оксиды серебра Ag_2O и AgO , анодно сформированные на сплавах серебра с цинком. Присутствие цинка в сплаве в количестве до 30 ат. % обеспечивает возможность присутствия небольшого количества оксида цинка в оксидной пленке. Однако повышения фототока за счет комбинирования этих оксидов не наблюдается. Напротив, фотоэлектрохимическая активность анодно сформированных оксидных пленок немного снижается с ростом концентрации цинка в сплаве.

В настоящей работе в качестве второго компонента сплавов на основе серебра рассматривается палладий, каталитические и фотокаталитические свойства которого широко известны [24, 25]. В щелочных растворах палладий может окисляться, в результате его поверхность покрывается оксидной пленкой. Оксид палладия PdO – полупроводник p-типа [26] с широким спектром технологических применений, включая изготовление сенсоров [26–28], катализ [29, 30], фотокатализ и фотоэлектролиз [31–33]. Сообщается [29, 33], что легирование оксидом PdO повышает фотоэлектрохимическую активность различных оксидов других металлов. В [34] методом осаждения из паровой фазы синтезированы тонкие пленки (толщиной ~ 70 нм) $Ag_{1-x}Pd_x$ ($0 \leq x \leq 1$). При помощи циклической вольтамперометрии в щелочном растворе показано, что каталитическая активность в отношении реакции выделения кислорода увеличивается до 5 раз по сравнению с чистым палладием. В [35] гомогенные наночастицы сплавов $Ag-Pd$ размером около 5 нм получены методом термолиза прекурсоров. По данным циклической вольтамперометрии и измерений количества удаленного CO показано, что активность сплавов в отношении реакции выделения кислорода выше, чем активность чистых компонентов. Причем, экспериментально измеренная активность оказывается выше, чем рассчитанная в предположении линейной комбинации свойств отдельных компонентов. Активность сплава $AgPd_2$ на 60 % выше, чем чистого палладия, а для сплава Ag_4Pd активность в 3.2 раза выше рассчитанной

по методу линейной комбинации. Аналогичные тенденции наблюдаются и для других сплавов с высоким содержанием серебра: для Ag_9Pd в 2.7 раза, для Ag_2Pd 2.3 раза. Синергетический эффект связывают с особым расположением атомов отдельных компонентов [35] – одиночные атомы палладия, окруженные атомами серебра.

С учетом обнаруженной в литературе высокой каталитической активности сплавов серебра с палладием можно полагать, что и фотоэлектрохимическая активность оксидов, анодно сформированных на таких сплавах, увеличится в сравнении с оксидом $Ag(I)$, сформированным на серебре. Цель работы – выявить роль сплавообразования серебра с палладием в фотоэлектрохимической активности оксидных пленок, анодно сформированных в деаэрированном 0.1 М КОН. В отличие от потенциостатических условий анодного окисления, рассматриваемых в [19–23], в данной работе используется ступенчатый режим поляризации электродов для обнаружения области потенциалов наиболее высоких значений фототока, а значит, и фотоэлектрохимической активности формирующихся анодных пленок.

2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследований

Объектами исследования в данной работе являются оксидные пленки, формирующиеся при электрохимическом окислении серебра и сплавов серебра с палладием в деаэрированном растворе 0.1 М КОН.

Сплавы получены из серебра и палладия чистотой 99.99 мас. % путем нагревания в течение двух часов в вакуумированных ампулах при температуре выше линии ликвидуса. Медленное охлаждение до комнатной температуры осуществлялось в закрытой печи. Расчетная концентрация палладия в образцах X_{Pd} составляет 5, 10, 15, 20 и 30 ат. %. Именно этими значениями будем оперировать далее по тексту. Элементный состав полученных сплавов определен при помощи энергодисперсионного рентгеновского анализа, проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250*. Фазовый состав сплавов исследован на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA*.

* Результаты исследований получены на аппаратуре Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

Из каждого сплава изготовлен один образец цилиндрической формы. Все образцы снабжены токоподводом и армированы в полимеризованную эпоксидную смолу таким образом, чтобы открытым для доступа раствора осталась торцевая поверхность. Геометрическая площадь поверхности составила в среднем $0.59 \pm 0.02 \text{ см}^2$.

Рабочий раствор 0.1 М КОН приготовлен из реактива квалификации «х. ч.» и бидистиллированной воды, деаэрирован аргоном квалификации «х. ч.».

2.2. Фотоэлектрохимические исследования

Фотоэлектрохимические исследования проводились в ячейке из оргстекла с неразделенными анодным и катодным пространствами. Ячейка защищена от электромагнитных помех металлическим экраном. Дно ячейки снабжено кварцевым окошком для освещения горизонтально ориентированной поверхности рабочего электрода. Вспомогательный электрод – платиновая проволока, электрод сравнения – оксидсеребряный, изготовленный путем электрохимического окисления серебряной пластинки при силе тока 5 мА в течение 20 мин в аэрированном 0.1 М КОН. Потенциал такого электрода составляет 0.428 В относительно стандартного водородного. Далее все потенциалы приведены в шкале стандартного водородного электрода.

Перед каждым измерением поверхность рабочего электрода, изготовленного из серебра или сплава серебра с палладием, подвергали механической шлифовке на абразивной бумаге с последовательно уменьшающейся зернистостью (P800, P1500 и P2500), затем – полировке на замше. Отполированная поверхность обезжиривалась изопропиловым спиртом. После такой подготовки следовала процедура 5-минутной катодной стандартизации поверхности в рабочем растворе при потенциале $E_c = -0.3 \text{ В}$. Это значение потенциала находится ниже равновесных потенциалов образования/восстановления оксидов как серебра (0.41 В), так и палладия (0.07 В). Вместе с тем, оно заметно выше равновесного потенциала водородного электрода в 0.1 М КОН с pH 12.89 (-0.76 В), что исключает возможность внедрения водорода в материал электрода.

Определение области потенциалов формирования оксидных пленок выполнено методом циклической вольтамперометрии. Сканирование потенциала осуществлялось со скоростью 5 мВ/с от значения E_c в анодном направлении до появления максимума тока, предположительно связанного с формированием оксида Ag(I). После этого сканирование осуществлялось с той же скоростью до значения E_c .

Фотоэлектрохимическая активность анодно сформированных оксидов оценивалась по величине фототока, определяемого как разница между током при освещении и током в отсутствии освещения. Освещение осуществлялось в импульсном режиме квазимонохроматическим излучающим светодиодом (табл. 1).

Расчет эффективности преобразования энергии фотона в ток (IPCE) выполнен по уравнению [36]:

$$IPCE (\%) = 100 \% \cdot 1240 \cdot i_{ph} / (\lambda \cdot P),$$

где i_{ph} – плотность фототока (мА/см^2), λ – длина волны (нм), P – мощность освещения (мВт/см^2).

Для определения области потенциалов и уровня фотоэлектрохимической активности оксида серебра осуществлялся ступенчатый режим поляризации электродов (рис. 1). После катодной подготовки поверхности электрода при E_c потенциал переключался на начальное значение $E_1 = 0.48 \text{ В}$. В подготовительных экспериментах установлено, что ниже этого значения фототок

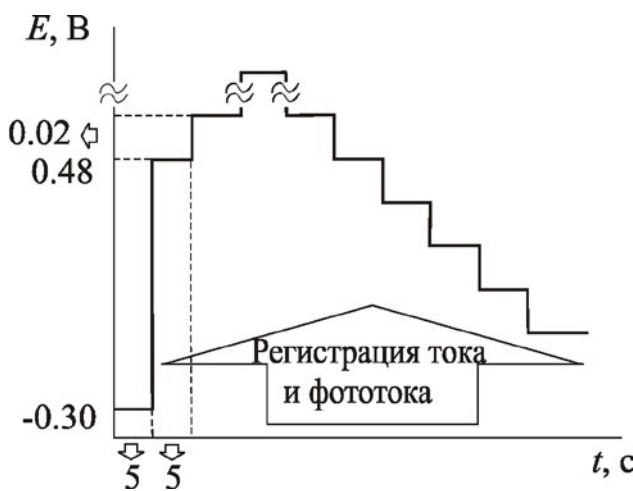


Рис. 1. Схема ступенчатого изменения потенциала в фотоэлектрохимических измерениях

Таблица 1. Режим импульсного освещения оксидных пленок на сплавах Ag–Pd

Длина волны светодиода	Мощность освещения	Плотность потока фотонов	Длительность импульса	Частота импульсов
470 нм	0.1 мВт/см ²	$1.18 \cdot 10^{14}$ фотон/(с·см ²)	1000 мс	5 Гц

не возникает. От значения E_i потенциал повышался каждые 5 минут на 20 мВ с непрерывающейся регистрацией тока поляризации и фототока в режиме импульсного освещения поверхности электрода. После прохождения максимума тока на вольтамперограмме, связанного с образованием оксида серебра, потенциал понижался с тем же шагом до полного исчезновения фототока. Плотность тока поляризации и фототока рассчитана по отношению к геометрической площади поверхности рабочих электродов.

Электрохимические и фотоэлектрохимические исследования проведены при помощи потенциостата Compact-2015 PhotoEdition, изготовленного в лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского Национального Исследовательского Академического Университета им. Ж. И. Алферова РАН.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Определение элементного и фазового состава сплавов системы Ag–Pd

Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа, проведенного на полученных сплавах, концентрация палладия согласуется с расчетной, пока она не превышает 20 ат. % (табл. 2). На сплаве с расчетной концентрацией палладия 30 ат. % экспериментально

определены гораздо более низкие значения X_{Pd} . Возможно, столь значительные различия связаны с фазовой неоднородностью данного образца.

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, для сплавов с концентрацией палладия до 20 ат. % включительно характерно присутствие только альфа-фазы твердого раствора Ag(Pd) [37]. Аналогичные результаты получены и в [34, 35]. На сплаве же с расчетной концентрацией палладия 30 ат. % помимо альфа-фазы Ag(Pd) обнаруживается фаза палладия (рис. 2). Можно предположить, что в поверхностной зоне полученных сплавов реализуется скопление фазы палладия. Подобная сегрегация палладия как электроположительного компонента сплава наблюдалась в [38, 39]. Несмотря на отклонение от гомогенности, данный сплав включен в рассмотрение при исследовании фотоэлектрохимической активности анодно формируемых на нем оксидных пленок.

3.2. Циклическая вольтамперометрия сплавов системы Ag–Pd

Вольтамперограммы, полученные в деаэрированном растворе 0.1 М КОН на всех исследуемых сплавах, в целом схожи по форме (рис. 3). На анодной ветви вольтамперограмм ток остается практически нулевым, пока потенциал не

Таблица 2. Расчетные и экспериментально определенные составы, параметры циклической вольтамперометрии сплавов Ag–Pd, токовая эффективность процессов оксидообразования и толщина оксидов

X_{Pd} , ат. % X_{Ag} , ат. % (расчет)	5 95	10 90	15 85	20 80	30 70
X_{Pd} , ат. % X_{Ag} , ат. % (эксперимент)	5.01 ± 0.01 94.99 ± 1.59	9.81 ± 0.03 90.19 ± 1.52	15.67 ± 0.05 84.33 ± 1.23	20.51 ± 0.08 79.50 ± 1.02	23.05 ± 0.71 76.95 ± 2.30
E_{A12} , В	0.60	0.65	0.68	0.72	0.76
q_a , мКл/см ²	59.5	53.2	58.6	77.0	45.8
q_{C1} , мКл/см ²	49.2	34.0	37.4	33.9	14.5
q_{C2} , мКл/см ²	–	–	–	16.4	10.3
q_{C3} , мКл/см ²	8.0	13.4	16.4	23.4	13.1
$\eta(\text{Ag}_2\text{O})$, %	83	64	64	44	32
$\eta(\text{AgO})$, %	–	–	–	21	22
$\eta(\text{PdO})$, %	13	25	28	30	29
$L(\text{Ag}_2\text{O})$, нм	83	57	63	57	24
$L(\text{AgO})$, нм	–	–	–	14	17
$L(\text{PdO})$, нм	6	10	13	18	10

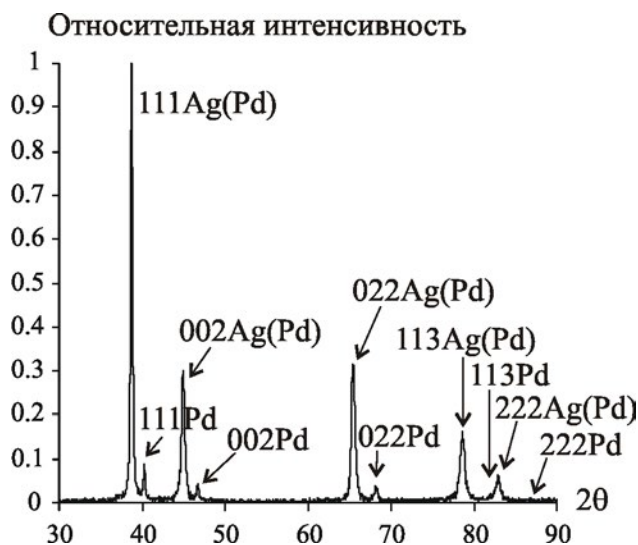


Рис. 2. Рентгеновские диффрактограммы сплава с расчетной концентрацией палладия 30 ат. %

превышает 0.42–0.52 В. Дальнейшее повышение потенциала приводит к росту тока.

На сплавах с концентрацией палладия $X_{Pd} = 5–15$ ат. % регистрируется максимум тока A1, потенциал которого E_{A1} увеличивается с ростом X_{Pd} (табл. 3). На чистом серебре потенциал максимума A1 составляет 0.56 В [21]. На сплавах с $X_{Pd} = 20$ и 30 ат. % четкий максимум A1 не регистрируется, поэтому область потенциалов получения анодной ветви вольтамперограмм расширена. В итоге удастся наблюдать небольшую ступень вместо пика A1, а за ней следует максимум тока A2, потенциал которого составляет 0.9 В и не зависит от концентрации палладия в сплаве. Плотность тока в максимумах A1 и A2 закономерно снижается с ростом концентрации палладия, соответственно, с уменьшением концентрации серебра в сплаве.

На катодной ветви циклической вольтамперограммы регистрируются несколько максимумов в зависимости от концентрации палладия и потенциала изменения направления сканирования. Так, на сплавах с концентрацией палладия от 5 до 15 ат. % регистрируются два, а на сплавах с концентрацией палладия 20 и 30 ат. % – три максимума катодного тока (рис. 3). Потенциалы максимумов C1 и C2 практически не зависят от концентрации палладия в сплаве, а плотности тока в них снижаются с ростом X_{Pd} . Максимум катодного тока C3 регистрируется только на сплавах, тогда как на чистом серебре он отсутствует. Его потенциал снижается примерно от –0.05 до

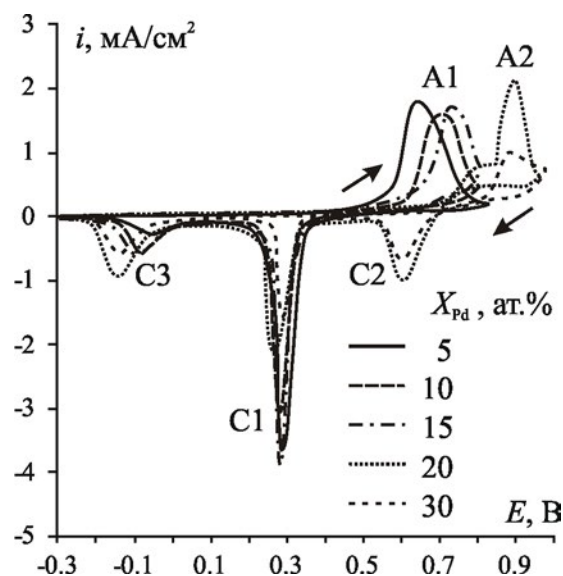
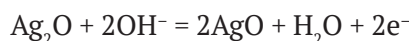


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы сплавов Ag–Pd в 0.1 М КОН при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с

–0.14 В с ростом X_{Pd} от 5 до 30 ат. %, а амплитуда в целом растет.

Для определения природы пиков можно привлечь термодинамический анализ и данные литературы. Термодинамический анализ показывает, что оба компонента исследуемых сплавов склонны к оксидообразованию в исследуемом диапазоне потенциалов. Для процессов образования оксидов Ag(I) и Ag(II):



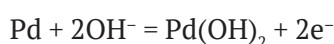
равновесные потенциалы в 0.1 М растворе КОН составляют $E_{Ag_2O/Ag}^{eq} = 0.410$ В и $E_{AgO/Ag_2O}^{eq} = 0.672$ В. Помимо состава раствора, равновесный потенциал зависит от состава электрода, а именно – от активности серебра. Чем меньше серебра в сплаве, тем выше равновесный потенциал образования оксида Ag(I).

Данные литературы [35, 40] и экспериментально наблюдаемое повышение потенциалов пика A1 с ростом концентрации палладия указывает на то, что этот пик отвечает формированию оксида Ag(I). Оксид AgO формируется на подслое из оксида Ag(I), а потому равновесный потенциал его образования не зависит от состава сплава, что и наблюдается экспериментально для пика A2.

Последующее катодное восстановление подтверждает высказанные предположения. Так, если на сплавах с относительно низкой концентрацией

палладия (5–15 ат. %) на анодной ветви наблюдается лишь один максимум А1, то на катодной ветви регистрируется два максимума тока (С1 и С3). Для сплавов с более высокой концентрацией палладия (20 и 30 ат. %) на катодной ветви регистрируются три максимума тока (С1, С2 и С3). Поскольку максимум катодного тока С3 на чистом серебре не регистрируется, то скорее всего, он связан с восстановлением окисленных форм палладия, сформированных в анодном периоде получения вольтамперограмм на сплавах. Аналогичная трактовка этого максимума тока дана в [35].

Для процессов образования оксида или гидроксида Pd(II):



разница между равновесными потенциалами в 0.1 М растворе КОН невелика: $E_{\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Pd}}^{\text{eq}} = 0.136$ В и $E_{\text{PdO}/\text{Pd}}^{\text{eq}} = 0.089$ В. Таким образом, равновесные потенциалы образования оксида или гидроксида палладия ниже, чем равновесный потенциал образования оксида серебра. Однако максимум тока, связанный с формированием оксида или гидроксида палладия, не фиксируется на вольтамперограммах (рис. 3). Такая ситуация типична для анодного формирования оксида палладия на сплавах с относительно низким его содержанием [41]. Таким образом, по форме анодной вольтамперограммы невозможно установить факт формирования оксида палладия. Вместе с тем, на катодной ветви отчетливо фиксируется максимум тока С3 при более низких потенциалах, чем потенциал максимума тока, характеризующего восстановление оксидов серебра С1 и С2 (рис. 3). Тот факт, что амплитуда пика С3 растет с ростом концентрации палладия, подтверждает его природу, связанную с восстановлением оксида или гидроксида палладия. Для определенности будем считать, что окисленной формой палладия является оксид. Площадь под пиком С1 восстановления оксида серебра (I) оказывается гораздо больше, чем площадь под пиком восстановления оксида палладия (рис. 3). Следовательно, основным продуктом окисления исследуемых сплавов является именно оксид Ag(I).

Плотность катодных зарядов q_{C1} , q_{C2} и q_{C3} рассчитана как площадь под пиками С1, С2 и С3, характеризующими восстановление оксидов Ag_2O , AgO и PdO (рис. 3). Заряд q_{C1} , характеризующий восстановление оксида Ag(I), снижается от 49.2 до 14.5 мКл/см² при повышении X_{Pd} от 5 до 30 ат. % (табл. 2). Заряд q_{C3} , характеризующий

восстановление оксида палладия, увеличивается от 8.0 до 23.4 мКл/см² при повышении X_{Pd} от 5 до 20 ат.%, но вновь снижается при переходе к $X_{\text{Pd}} = 30$ ат. %. На катодной ветви вольтамперограмм сплавов с $X_{\text{Pd}} = 20$ и 30 ат. % появляется еще и максимум С2, отвечающий восстановлению оксида AgO. Расчет площади под этим максимумом приводит к значениям q_{C2} , равным 16.4 и 10.3 мКл/см² для сплавов с концентрацией палладия 20 и 30 ат. % соответственно.

Токовая эффективность $\eta(\text{Ag}_2\text{O})$, $\eta(\text{AgO})$ и $\eta(\text{PdO})$ определена как отношение катодных зарядов q_{C1} , q_{C2} и q_{C3} к суммарному анодному заряду q_{a} , накопленному в ходе анодного периода вольтамперометрии сплавов. Для каждого из оксидов значения токовой эффективности меньше 100 %. При увеличении концентрации палладия в сплаве от 5 до 30 ат. % для оксида Ag(I) выход по току снижается от 83 до 32 % (табл. 2). Для оксида палладия, напротив, выход по току при этом растет от 13 до 29 %. Для оксида AgO, который формируется на сплавах с концентрацией палладия 20 и 30 ат.%, выход по току составляет 21 и 22 % соответственно. Суммарный выход по току оксидообразования $\eta(\text{Ag}_2\text{O}) + \eta(\text{AgO}) + \eta(\text{PdO})$ также оказывается меньше 100 %, что указывает на возможный вклад процессов анодного формирования растворимых продуктов окисления серебра. Аналогичная ситуация наблюдалась и для чистого серебра [19–21].

По величине катодных зарядов с использованием закона Фарадея рассчитана толщина оксидов, сформированных в ходе анодного периода получения вольтамперограмм. Необходимо заметить, что этот расчет сугубо оценочный. Он проведен в предположении равномерного распределения одного из формирующихся оксидов по площади электрода. Для оксида Ag(I) оценочная толщина $L(\text{Ag}_2\text{O})$ снижается от 83 нм на сплаве с $X_{\text{Pd}} = 5$ ат. % до 24 нм на сплаве с $X_{\text{Pd}} = 30$ ат. %. Оценочная толщина оксида палладия $L(\text{Ag}_2\text{O})$ повышается от 6 нм на сплаве с $X_{\text{Pd}} = 5$ ат. % до 18 нм на сплаве с $X_{\text{Pd}} = 20$ ат. %. На сплаве с $X_{\text{Pd}} = 30$ ат. % происходит снижение толщины, причины которого могут быть связаны с нарушением гомогенности структуры этого сплава. Толщина оксида AgO $L(\text{Ag}_2\text{O})$, формирующегося на сплавах с $X_{\text{Pd}} = 20$ и 30 ат. %, составляет 14 и 17 нм соответственно (табл. 2).

Прямые эксперименты по визуализации структуры оксидной пленки, формирующейся в потенциодинамическом режиме поляризации, достаточно затруднены. Можно предполо-

жить, что по мере повышения потенциала вначале формируется оксид палладия островковой структуры. Дальнейшее повышение потенциала приводит к формированию оксида Ag(I) на участках, свободных от оксида палладия. За счет разрастания и срачивания зародышей слой оксида Ag(I) может закрыть оксид палладия. Не исключено и формирование смешанной оксидной фазы.

3.3. Фотоэлектрохимическая активность оксида серебра

В предварительных экспериментах при ступенчатом повышении потенциала от значения E_c с шагом 20 мВ и продолжительностью каждой ступени по 5 минут обнаружено, что пока потенциал не достигает 0.48 В, фототок на сплавах не регистрируется. Это обозначает, что фоточувствительная оксидная пленка не успевает сформироваться в количестве, достаточном для проявления фотоэлектрохимической активности. По оценочным расчетам с применением полученных значений выхода по току (табл. 2) толщина оксида Ag(I), сформированного на момент достижения потенциала 0.48 В, не превышает 4 нм. Отметим, что равновесные значения формирования оксида палладия при этом уже значительно превышены. Толщину оксида палладия, сформированного к этому моменту, оценить невозможно. Однако, ясно, что даже если он и сформирован в каком-то количестве, то его фотоэлектрохимическая активность пока не проявляется.

При потенциалах 0.48 В и выше на серебре и сплавах начинает регистрироваться анодный фототок (рис. 4), указывающий на n-тип проводимости сформированной оксидной пленки. Чем меньше концентрация серебра в сплаве, тем выше потенциал, при котором начинает генерироваться фототок. С ростом потенциала в анодном направлении до значений, пре-

вышающих потенциал максимума А1, фототок увеличивается, достигая максимальных значений $i_{ph}^{max}(A)$ при потенциалах $E_{ph}^{max}(A)$ (табл. 3). Значения $E_{ph}^{max}(A)$ оказываются выше, чем E_{A1} на вольтамперограммах.

После изменения направления сканирования потенциала на катодное фототок продолжает увеличиваться. Это можно пояснить продолжением процесса формирования и утолщения оксидной пленки, поскольку токи поляризации остаются анодными. Исключение составляет серебро и сплав с атомной долей палладия 5 ат. %, где после изменения направления сканирования потенциала фототок сразу начинает снижаться. На сплавах с более высоким содержанием палладия фототок начинает снижаться при более низких потенциалах.

Фотоэлектрохимическая активность оксида на серебре исчезает при 0.38 В, а на сплавах -

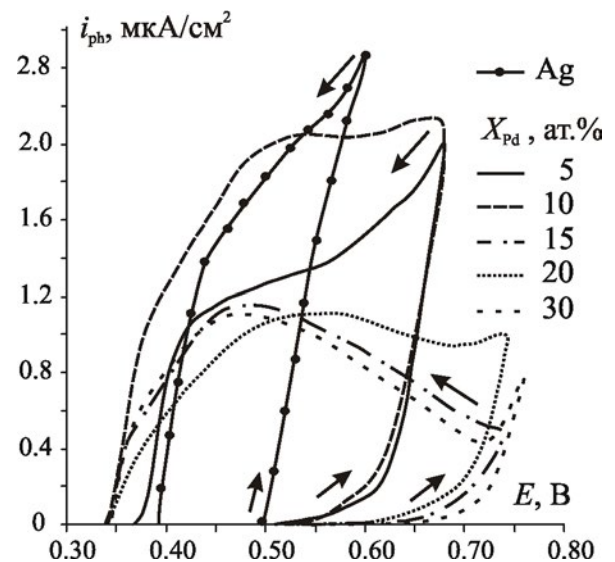


Рис. 4. Фототок при анодном и катодном направлении изменения потенциала серебра и сплавов Ag-Pd в 0.1 М КОН

Таблица 3. Параметры фотоэлектрохимической активности

X_{Pd} , ат.%	0	5	10	15	20	30
Анодное направление изменения потенциала						
$E_{ph}^{max}(A)$, В	0.60	0.68	0.68	0.74	0.74	0.76
$i_{ph}^{max}(A)$, мкА/см ²	2.89	1.99	1.94	0.90	0.47	0.78
IPCE ^{max} (A), %	7.62	5.25	5.12	2.37	1.24	2.06
Катодное направление изменения потенциала						
$E_{ph}^{max}(C)$, В	0.60	0.68	0.66	0.56	0.48	0.46
$i_{ph}^{max}(C)$, мкА/см ²	2.89	1.99	2.12	1.11	1.16	1.10
IPCE ^{max} (C), %	7.62	5.25	5.59	2.93	3.06	2.90

примерно при одинаковых значениях потенциала, около 0.3 В, скорее всего отвечающих полному восстановлению оксида серебра. Действительно, максимум С1, отвечающий восстановлению оксида Ag(I), наблюдается на циклических вольтамперограммах при потенциалах около 0.3 В. Максимум С1 на серебре и сплаве с $X_{Pd} = 5$ ат. % немного выше, чем на остальных сплавах. Поскольку потенциалы восстановления оксида палладия еще не достигнуты, то его существование на поверхности сплавов не исключено. Однако фототок более не генерируется, то есть оксид палладия не является фотоэлектрохимически активным материалам в условиях эксперимента. Тем не менее, определенный вклад в фотоэлектрохимическую активность анодно сформированных оксидных пленок присутствие палладия в сплаве вносит.

Так, с ростом концентрации палладия потенциал $E_{ph}^{max}(A)$, при котором в анодном направлении регистрируется максимальный фототок, увеличивается, а плотность максимального фототока $i_{ph}^{max}(A)$ снижается (табл. 3). После смены направления сканирования потенциала с анодного на катодное потенциал $E_{ph}^{max}(C)$, при котором регистрируется максимальный фототок $i_{ph}^{max}(C)$, снижается с ростом концентрации палладия. Наиболее высокой фотоэлектрохимической активностью характеризуется сплав с атомной долей палладия 10 ат. %. На этом сплаве в катодном направлении изменения потенциала зарегистрировано самое большое значение плотности фототока $i_{ph}^{max}(C)$ при $E_{ph}^{max}(C) = 0.66$ В. Это значение близко к потенциалу анодного пика E_{Al} на вольтамперограмме (см. табл. 2). В оксидной пленке на серебре удается зарегистрировать более высокие значения фототока - 2.89 мкА/см², с эффективностью преобразования энергии фотона в ток 7.62 %.

Максимальная эффективность преобразования энергии фотона в ток, рассчитанная по максимальным значениям плотности фототока, не превышает 6% на всех сплавах. Изменения ИРСЕ^{max} в зависимости от концентрации палладия в сплаве коррелируют с изменениями максимального фототока. При анодном направлении изменения потенциала фотоэлектрокаталитическая активность снижается с ростом концентрации палладия в сплаве. При катодном направлении изменения потенциала максимальная фотоэлектрокаталитическая активность регистрируется в оксидной пленке, анодно сформированной на сплаве с атомной долей палладия 10 ат. %.

4. Заключение

При анодном окислении серебра и сплавов системы Ag-Pd в щелочном деаэрированном растворе 0.1 М КОН в области потенциалов до 0.76 В (ст. в. э.) преимущественно формируется оксид серебра (I). Токовая эффективность его образования снижается от 83 до 32 % с ростом расчетной концентрацией палладия от 5 до 30 ат. %. Не исключено и образование оксида палладия с токовой эффективностью 6–18 % в зависимости от состава сплава. Область потенциалов фотоэлектрохимической активности анодно сформированных оксидных пленок составляет в среднем от 0.35 до 0.76 В (ст.в.э.). В указанной области потенциалов на серебре и всех сплавах при импульсном освещении генерируется положительный фототок, который указывает на преобладание донорных дефектов структуры в формирующейся оксидной пленке. Рост концентрации палладия приводит к расширению области потенциалов фотоэлектрохимической активности оксидных пленок, анодно сформированных на сплавах системы Ag-Pd. При анодном потенциодинамическом формировании оксидной пленки на сплавах потенциал, при котором регистрируется максимальный фототок, увеличивается с ростом концентрации палладия, тогда как значения максимального фототока и эффективности преобразования энергии фотона в ток в целом снижаются. В ходе катодного потенциодинамического восстановления сформированных оксидных пленок удается зарегистрировать еще более высокие значения фототоков, чем при их анодном формировании. Наибольшая фотоэлектрохимическая активность, характеризуемая плотностью фототока 2.89 мкА/см² и эффективностью преобразования энергии фотона в ток 7.62 %, наблюдается в оксидной пленке, анодно сформированной на серебре. Сопоставимые значения (2.12 мкА/см² и 5.59%) зарегистрированы в оксидной пленке сплаве с атомной долей палладия 10 ат. %, в ходе ее потенциодинамического восстановления.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Septina W., Ikeda Sh., Khan M. A., ... Peter L. M. Potentiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films for photovoltaic applications. *Electrochimica Acta*. 2011;56(13): 4882–4888. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.075>
2. Milosev I., Strehblow H. H. Electrochemical behavior of Cu-xZn alloys in borate buffer solution at pH 9.2. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(11): B517–B524. <https://doi.org/10.1149/1.1615997>
3. Singh N., Choudhary S., Upadhyay S., Satsangi V. R., Dass S., Shrivastav R. Nanocrystalline Zn_{1-x}Ag_xO thin films evolved through electrodeposition for photoelectrochemical splitting of water. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014;18(2): 523–533. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2285-y>
4. Zhu S., Wang D. Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Advanced Energy Materials*. 2017;7(23): 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>
5. Navarro R. M., Álvarez Galván M. C., del Valle F., Villoria de la Mano J. A., Fierro J. L. G. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *ChemSusChem*. 2009;2(6): 471–485. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900018>
6. Козлова Е. А., Пармон В. Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов. *Успехи химии*. 2017;86(9): 870–906. <https://doi.org/10.1070/rcr4739>
7. Ge J., Zhang Y., Heo Y.-J., Park S.-J. Advanced design and synthesis of composite photocatalysts for the remediation of wastewater: A review. *Catalysts*. 2019;9(2): 122. <https://doi.org/10.3390/catal9020122>
8. Sadovnikov S. I., Kozlova E. A., Gerasimov E. Yu., Rempel A. A., Gusev A. I. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions on Ag₂S/Ag heteronanostructure. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(40): 25258–25266. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.145>
9. Markovskaya D. V., Gribov E. N., Kozlova E. A., Kozlov D. V., Parmon V. N. Modification of sulfide-based photocatalyst with zinc- and nickel-containing compounds: Correlation between photocatalytic activity and photoelectrochemical parameters. *Renewable Energy*. 2020;151: 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.030>
10. He H., Liao A., Guo W., Luo W., Zhou Y., 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;28: 100763. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100763>
11. Mehdi H. E., Hantehzadeh M. R., Valedbagi Sh. Physical properties of silver oxide thin film prepared by DC magnetron sputtering: effect of oxygen partial pressure during growth. *Journal of Fusion Energy*. 2013;32(1): 28–33. <https://doi.org/10.1007/s10894-012-9509-5>
12. Gao X.-Y., Wang S.-Y., Li J., ... Chen L.-Y. Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods. *Thin Solid Films*. 2004;455–456: 438–442. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.242>
13. Barik U. K., Srinivasan S., Nagendra C. L., Subrahmanyam A. Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: role of oxygen. *Thin Solid Films*. 2003;429(1–2): 129–134. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00064-6)
14. Ida Y., Watase S., Shinagawa T., ... Izaki M. Direct electrodeposition of 1.46 eV band gap silver (I) oxide semiconductor films by electrogenerated acid. *Chemistry of Materials*. 2008;20(4): 1254–1256. <https://doi.org/10.1021/cm702865r>
15. Ferretti A. M., Ponti A., Molteni G. Silver(I) oxide nanoparticles as a catalyst in the azide-alkyne cycloaddition. *Tetrahedron Letters*. 2015;56(42): 5727–5730. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.08.083>
16. Wei J., Lei Y., Jia H., Cheng J., Hou H., Zheng Z. Controlled in situ fabrication of Ag₂O/AgO thin films by a dry chemical route at room temperature for hybrid solar cells. *Dalton Transactions*. 2014;43(29): 11333–11338. <https://doi.org/10.1039/c4dt00827h>
17. Wang W., Zhao Q., Dong J., Li J. A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(13): 7374–7380. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.096>
18. Yin Z., Liangxu X., Cao S., Xiao Y. Ag/Ag₂O confined visible-light driven catalyst for highly efficient selective hydrogenation of nitroarenes in pure water medium at room temperature. *Chemical Engineering Journal*. 2020;394: 125036. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125036>
19. Введенский А. В., Грушевская С. Н., Кудряшов Д. А., Ганжа С. В. *Тонкие оксидные пленки на металлах и сплавах: кинетика анодного формирования и фотозлектрохимические свойства*. Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга»; 2016. 296 с.
20. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Kuznetsova T. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of silver and Ag–Au alloys under the conditions of oxide formation. *Corrosion Science*. 2007;49(12): 4523–4541. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.046>
21. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Ganzha S. The influence of the conditions of the anodic formation and the thickness of Ag (I) oxide nano-

film on its semiconductor properties. *Journal of Solid State Electrochemical*. 2010;14(8): 1401–1413. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0952-9>

22. Белянская И. А., Таран А. И., Грушевская С. Н., Введенский А. В. Анодное формирование и характеристики оксидов серебра на сплавах системы Ag–Zn. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2020;(3): 5–13. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44142060>

23. Bocharnikova M. Yu., Murtazin M. M., Grushenskaya S. N., Kozaderov O. A., Vvedensky A. V. Anodic formation and properties of nanoscale oxide layers on silver–zinc alloys with different concentrations of non-equilibrium vacancies. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2022;26(8): 1637–1644. <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05204-z>

24. McCarthy S., Braddock D. C., Wilton-Ely J. D. E. T. Strategies for sustainable palladium catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;442: 213925. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213925>

25. Li Z., Meng X. Recent development on palladium enhanced photocatalytic activity: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;830: 154669. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154669>

26. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection. *Thin Solid Films*. 2017;636: 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>

27. Chiang Y.-J., Pan F.-M. PdO nanoflake thin films for CO gas sensing at low temperatures. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117: 15593–15601. <https://doi.org/10.1021/jp402074w>

28. Arora K., Srivastava S., Solanki P. R., Puri N. K. Electrochemical hydrogen gas sensing employing palladium oxide/reduced graphene oxide (PdO-rGO) nanocomposites. *IEEE Sensors Journal*. 2019;19(18): 8262–8271. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2918360>

29. Wang J., Fan X., Liu B., Li C., Bai J. Eu_xO_y-PdO catalyst concerted efficiently catalyzes Suzuki–Miyaura coupling reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;252: 123227. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123227>

30. Mahara Y., Murata K., Ueda K., Ohya J., Kato K., Satsuma A. Time resolved in situ DXAFS revealing highly active species of PdO nanoparticle catalyst for CH₄ oxidation. *ChemCatChem*. 2018;10: 3384–3387. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800573>

31. Rao F., Zhu G., Wang M., ... Hojamberdiev M. Constructing the Pd/PdO/β-Bi₂O₃ microspheres with enhanced photocatalytic activity for Bisphenol A degradation and NO removal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2020;95(3): 862–874. <https://doi.org/10.1002/jctb.6276>

32. Nguyen T. D., Cao V. D., Nong L. X., ... Vo D.-V. N. High photocatalytic performance of Pd/PdO-supported BiVO₄ nanoparticles for Rhodamine B degradation under visible LED light irradiation. *ChemistrySelect*. 2019;4(20): 6048–6054. <https://doi.org/10.1002/slct.201901295>

33. Zahra T., Ahmad K. S., Thomas A. G., ... So-hail M. Phyto-inspired and scalable approach for the synthesis of PdO–2Mn₂O₃: A nano-material for application in water splitting electro-catalysis. *RSC Advances*. 2020;10(50): 29961–29974. <https://doi.org/10.1039/D0RA04571C>

34. Zeledón Z. J. A., Stevens M. B., Gunasooriya G. T. K. K., ... Jaramillo T. F. Tuning the electronic structure of Ag–Pd alloys to enhance performance for alkaline oxygen reduction. *Nat Commun*. 2021;12: 620. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-20923-z>

35. Slanac D. A., Hardin W. G., Johnston K. P., Stevenson K. J. Atomic ensemble and electronic effects in Ag-Rich AgPd nanoalloy catalysts for oxygen reduction in alkaline media. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(23): 9812–9819. <https://doi.org/10.1021/ja303580b>

36. Гринберг В. А., Емец В. В., Майорова Н. А., ... Цодиков М. В. Фотоэлектрохимическая активность в видимой области спектра наноразмерных пленок диоксида титана, легированного висмутом и свинцом. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019;55(1): 48–58. <https://doi.org/10.1134/S0044185619010121>

37. Белянская И. А., Бочарникова М. Ю., Грушевская С. Н., Козадеров О. А., Введенский А. В., Канныкин С. В. Анодное формирование и фотоэлектрохимические характеристики оксида Ag(I) на сплавах системы Ag–Pd. *Электрохимия*. 2024;60(6): в печати.

38. Wouda P. T., Schmid M., Nieuwenhuys B. E., Varga P. STM study of the (111) and (100) surfaces of PdAg. *Surface Science*. 1998;417(2-3): 292–300. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00673-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00673-6)

39. Zhao M., Brouwer J. C., Sloof W. G., Bottger A. J. Surface segregation of Pd–Cu alloy in various gas atmospheres. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45: 21567e21572. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.268>

40. Hecht D., Borthen P., Strehblow H.-H. In situ examination of anodic silver oxide films by EXAFS in the reflection mode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995;381: 113–121. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03611-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03611-6)

41. Bolzan A. E. Phenomenological aspects related to the electrochemical behaviour of smooth palladium electrodes in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995;380: 127–138. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03627-F](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03627-F)

Информация об авторах

Белянская Ирина Андреевна, аспирант, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

belyanskaya_98@mail.ru

Бочарникова Мария Юрьевна, инженер кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0003-5420-6848>

nesterovamarija18@gmail.com

Муртазин Максим Мансурович, к. х. н., м. н. с. ООО «НПО «Мембраны» (Воронеж, Российская Федерация).

murtazin@chem.vsu.ru

Грушевская Светлана Николаевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7083-1438>

sg@chem.vsu.ru

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., с. н. с. Лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>

ok@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>

alvved@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 11.09.2023; одобрена после рецензирования 02.10.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.