

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ФАНЛАР АКАДЕМИЯСИ
ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSC.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ШАИСЛАМОВ УЛУГБЕК АЛИШЕРОВИЧ

**МЕТАЛЛ ОКСИДЛАРИ АСОСИДА НАНОТУЗИЛИШЛИ
ЯРИМЎТКАЗГИЧЛАР ОЛИНИШИ ВА ФОТОКАТАЛИТИК
ХОССАЛАРИ**

**02.00.12 – Нанокимё, нанофизика ва нанотехнология
02.00.04 – Физик кимё**

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2022

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Content of the dissertation abstract of doctor of sciences (DSc)

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Шаисламов Улугбек Алишерович

Металл оксидлари асосида нанотузилишли яримўтказгичлар олиниши
ва фотокаталитик хоссалари. 3

Shaislamov Ulugbek Alisherovich

Synthesis and photocatalytic properties of metal oxide semiconductor
nanostuctures. 29

Шаисламов Улугбек Алишерович

Синтез и фотокаталитические свойства наноструктурных
полупроводников на основе оксидов металлов... 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works. 59

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ФАНЛАР АКАДЕМИЯСИ
ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSC.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ШАИСЛАМОВ УЛУГБЕК АЛИШЕРОВИЧ

**МЕТАЛЛ ОКСИДЛАРИ АСОСИДА НАНОТУЗИЛИШЛИ
ЯРИМЎТКАЗГИЧЛАР ОЛИНИШИ ВА ФОТОКАТАЛИТИК
ХОССАЛАРИ**

**02.00.12 – Нанокимё, нанофизика ва нанотехнология
02.00.04 – Физик кимё**

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2022

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2022.2.DSc/FM192 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий Университетиде бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек инглиз ва рус (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.polchemphys.uz) ва «ZiyoNET» ахборот таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:	Рузимуродов Олим Нарбекович кимё фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	Юлдашев Шавкат Узгенович физика-математика фанлари доктори, профессор Кадирова Зухра Чингизовна кимё фанлари доктори, профессор Шилова Ольга Алексеевна кимё фанлари доктори, профессор
Ётақчи ташкилот:	“Физика-Қуёш” ИИЧБ Материалшунослик институти

Диссертация ҳимояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.02/30 № 2019.R/FM/T.36.01 рақамли Илмий кенгаш кенгашнинг 2022 йил «28» Июль соат 11 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^о уй. Тел.: (+99871)241-85-94.

Диссертация билан Полимерлар кимёси ва физикаси институтининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№ 34 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^о уй. Тел.: (+99871)241-85-94

Диссертация автореферати 2022 йил «8» Июль кuni тарқатилди.
(2022 йил «8» Июль даги 2 рақамли реестр баённомаси).



С.Ш. Рашидова

Илмий даражалар берувчи
бир марталик Илмий кенгаш раиси,
т.ф.д., профессор, академик

А.А. Атаханов

Илмий даражалар берувчи
бир марталик Илмий кенгаш илмий котиби,
т.ф.д., катта илмий ходим

Н.Р. Ашуров

Илмий даражалар берувчи бир марталик
Илмий кенгаш қошидаги илмий
семинар раиси, т.ф.д., профессор

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда ер юзида аҳоли сонини ошиб бориши энергия ресурсларига бўлган талабни ўсишига олиб келмоқда ва кўмир, газ, нефт каби табиий қазилма энергия манбааларини захиралари чекланганлиги келажак энергия манбалари ҳақида жиддий ўйлашга мажбур қилмоқда. Шу билан бирга, табиий қазилма энергия манбаларини ёниш жараёнида ҳосил бўлувчи маҳсулотлар (CO_2 , NO_x) атроф-муҳит ва экологияга жиддий зарар келтиради ва бу муаммоларни ҳал қилишда қуёш, шамол, гидроэнергия, ядро энергияси каби қайта тикланувчан, муқобил энергия манбаларини тадқиқ этиш, ривожлантириш ва кенг қўламда тадбиқ этиш алоҳида аҳамият касб этади.

Жаҳонда олиб борилаётган илмий изланишлар водород энергетикаси келажак энергетик инқирозини олдини олишдаги истиқболли ечимлардан бири эканлигини кўрсатмоқда ва водород газини қуёш энергияси ёрдамида олишнинг самарали усуллардан бири сувни фотокаталитик парчалашдир. Дунёнинг етакчи олимлари томонидан сувни фотокаталитик парчалаб водород олишда қўлланилувчи самарали фотокаталитизатор материаллар олиш уларнинг ўлчам ва морфологияларини бошқариш, нанотузилмали фотокаталитизаторларни самарали синтезлаш усулларини яратиш, ёруғликни кўринувчи соҳасидаги фаоллигини ошириш, фотокаталитизаторда ҳосил бўлган заряд ташувчиларнинг рекомбинациясини камайтириш, ёрдамчи металл катализаторларни мақсадли киритиш, фотореакциялар кинетикаси ҳамда механизмини аниқлаш, фотокаталитизатор-суяқлик чегарасидаги заряд узатилиш ва оксидланиш-қайтарилиш реакциялари механизмларини ўрганиш бўйича кўплаб назарий ишлар амалга оширилган.

Мамлакатимизда энергия самарадорлигини ошириш, ёқилғи-энергетика маҳсулотларига қарамлигини камайтириш ҳамда қайта тикланувчи ва водород энергетикасини ривожлантиришга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Мазкур йўналишда дастурий чора-тадбирлар асосида, айниқса, янгича ёндашувларга асосланган водород энергетикасини ривожлантириш бўйича фундаментал ва амалий изланишлар кенг қўламда амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг янада ривожлантириш бўйича Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясида ¹ миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулот ва технологияларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштиришга йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хом ашёлар асосида қайта тикланувчи энергия манбаларини қўллаган ҳолда водород ишлаб чиқариш учун иқтисодий жиҳатдан самарали ва экологик тоза технологияларни яратиш, улардан чиқиндиларни утилизация қилиш ва экологик хавфсизлик учун фойдаланиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 26 майдаги “2017-2021 йилларда қайта тикланувчи энергетикани янада ривожлантириш,

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022–2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида» Фармони.

иктисодиёт тармоқлари ва ижтимоий соҳада энергия самарадорлигини ошириш чора тадбирлари дастури тўғрисида”ги ПҚ-3012-сон, 2019 йил 22 августдаги “Иқтисодиёт тармоқлари ва ижтимоий соҳанинг энергия самарадорлигини ошириш, энергия тежовчи технологияларни жорий этиш ва қайта тикланувчи энергия манбаларини ривожлантиришнинг тезкор чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4422-сон, 2020 йил 10 июндаги «Иқтисодиётнинг энергия самарадорлигини ошириш ва мавжуд ресурсларни жалб этиш орқали иқтисодиёт тармоқларининг ёқилғи-энергетика маҳсулотларига қарамлигини камайтиришга доир кўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги ПҚ-4779-сон ва 2021 йил 9 апрелдаги “Ўзбекистон Республикасида қайта тикланувчи ва водород энергетикасини ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ПҚ-5063-сон Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи². Нанотузилмали фотокатализатор материалларни синтез қилиш ва уларни сувни фотокаталитик парчалаб водород олиш йўналишига қаратилган илмий тадқиқотлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан Tokyo Institute of technology, Kyushu University, Tokyo University of Science (Япония), Sungyukwan University, Seoul National University, KAIST, (Ж. Корея) Friedrich-Alexander-University of Erlangen-Nürnberg (Германия), California Institute of Technology, Pennsylvania State University (АҚШ), École polytechnique fédérale de Lausanne (Швейцария), Institute of New Catalytic Materials Science (Хитой), Ўзбекистон Миллий университетларида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Ёруғлик ёрдамида сувни парчалаб водород олишга мўлжалланган юқори самарадор фотокатализаторларни олиш ва уларни амалий қўллашга оид жаҳонда қатор тадқиқотлар олиб борилиши натижасида қуйдаги илмий натижалар олинган: металл оксидлари, нитритлари ва улар асосидаги қаттиқ эритмалардан иборат самарадор фотокатализаторлар синтезланган (University of Tokyo, Япония); ёруғлик таъсирида сувни тўлиқ парчалашга қодир икки турдаги фотокатализатор материалдан ташкил топган Z-схема асосида ишловчи тизим яратилган (Tokyo University of Science, Япония); углерод нитриди асосидаги ёруғликнинг кўринувчи соҳасида фаол бўлган юқори самарадорликга ва барқарорликга эга фотокатализаторлар синтезланган (Soochow University, Suzhou, Хитой); нанотузилмали металл оксидли

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> ва бошқа манбаалар материаллари асосида тайёрланган

фотоэлектродлардан ташкил топган фотоэлектрохимёвий ячейка асосида сувни фотоэлектролизлаш тизимлари ишлаб чиқилган (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Швейцария); барқарорлиги юқори бўлган кремний асосидага фотоэлектродлар синтезланган (California Institute of Technology, АКШ).

Дунёда янги фотокатализатор материалларни олишга, уларнинг ёруғликнинг кўринувчи нур соҳасида фаоллаштириш ва самарадорлигини ошириш бўйича қатор, жумладан, куйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: тақиқланган соҳаси тор бўлган яримўтказгич фотокатализаторларни синтез қилиш; фотоэлектродларни барқарорлигини ошириш ва электрод-электролит чегарасидаги заряд узатилиш қонуниятларини тадқиқ этиш; фотокатализатордаги рекомбинацион жараёнларни бартараф этишда наноўзлчамли фотокатализаторларни синтез қилиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг қатор етакчи илмий марказларида кукунли фотокатализатор ёки фотоэлектрохимёвий усулда водород олишда самарали ва барқарор фотокатализаторларни синтез қилиш ва уларнинг морфологик, оптоэлектрон, микроструктуравий ва фотокаталитик хоссаларини ўрганишга йўналтирилган илмий-тадқиқотлар амалга оширилмоқда. Жумладан, K. Domen, A. Kudo, K. Maeda Michael Grätzel, K. Sivula каби олимлар турли хил таркибга ва тузилишга эга бўлган металл оксидлари, нитридлари, оксинитридлар асосидаги юқори самарадор фотокатализатор ва фотоэлектродларни олиш ва хоссаларини ўрганиш билан боғлиқ тадқиқотлар ўтказишган.

Ўзбекистонда самарали фотокатализ наноматералларни синтези ва хоссаларини тадқиқ этиш бўйича қатор олимлар изланишлар олиб боришмоқда. Кадирова З.Ч. металл оксидлари ва сульфидлари асосида олинган нанотузилмали фотокатализатор материалларни саноат чиқинди сувларини тозалашда қўллаган. Рўзимуродов О.Н. турли металл оксидлари асосида наноғовакли тузилмалар олиб уларни фотокаталитик хоссаларини тадқиқ этган. Лекин, турли морфология ва ўлчамга эга бўлган, кўринувчи нур соҳасида фаол наноструктурали фотокатализаторлари олиш ва уларда ҳосил бўлган экситонлар динамикасини фотокаталитик фаолликга таъсири тизимли ўрганилмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг № Ф-ОТ-2021-237 “Қуёш нури таъсирида сувни фотокаталитик парчалаб водород олиш: наноструктурали фотокатализаторларни синтез қилиш ва хоссаларини назарий ва экспериментал тадқиқ этиш” (2021 й-х.в.) ва Жанубий Корея Кумо миллий технологиялар институти 2011-0017965 “Development of visible-light water-splitting system using nano-structured semiconductors” (2011-2014 йй.) мавзуларидаги фундаментал лойиҳалари доирасида бажарилди.

Тадқиқотнинг мақсади металл оксидли яримўтказгич нанотузилмаларини синтез қилиш ва уларнинг физик-кимёвий ва фотокаталитик хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

металл оксидли яримўтказгич нанотузилмали фотоэлектродларни қулай ва камхарж усулларда синтез қилиш ва уларни фотоэлектрокимёвий хоссаларини тадқиқ этиш;

мис оксиди наноструктуралари (нанородлари) асосида р- типдаги яримўтказгичли фотоэлектродни ғовакли темплат қўллаган ҳолда қулай ва содда усулда синтез қилиш ва фотоэлектродларни морфология ва микроструктураларини тадқиқ қилиш;

мис оксиди асосидаги фотоэлектродларидаги фотокоррозия учраш муаммосини бартараф этиш. Бунда, мис оксиди фотоэлектродни танланган ҳимоя материаллари билан қоплаб, CuO/ZnO ва CuO/ZnO/TiO_2 гетроструктуралар олиш ва уларни морфологик, макроструктуравий, фотоэлектрокимёвий ва фотокоррозияга барқарорлик хоссаларини ўрганиш;

ҳосил қилинган CuO/ZnO фотоэлектродларда қўлланилган ZnO ҳимоя қатлами қалинлигини фотоэлектрокимёвий хоссаларига таъсирини ўрганиш;

фотокоррозияга бардош CuO/ZnO нанород ва юпка плёнка асосидаги фотоэлектродларни синтез қилиш ва уларни фотоэлектрокимёвий хоссаларини қиёсий тадқиқ этиш;

гальваник-потенциал иштирокида гидротермал усулда Ag/ZnO металл-яримўтказгич наноструктурани ҳосил қилиш ва уларни морфологик, микроструктуравий ва фотокаталитик хоссаларини ўрганиш;

Тадқиқотнинг объекти мис оксиди, титан диоксиди ва рух оксиди нанородлари ҳамда кумуш наносимларидан иборат.

Тадқиқотнинг предмети мис оксиди, титан оксиди ва рух оксиди асосидаги наноструктураларни тузилмаси, морфологик, физик-кимёвий хоссалари, фотоэлектрокимёвий ва фотокаталитик хоссаларини тадқиқ қилишдан иборат.

Тадқиқот усуллари. Тадқиқотларда электрон микроскопия, рентгеноструктуравий, рентген-фотоэлектрон спектроскопия, фотоспектроскопия, фотокаталитик ва циклик вольтамперометрия, хроноамперметрик ва электрокимёвий импиданс спектрометрия (ЭИС) таҳлили каби тадқиқот усулларидадан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

мис оксиди нанородлари асосида р-тип ўтказувчанликга эга яримўтказгичли фотоэлектродни олишни ғовакли темплат ёрдамида электрокимёвий чўктириш усули ишлаб чиқилган;

илк бора наноструктурали n- типли $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ фотоанод ва р-типли CuO/ZnO/TiO_2 фотокатодлардан ташкил топган фотоэлектрокимёвий ячейка тузилди ва ячейка параметрларини тўлиқ ўрганиш натижасига асосан танланган фотоэлектродларни бир фотоэлектрокимёвий ячейкада қўллаш мумкинлиги исботланган;

мис оксиди нанородлари асосида р-тип ўтказувчанликга эга яримўтказгичли фотоэлектродни фотокоррозияга бардошлиги ZnO нанородларидан ташкил топган ҳимоя қатлами эвазига 80% бўлиши таъминланган;

CuO нанород морфологияга эга фотоэлектроднинг хоссалари юпқа плёнка асосидаги фотоэлектродга нисбатан устунлиги электродлар фотоэлектрохимёвий хоссаларини батафсил қиёсий тахлили асосида исботланган;

CuO/ZnO нанородлари асосидаги фотоэлектродларда қўлланилган ZnO нанород ҳимоя қатламининг қалинлигини фотоэлектроднинг фотокоррозия бардошлиги ва электрохимёвий хоссаларига нозиклиги боғлиқликда эканлиги исботланган;

илк бора гальваник-потенциал иштирокидаги гидротермал усулни дисперс нанозаррали системага қўллаган ҳолда Ag/ZnO металл-яримўтказгич наноструктуралари синтез қилинган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

вертикал тартибланган металл ва металл оксид нанородларини ғовакли темплат ёрдамида синтез қилиш усули яратилган:

рух оксиди нанород ҳимоя қатламига эга коррозия бардош CuO нанотузилмали фотоэлектродлар олинган;

ёруғликнинг кўринувчи нур спектрида фаол фотоэлектродлардан иборат автоном фотоячейка яратилган;

металл-яримўтказгичли нанозарраларни синтез қилишнинг гальваник-потенциалли гидротермал усули ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги ғовакли темплат ёрдамида электрохимёвий чўктириш ва гальваник-потенциал иштирокида гидротермал усулларда олинган наноструктуралар сканловчи электрон микроскопия (SEM), трансмиссион электрон микроскопия (ТЕМ), рентгенография (XRD), энергия-дисперс, УБ-КЎР ва рентгенофотоэлектрон спектроскопия (EDX, UV-VIS, XPS), циклик вольтамперометрия, электрохимёвий импеданс спектроскопияси каби тадқиқот усуллари жамланмаси билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти мис оксиди нанородларини синтез қилишни ғовакли темплат ёрдамида электрохимёвий чўктириш усулини ишлаб чиқишдан, шунингдек, металл оксид яримўтказгичларнинг микроструктураси, морфологияси ва таркибини уларнинг фотокаталитик хоссаларига боғлиқлигини тадқиқ этиш, ва гальваник-потенциал иштирокидаги гидротермал синтез жараёнида металл-яримўтказгич нанозарралар ҳосил бўлиш механизмларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти n- типли $TiO_2/CdS/CdSe$ ва р- типли $CuO/ZnO/TiO_2$ фотоэлектродлар синтезланганлиги ва улар асосида автоном фотоэлектрохимёвий ячейка тузилганлиги, автоном фотоячейка ёрдамида сувни фотоэлектрохимёвий парчалаб водород олиш мақсадида қўллаш мумкинлиги, Ag/ZnO металл-яримўтказгич наноструктураларни синтез қилишни гальваник-потенциал иштирокидаги гидротермал усули

ишлаб чиқилганлиги ва бу усулни бошқа турдаги металл-яримўтказгич нанозарраларни олишга қўллаш мумкинлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Металл оксидлари асосида нанотузилишли яримўтказгичлар олиниши ва фотокаталитик хоссалари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

мис ва рух оксидлари асосидаги нанотузилмаларни синтез қилиш методологияси Жанубий Корея Чезу Миллий Университети №2014M1A7A1A03045383 “Plasma Diagnostics Using Fast Thomson Scattering” фундаментал лойиҳаси доирасида фотоэлектродларда электрод/электролит чегарасида заряд узатилиш хоссаларини тадқиқ қилишда қўлланилган (Жанубий Корея Чезу Миллий Университетининг 2022 йил 15 февралдаги маълумотномаси). Натижада фотокоррозияга бардош фотоэлектродларни синтез қилиш имконини берган;

гальваник потенциал иштирокидаги гидротермал синтез усули Жанубий Корея Чезу Миллий Университети “Study on the laser aided diverter diagnostics of ITER burning plasma” №2010-0020077 фундаментал лойиҳаси доирасида функционал нанозарралар олишда қўлланилган (Жанубий Корея Чезу Миллий Университетининг 2022 йил 15 февралдаги маълумотномаси). Натижада кумуш ва рух оксиди асосида металл-яримўтказгич тузилмалари нанозарралар олиш имконини берган;

металл оксидли яримўтказгич наноструктураларни синтез қилиш ва уларнинг морфологик, микроструктуравий ва фотокаталитик хоссалари бўйича олинган маълумотлардан юқори инпакт-факторли (IF) 233 та хорижий журналларда намуналарнинг микроструктуравий тузилиши, фотоэлектрокимёвий хоссали янги материалларни яратиш ва физик-кимёвий таҳлили учун фойдаланилган (Advanced materials, 2021, V.33, Wiley&Sons, IF=30.849; ChemSusChem, 2017, V.15, Wiley&Sons, IF=8.928; Solar Energy, 2016, V.136, Elsevier, IF=5.742; ACS Applied Energy materials, 2019, V.2, ACS Publications, IF=6.024; Nanoscale, 2020, V.12, RSC publications, IF=7.790; Applied materials & interfaces, 2019, V.9 ACS Publications IF= 9.229; Journal of Alloys and Compounds, 2017, V.494, IF= 5.316, Elsevier; Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, V.214, Elsevier, IF= 7.460; International Journal of Hydrogen Energy, 2017, V.42, IF=5.816, Elsevier; Applied Catalysis B: Environmental, 2019, V.256, Elsevier, IF=19.503; Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, V.54, IF=14.9, Elsevier). Натижада турли металл оксидли яримўтказгичларни фотокаталитик ва фотоэлектрокимёвий хоссаларини таҳлил қилиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 25 та, жумладан, 20 та халқаро ва 5 та республика илмий амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 36 та илмий иши чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 19 та

мақола, жумладан, 1 таси республика ва 18 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

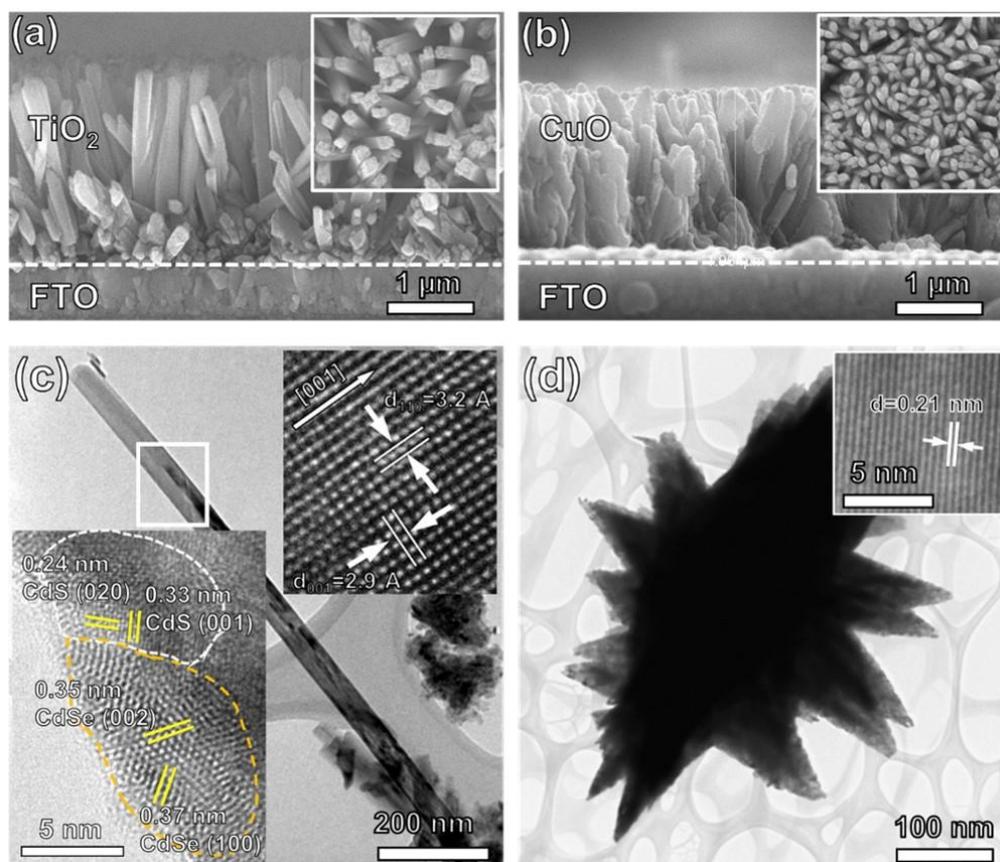
Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истикболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Тадқиқотнинг назарий асослари ва мақсадлари”** деб номланган биринчи бобда сувни фотокаталитик парчалаб водород олишнинг назарий асослари келтирилган. Бунда сувни фотокаталитик парчалашни фундаментал механизмлари тушунтирилган бўлиб, ёруғлик энергиясини фотокатализатор заррачада ютулиши, заряд ташувчиларни ҳосил бўлиши ва сирт реакциялари каби асосий босқичлар ёритилган. Сувни фотокаталитик парчалашда асосан металл оксидлари, сульфидлари ва карбидлари асосидаги яримўтказгич материаллар қўлланилади. Материалларни мосларини танлаш, уларга қўйдган тадаблар ва қўйилган талабга мос равишда материал физик ва кимёвий хоссаларини ўзгартириш усуллари алоҳида баён этилган. Бобнинг якунида сувни ташкил этувчилара парчалаб водород олишнинг фотоэлектрокимёвий усули баён этилган бўлиб, бунда қўлланиладиган фотоэлектрокимёвий ячейкаларни турлари, фотоэлектрод конфигурациялари ҳақида маълумотлар берилган.

Диссертациянинг **“TiO₂/CdS/CdSe ва CuO/ZnO/TiO₂ асосидаги фотоэлектродларни синтез қилиш, хоссаларини ўрганиш ва уларни ташқи кучланишсиз фотоэлектрокимёвий сувни парчалаш ячейкасида қўллаш”** деб номланган иккинчи бобида фотоэлектрокимёвий (ФЭК) ячейкада сувни парчалаб водород ишлаб чиқариш учун мўлжалланган нанотузилмали **CuO/ZnO/TiO₂** фотоэлектродини синтез қилиш, хоссаларини таҳлил қилиш ва ташқи кучланишсиз ишловчи ФЭК ячейкада қўллаш имкониятларини ўрганиш билан боғлиқ тадқиқотлар натижалари келтирилган.

Одатда ФЭК ячейка бир, n- ёки p- типдаги яримўтказгичли фотоэлектрод ва металл қарши электроддан ташкил топган бўлиб, икки электродлар ўзаро ташқи электр занжири билан уланган. Фотоэлектрокимёвий ячейканинг ташқи электр занжир қаршилигини енгиб самарали ишлашини таминлашда қўшимча электр кучланиш берилади. Фотоэлектрокимёвий ячейканинг ташқи,

кўшимча энергия манбаисиз, тўлиқ қуёш энергиясида автоном ишлай олиши, уни водород ишлаб чиқаришда истиқбооли бўлиши учун муҳимдир.

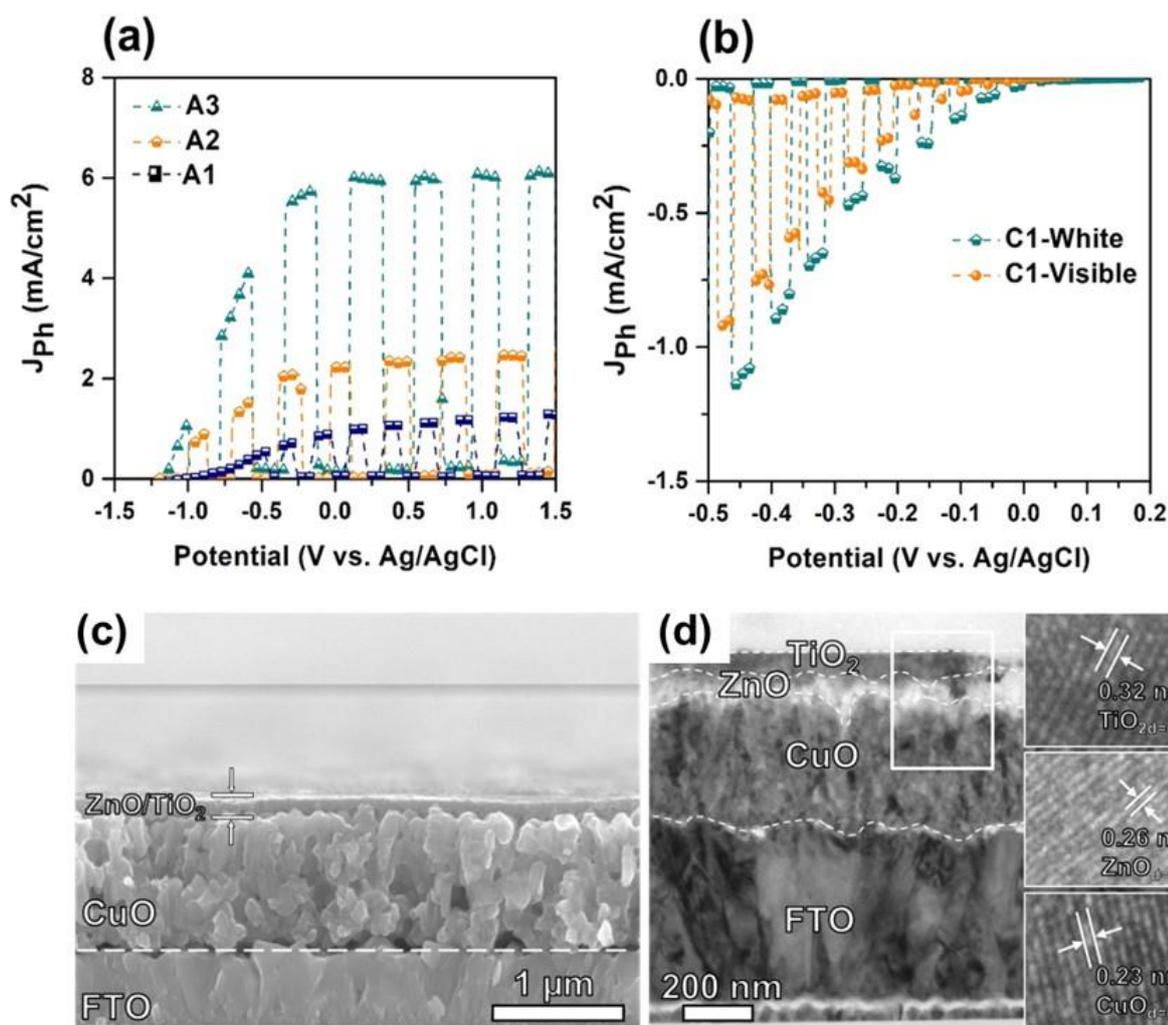


1-расм. TiO_2 ва CuO нанотузилмаларни морфологик ва микроструктуравий таҳлили. (а) TiO_2 ва (б) CuO фотоэлектродларни кўндаланг кесим СЭМ суратлари. Ички расмлар наноструктураларни юқоридан кўриниши. (с) $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ ва (д) CuO нанотузилмаларни ТЭМ микрографиглари.

Ташқи электр манбаисиз, автоном ишловчи фотоэлектрохимёвий ячейкани (self-biased ёки unassisted photocell) ҳар иккала электроди n- ва p-типтаги яримўтказгичли фотоэлектроддан иборат ҳолда тузиш мумкин. Бунда, n- типдаги яримўтказгичли фотоэлектроддан (фотоанод) O_2 ҳосил бўлиш реакцияси ва p- типдаги яримўтказгичли фотоэлектроддан (фотокатод) H_2 ҳосил бўлиш реакциялари амалга ошади. Мазкур бобда ана шундай ФЭК ячейкада қўлланилган фотоанод ва фотокатодларни ҳосил қилиш, уларни хоссаларини алоҳида-алоҳида ўрганиш ва уларни қўллаган ҳолда тузилган автоном ишловчи ФЭК ячейка параметрларини аниқлаш натижалари ёритилган.

Олинган фотоэлектродларни биргаликда ишлашини аниқлашдан аввал, ҳар иккала электродни фотоэлектрохимёвий хоссалари алоҳида ўрганилди.

Ҳар иккала фотоэлектродларни морфологик СЭМ ва микроструктуравий ТЭМ натижалари 1-расмда келтирилган. Натижалардан ҳар иккала фотоэлектродлар наноўлчамли тузилмага эга эканлигини кўриш мумкин.



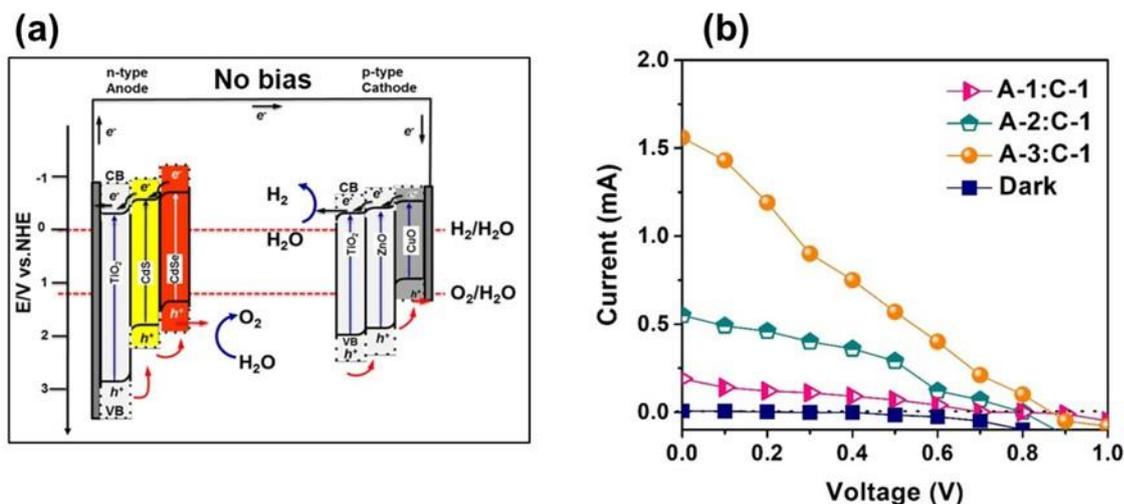
2-расм. (a) TiO₂/CdS/CdSe ва (b) CuO нанотузилмали фотоэлектродларни циклик вольтамперометрия натижалари. ZnO/TiO₂ юпка плёнка билан қопланган CuO нанотузилмали фотоэлектроднинг (c) СЭМ ва (d) ТЭМ микрографлари

Фотоанод сифатида қўлланилган уч хил, A1-TiO₂, A2-TiO₂/CdS/CdSe, A3-TiO₂CdS/CdSe-НТ, электродларнинг циклик вольтамперометрия натижалари 2-(a) расмда келтирилган. Натижалар барча фотоэлектродлар анодик фототок генерациясини намоиш этишини кўрсатди ва бу уларни n- типли яримўтказгич эканлигини билдиради. Натижалардан, A3 фотоэлектрод қолгандарига нисбатан энг юқори фототок генерациясини намоиш этганини кўриш мумкин. Бу натижа TiO₂ нанородларини CdS/CdSe квант нуқталари билан композит гетероструктура хосил қилингани билан тушунтирилади.

Мис оксиди асосидаги фотокатод (2-(b) расмга қаранг) p- типдаги фотоэлектродларги хос катодик фототок генерациясини намоиш этдиб оқ ва кўринувчи нур таъсирида мос равишда 0.5 V (vs Ag/AgCl) кучланишга мос келувчи 1.2 mA/cm² ва 0.9 mA/cm² натижаларни кўрсатди.

Мис оксиди тақиқланган зона энергияси ~1.7 eV га тенг кўринувчи нурда актив бўлган металл оксид яримўтказгич материал бўлиб ўз электрон зоналари

жойлашуви ва электрохимий потенциалига кўра водород ҳосил бўлиш реакциясига мос истиқболли материал ҳисобланади. Бирок, CuO фотодекомпозиция потенциали (фотокоррозия потенциали) ўз электрон зоналари орасида жойлашганлиги сабабли фотоэлектрохимий шароитда CuO ни ўзи фотокоррозияга учрайди, натижада CuO фотоэлектрод сифатида қўлланилиши чекланган. Бу камчилик камчиликни бартараф этишда CuO сиртида махсус, коррозияга бардош қатлам ҳосил қилиш орқали амалга оширилади.



3-расм. n-TiO₂ ва p-CuO асосидаги фотоэлектродлар иштирокида тузилган фотоячейканинг (а) схематик ва (б) энергетик зоналар диаграмма тузилиши.

Бу ишда коррозияга бардош қатлам сифатида CuO сиртида ZnO/TiO₂ юпқа плёнкаси spin-coating (марказдан қочма куч таъсирида плёнка ўстириш) усулида ўстирилди. Мис оксиди асосидаги фотоэлектродсиртида ҳосил бўлган юпқа плёнкаларни морфологиявий ва микроструктуравий тахлили 2-(с) ва (d) расмларда келтирилган. Ҳимоя қатлам сифатида қопланган 80 нм қалинликдаги ZnO/TiO₂ юпқа плёнка CuO сиртида текис, узликсиз плёнка ҳосил қилгани 2-(с) кўндаланг кесм СЭМ микрографиясидан кўриш мумкин. Қопланган плёнка сифати ва кристалл тузилмаси ТЭМ микроскопи ёрдамида намунани кўндаланг кесмидан аниқланди (2-(d) расмга қаранг). Натижалар, ҳосил бўлган қатдамлар режалаштирилган кетмакетликда (CuO→ZnO→TiO₂) узликсиз плёнка кўринишида ҳосил бўлганини кўрсатди. Юқори даражада катталаштирилган ТЭМ натижалари эътибор билан ўрганилганда ZnO қатдами бетартиб тарқалган нанозарралардан иборат эканлиги аниқланди (2-(d) ички расмга қаранг). Қўлланилган фотокоррозиядан ҳимоя ватламини оптимал қалинлигини фниқлаш учун ZnO қатлам қалинлигини ўзгармас сақлаган ҳолда TiO₂ қатлам қалинлиги 100 нмдан 400 нмгача ўзгартириб текширилди ва электродлар C-1, C-2, C-3, C-4 рақамлар билан белгиланди. Натижалар TiO₂ қатлам қалинлигини ошиши CuO фотоэлектрод коррозиябардошлигига тўғри пропорционал ва ҳосил бўлган фототок генерациясига тесқари пропорционал эканлигини кўрсатди.

Ўрганилган n- ва p- типдаги фотоэлектродларни ($\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ ва $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$) қўллаган холда ташқи кучланишсиз ишловчи фотоэлектрохимёвий ячейка тузилди. Бунда, электродлар бир-биридан нафион (протон ўтказувчи мембрана) мембранаси билан ажратилган икки алохида ячейкаларга жойлаштирилиб ўзаро қисқа туташтирилди (3-(а) расм).

Фотоэлектрохимёвий ячейкадаги икки яримўтказгичли электродларни энергетик зоналарининг диаграммаси 3-(а) расмда кўрсатилган. Маълумки, яримўтказгичли электрод электролит билан контактлашганда яримўтказгичнинг n- ёки p- типдагилигига қараб унинг энергетик зоналари сатхи юқорига ёки пастга букилади. Энергетик зоналарни бундай букилиши электродларда хосил бўлувчи заряд ташувчиларни харакатини белгилайди ва натижада қайси электрод сиртида қандай реакция (оксидланиш ёки қайтарилиш) содир бўлиши аниқланади.

Натижада, бизни ҳолат учун, TiO_2 асосидаги n- типли яримўтказгич сиртида оксидланиш реакцияси (O_2 хосил бўлиши) ва p- типли яримўтказгич сиртида қайтарилиш реакцияси (H_2 хосил бўлиши) содир бўлади. Тузилган икки типдаги фотоэлектродлардан иборат фотоячейка ишлашини текшириш учун иккала тур фотоэлектрод бир хил интенсивликдаги кўринувчи нур билан ёритилди ва ячейка вольт-ампер хоссалари (ВАХ) аниқланди. Фотокатод ўзгармас сақланган холда (С-1) уч хил фотоанод иштирокида (А-1, А-2, А-3) тузилган фотоячейка ВАХ кўрсаткичлари 3-(б) расмда келтирилган. Фотоячейка очиқ занжир кучланиши 0.803 Вт. тенг бўлиб А-1, А-2, А-3 фотоанодлар учун олинган қисқа туташув токи мос равишда 0.19 мА, 0.55 мА ва 1.56 мА га тенг. Энг юқори ва кичик қисқа туташув токи қийматлари А1- TiO_2 ва А2- $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ -НТ фотоэлектродлари учун кузатилди ва бу кетма-кетлик 2-(а) натижадаги фотоэлектродларнинг фотоэлектрохимёвий хоссаларига мос келади. Яъни, n- ва p- типдаги фотоэлектродлар иштирокида тузилган фотоячейка самарадорлиги қўлланилган фотоэлектродларни хусусий самарадорлигига узвиё боғлиқ эканлиги аниқланди.

Барча синтезланган фотоэлектродларни турли конфигурацияда қўллаб тузилган фотоячейка ВАХ ва самарадолиги ҳисобданди ва олинган натижалар 1- жадвалда жамланган.

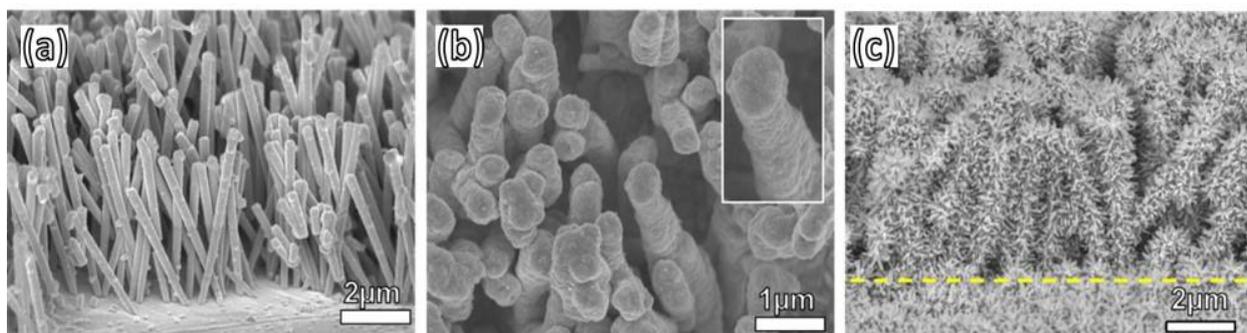
1-жадвал. Ўрганилган фотоячейкаларнинг ВАХ кўрсаткичлари

Electrode	J_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	η (%)
C-1:A-3	1.56	0.9	0.96
C-2:A-3	1.35	0.85	0.83
C-3:A-3	1.03	0.8	0.64
C-4:A-3	0.92	0.8	0.57

Шубхасиз, С-1 ва А-3 фотоэлектродлар иштирокидаги фотоячейка самарадорлиги бошқаларига қараганда энг юқори қийматга эга.

Диссертациянинг «**ZnO** ҳимоя катламли **CuO** нанородлари асосидаги фотоэлектродларни синтез қилиш ва уларнинг фотоэлектрохимёвий хоссаларини» деб номланган учинчи бобида **CuO/ZnO** нанотодлари асосидаги фотоэлектродларни олиш усуллари, уларни морфологик, микроструктуравий ва фотоэлектрохимёвий таҳлил натижалари муҳокама этилган.

CuO нанородларини олишни икки босқичли қулай ва содда усули жорий қилинган бўлиб бунда аввал вертикал тартибланган мис нанородлари наноғовакли Al_2O_3 қолип ёрдамида электрохимёвий чўктириш усула олинди. Сўнг, мис нанородлари $300^\circ C$ да хавода термик оксидланиб **CuO** га айлантилди. Натижада электр ўтказувчан тагликда вертикал тартибланган **CuO** нанородларидан иборат фотоэлектрод олинди.



4-Расм. **CuO ва **CuO/ZnO** нанородлари асосидаги фотоэлектродларни СЭМ микрографлари. (а) вертикал тартибланган мис нанородлари. (б) **CuO** нанородларини сирт суратлари. (с) **CuO/ZnO** нанородлари асосидаги фотоэлектроднинг кўндаланг кесим сўриниши.**

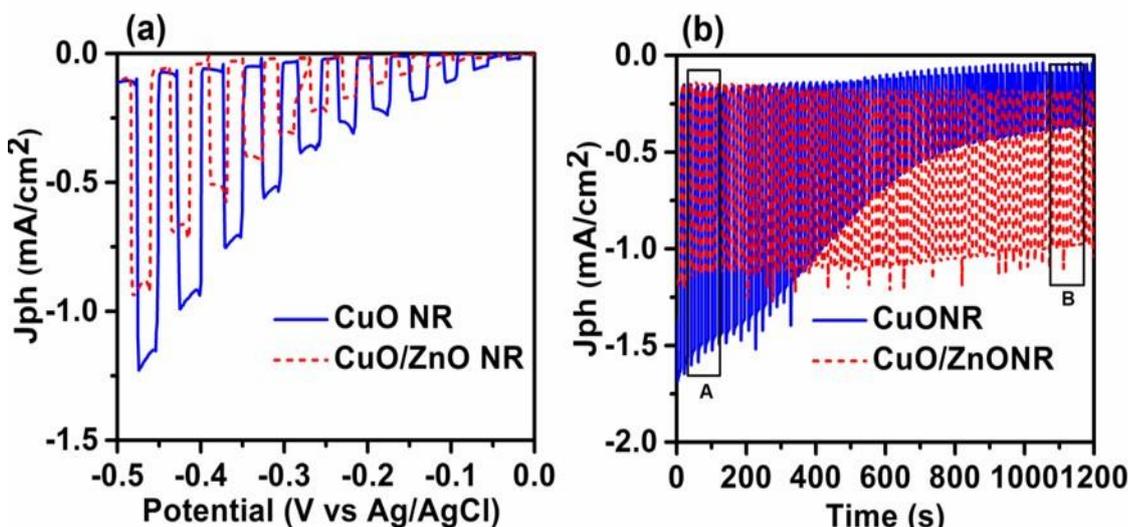
4(а) расимда мис пластинаси таглиги устида вертикал ўстирилган мис нанородларини СЭМ микрографи келтирилган. Нанородларни диаметри ва узунлиги мос равишда 150 нм ва 5 мкм га тенг. Нанородлар наноғовакли Al_2O_3 қолип ёрдамида ўстирилганлиги учун қолип ўлчмларини ўзгартириш орқали нанородларни ўлчамларини бошвариш мумкин. Мис нанородларини термик оксидлашда хосил бўлган **CuO** нанородлари 4(б) расимда келтирилган.

Мис оксиди тақиқланган зонаси тор (1.4-1.7 eV) бўлган яримўтказгич бўлиб ўтказувчи зона минимуми ва валент зона максимумлари жойлашуви бўйича сувни парчалашдаги водород хосил бўлиш ярим реакциясига мос материал хисобланади. Шунинг учун **CuO** кўринувчи нурда актив фотокатализатор материал сифатида кенг ўрганилган. Аммо, **CuO** декомпозиция потенциали унинг зоналари орасида жойлашган учун фотокаталитик шароитларда бу материал фотокоррозияга учрайди. Материални фотокоррозиядан сақлашга қаратилган стратегиялардан бири бу уни коррозияга бардош бошқа материал билан қоплашдан иборат. Диссертация ишида **CuO** фотоэлектродни фотокоррозиядан сақлашда **ZnO** нанород ҳимоя

катлами қўлланилган. 4(с) расмда ZnO нанородлари билан қопланган вертикал CuO нанородлари тасвирланган.

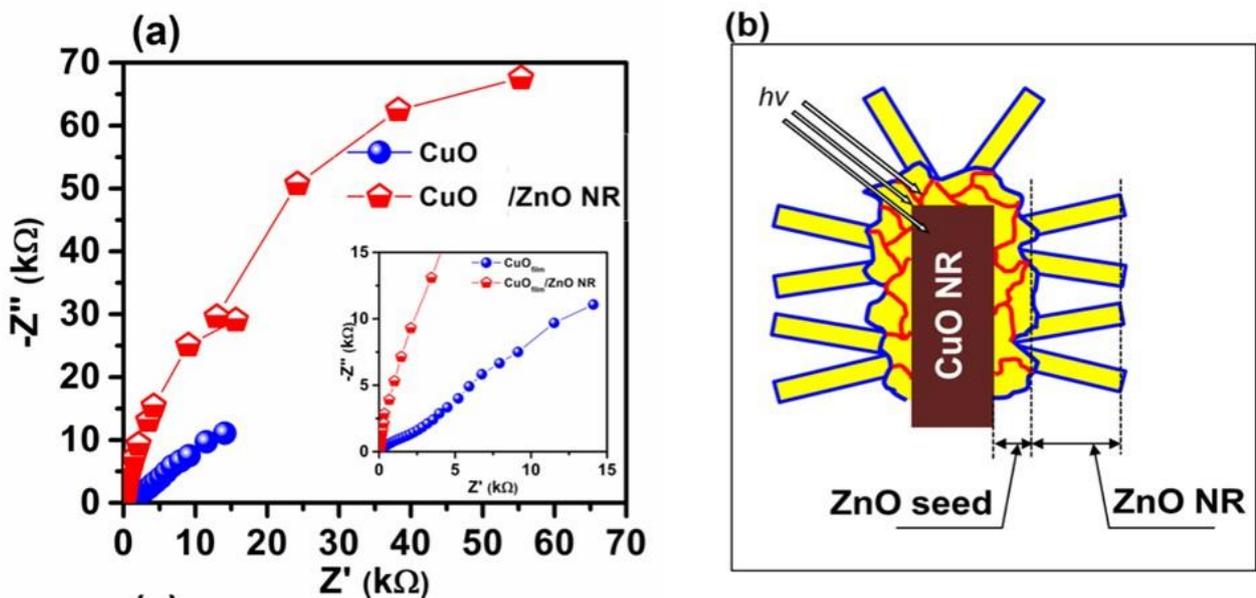
CuO/ZnO композит фотоэлектродни Рентген диффрактограссалари ва фотоэлектрон спектроскопия натижалари намунада айнан доминант CuO ва ZnO бирикмалардан иборатлигини исботлади. Фотоэлектродларни оптик хоссалари CuO 1.5 eV ва ZnO 3.2 eVга тенг эканлигини кўрсатди.

CuO/ZnO фотоэлектродни фотоэлектрохимий хоссалари циклик вольтамперометрия (5(a) расм) ва хроноамперметрик (5(b) расм) усулларда тадқиқ этилди. 5(a) расмда келтирилган CuO ва CuO/ZnO фотоэлектродларни вольтамперометрия графикларидан фототокни катодик соҳада ҳосил бўлганлигини кўришимиз мумкин. Бу CuO ни р-типи яримўтказгич эканлигидан далолат беради. CuO ва CuO/ZnO фотоэлектродларда -0.5 V (vs Ag/AgCl) кучланишда ҳосил бўлган фототок зичлиги қийматлари мос равишда -1.4 mA/cm^2 ва -0.9 mA/cm^2 тенг эканлиги аниқланди.



5-Расм. CuO ва CuO/ZnO фотоэлектродларни фотоэлектрохимий хоссалари. (a) CuO ва CuO/ZnO фотоэлектродларни циклик вольтамперометрия ва (b) хроноамперметрик таҳлилари.

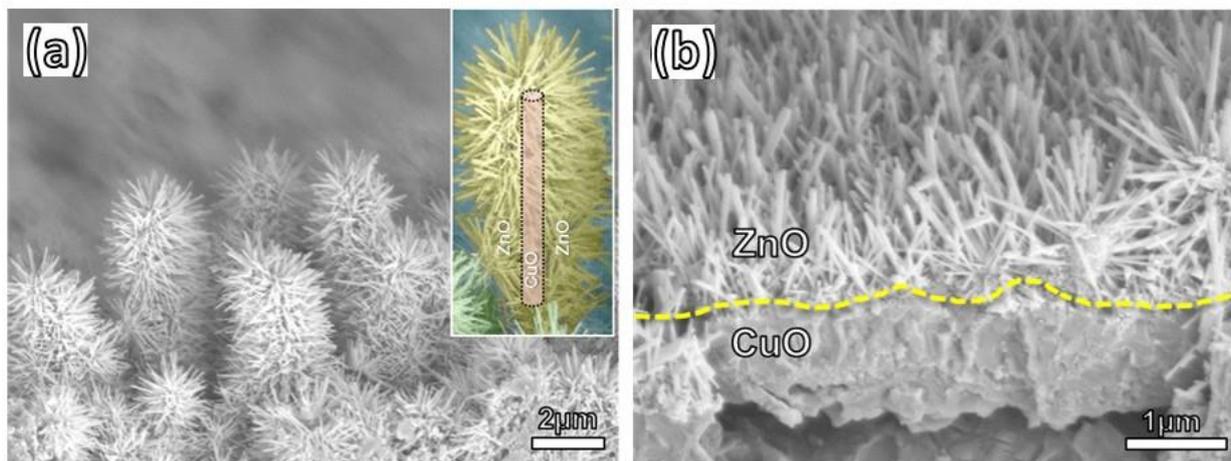
Фотоэлектродларни барқарорлиги 5(б) расмда келтирилган хроноамперметрик усул ёрдамида баҳоланди. Бунда, фотоэлектродларни фототок зичлиги қийматлари ўзгармас кучланишда (-0.5 V (vs Ag/AgCl)) узоқ вақт давомида ўлчанди. Натижадан CuO асосидаги фотоэлектродда ҳосил бўлган фототок зичлиги қиймати ўлчаш давомида ўзлуксиз камайиб боришини кўриш мумкин. Фототок зичлиги қийматининг бундай камайиши CuO ни фотоэлектрохимий шароитда пачаланиши билан тушунтириш мумкин. Ўз навбатида, бир хил шароитда, CuO/ZnO фотоэлектродда ҳосил бўлган фототок зичлиги қиймати ўлчаш давомида деярли ўзгармаган. Фотоэлектродларнинг барқарорлиги ҳосил бўлган фототок зичлиги қийматларини дастлабки ва сўнги қийматларини (5(б) расмда A ва B зоналар) нисбанлари олинди ва мос равишда CuO ва CuO/ZnO фотоэлектродлар учун 20 % ва 90 % ташкил этди.



6-Расм. (а) CuO ва CuO/ZnO фотоэлектродлар учун Nyquist графиги (б) CuO/ZnO фотоэлектроднинг схематик тасвири.

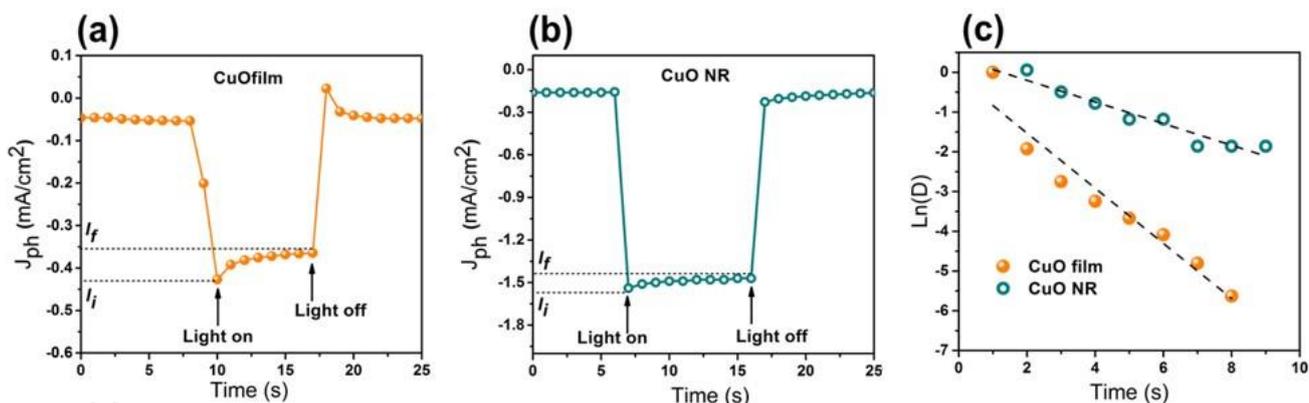
Фотоэлектродларни циклик вольтамперометрия натижаларига (5(б) расмга қаранг) этибор бериб қаралса CuO фотоэлектрод фототок зичлиги қиймати CuO/ZnO га қараганда кўпроқ. Фотоэлектродлардаги бу фарқни батафсил ўрганиш учун ЭИС таҳлили бажарилди. 6(а)-расмда CuO ва CuO/ZnO фотоэлектродлар учун Nyquist (электродларнинг хақиқий ва тасаввурий импиданс компонентларини боғлиқлиги) графиги келтирилган. Натижалардан, CuO электроднинг электрод/электролит чегарасидаги заряд узатиш қаршилиги CuO/ZnO электродга нисбатан анча кичик эканлигини кўринади ва бу CuO электроддаги фототок зичлигининг қиймати катта эканлигини кўрсатади. Ўз навбатида CuO/ZnO электроддаги ZnO “уруғ” ва ZnO нанород қатламлари (6(б)-расм) электрод/электролит чегарасидаги заряд узатиш қаршилигини ошишига олиб келади ва натижада кичик фототок зичлиги қийматига сабаб бўлади.

Диссертациянинг “ZnO химоя қатламли CuO нанород ва юпка плёнка асосидаги фотоэлектродларнинг фотоэлектрохимий хоссаларини қиёсий ўрганиш” деб номланган тўртинчи бобида CuO нанород ва юпка плёнкали фотоэлектродлар синтезланади. Фотоэлектродларнинг морфологиясини (яъни, нанород ёки юпка плёнка) уларни заряд узатиш ва ташиш хоссаларига таъсири қатор фотоэлектрохимий усуллар ёрдамида қиёсий ўрганилди. CuO нанородларини синтези иккинчи бобда баён этилган усулда амалга оширилди. CuO юпка плёнкаси юқори даражада полировкаланган мис пластинасини 300°C да хавода термик оксидлаш ёрдамида ҳосил қиллинди. ZnO нанородларидан иборат химоя қатлами ҳар иккала турдаги CuO электродлар сиртида бир хил шароитда гидротермал усулда ўстирилди. Ҳосил бўлган фотоэлектродлар морфологиясини СЭМ микрогафлари 7-расмда келтирилган.



7-расм. CuO/ZnO нанородлари (а) ва юпқа плёнкаси (б) асосидаги фотоэлектродларнинг СЭМ микрографлари.

Натижалардан шуни кўриш мумкинки, CuO/ZnO нанородлари (7(a) расм) тагликга нмсбатан деярли перпендикуляр ўсган бўлиб, ZnO нанородлари хар бир CuO нанородларини хар томондан бир текис қоплаган. CuO/ZnO юпқа плёнкали фотоэлектродда CuO катлам қалинлиги ~850 нмга тенг. Фотоэлектродларнинг самарадорлигини оширишнинг мухим чораларидан бири бу заряд ташувчиларни рекомбинациясини камайтириб электрод/электролит чегарасида уларнинг узатиш қаршилигини камайтиришидан иборатдир. Бунда, электрод материални наноўлчамда бўлиши мухим ҳисобланади. Икки турдаги фотоэлектродларнинг морфологик ва геометрик фарқларини улардаги заряд ташувчиларни рекомбинацияси ва узатилишига таъсири фототок зичлиги кинетикасини тахлил қилиш билан аниқланди. Бунда, ZnO қатдамсиз холдаги CuO нанород ва юпқа плёнкали фотоэлектродлар киёсланди.

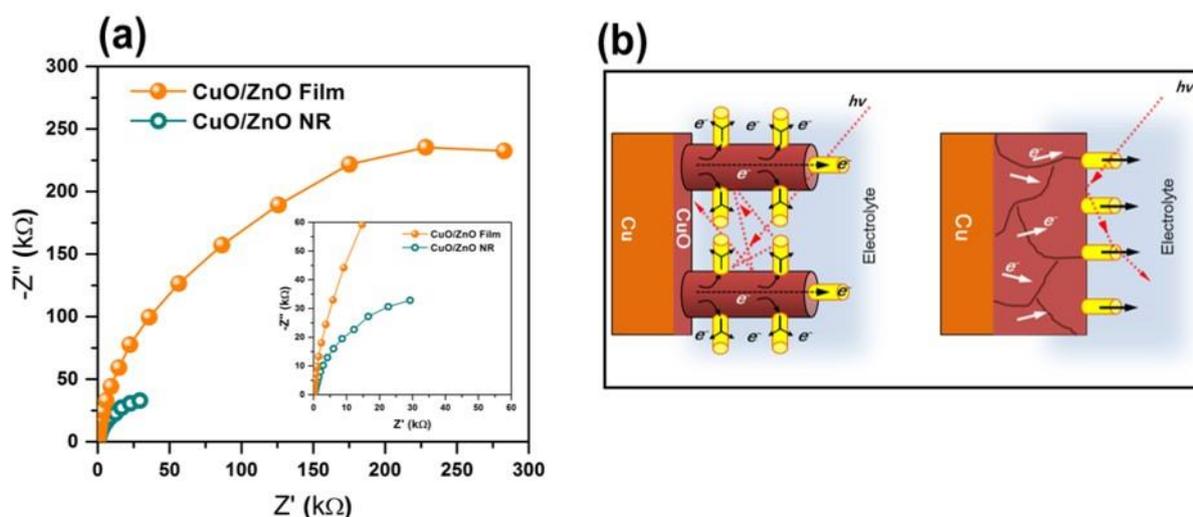


8-расм. (а) ва (б) мос равишда CuO нанород ва юпқа плёнкали фотоэлектродлар учун фототок зичлиги кинетикаси графиги. (с) CuO нанород ва юпқа плёнкали фотоэлектродлар учун Ln(D)-вакт графиги.

Келтирилган 8- (а) ва (б) расмларида электродлардаги фототок зичлигини вақт бўйича ўзгариш графиглари берилган. Бунда light on ва light off нуқталар ёруғлик манбаини ёқиқ ва ўчиқ холатларига мос келади. Натижалардан, хар

иккала электродларда ёруғлик манбаи ёнганда фототок қиймати кескин ошиши (I_i - холат) ва ўчганда камайиши (I_f - холат) кузатилади. Бу холатлар хосил бўлган ток айнан ёруғлик таъсирида хосил бўлган фототок эканлигини билдиради. Бундан ташқари, I_i ва I_f холатлар орасида фототок қийматини вақт ўтиши билан экспоненциал камайишини кўришимиз мумкин.

Бу экспоненциал камайиш электродлардаги заряд ташувчиларни рекомбинацияси билан боғлиқ бўлиб CuO нанородли намунага нисбатан юпка плёнкали намунада рекомбинация жараёни жадал эканлигини кўринади. 8- (а) ва (б) расмларидан I_i ва I_f холатларга мос фототок ва вақт қийматларида фойдаланиб электродлардаги рекомбинация вақтини аниқлаш мумкин (8 (с) расм).



9-расм. (а) CuO/ZnO нанород ва юпка плёнка учун Nyquist графиги. (б) электродлардаги ёруғлик ютилиши ва заряд узатилиш жараёнларини схематик кўриниши.

CuO юпка плёнкали ва нанородли намуналар учун рекомбинация вақти мос равишда 1,44 сек. ва 3,67 сек. эканлиги аниқланди. Бу CuO нанородли электрод учун рекомбинация вақти юпка плёнкалига нисбатан икки мартта секин эканлигини англатади. Шундай қилиб, нанород морфологиясига эга электродлардаги фототок қийматини катталиги улардаги заряд ташувчиларнинг концентрациясини кўплиги ва электронларнинг яшаш вақти узоклиги натижасида деб хулоса қилиш мумкин.

Фотоэлектродларни ZnO ҳимоя қатлами ўстирилгандан сўнги фотоэлектродимёвий хоссалари таққосланганда CuO/ZnO нанород ва плёнка асосидаги электродлар фототок қийматлари $-0.5V$ vs Ag/AgCl да -0.5 mA/cm^2 ва -0.81 mA/cm^2 эканлиги аниқланди.

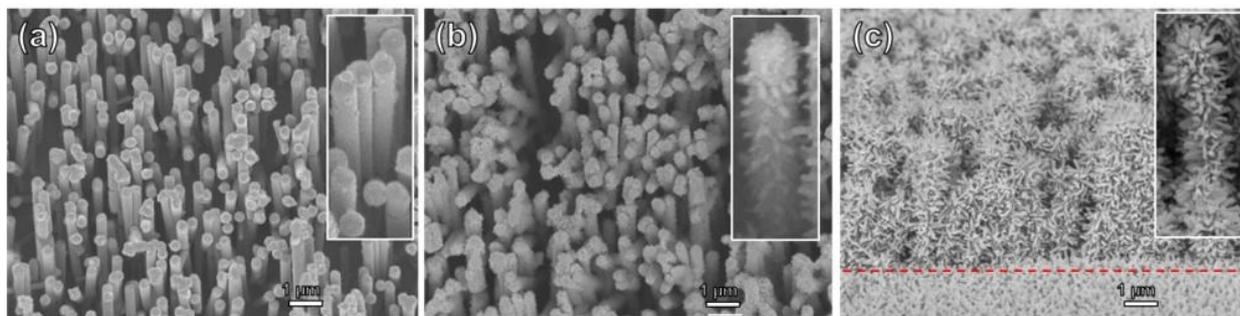
Фотоэлектродларни хоссалари ЭИС ёрдамида таққосланганда электрод/электродлит чегарасидаги заряд узатиш қаршилиги CuO/ZnO нанород асосидаги электрод учун кам эканлиги аниқланди.

Шундай қилиб, циклик вольтамперометрия ва ЭИС таҳлил натижаларига асосланиб CuO/ZnO нанород асосидаги фотоэлектрод электродимёвий хоссалари юпка плёнка асосидаги электродга нисбатан устун эканлиги

исботланди. Бу устунлик 9(б) расмда келтирилган омиллари жамланма таъсири асосида эканлиги аниқланди. Булар: (1) бир-қанча сочилишлар эвазига ёруғлик ютилишининг кучайиши, (2) заряд ташувчиларнинг диффузия узунлиги қисқариши эвазига рекомбинация жараёнини камайиши ва (3) нанородлардани ҳам узунлиги ҳам кўндаланг йўналишлари бўйлаб қўлай заряд узатилиши эвазига электрод/электролит чегарасида заряд узатилиш қаршилигини камайишидир.

Диссертациянинг “**ZnO** химоя қатлами қалинлигини **CuO** нанород асосидаги фотоэлектродларни фотоэлектрокимёвий хоссаларига таъсири” деб номланган бешинчи бобида **CuO** нанородлари сиртида гидротермал усулда **ZnO** нанород химоя қатлами турли хил узунлик ва зичликда ўстирилган фотоэлектродлар синтезланган ва уларнинг фотоэлектрокимёвий хоссалари ўрганилган.

ZnO нанород химоя қатлами қалинлиги гидротермал синтез вақтини ўзгартириш билан бошқарилди.

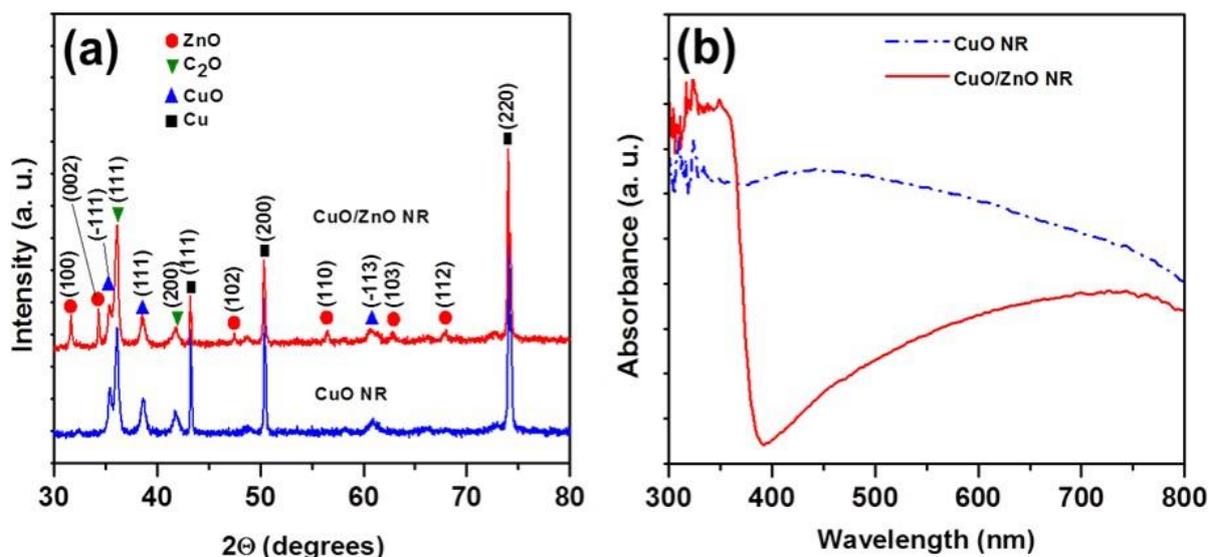


10-расм. CuO/ZnO нанород асосидаги фотоэлектродларни СЭМ микрографлари. (а) CuO нанородлари, (б) CuO/ZnO-2 намуна, (с) CuO/ZnO-6 намуна.

Бу ишда гидротермал синтез вақти 2 соат ва 6 соат давом этган намуналар ўрганилди ва намуналар мос равишда **CuO/ZnO** -2 ва **CuO/ZnO** -6 деб белгиланди.

10-расмда ўрганилган намуналар морфологияси СЭМ микрографлари келтирилган. 10(а) расмда вертикал тартибланган **CuO** нанородлари, 10(б) ва (с) расмларда (ички расмлар) 2 ва 6 соат давомида гидротермал синтезланган **CuO/ZnO** намуналар келтирилган бўлиб гидротермал синтез вақтини ошиши **ZnO** нанородларини зичлиги ва узунлигини ошишига таъсир қилишини кўриши мумкин. Намуналарни микроструктуравий ва оптик хоссалари Рентген диффрактограммаси ва спектрофотометрия усулларида ўрганилди (мос равишда 11(а) ва 11(б) расмлар). Хар иккала, **CuO** нанород ва **CuO/ZnO**, намуналарини Рентген диффрактограммаси ўрганилганда 43.4° , 50.3° , 74° ларда **Cu** тагликга мос келувчи (111), (200) and (220) ўткир дифракция пиклари аниқланди. Мис оксидига мос келувчи диффракция пиклари 35.5° , 38.6° ва 60.94° ларда намоён бўлганини кўришимиз мумкин. Шу билан бирга, **CuO/ZnO** намунада **CuO** пикларидан ташқари гексагонал **ZnO** (100), (002) ва (102)

текисликларига мос дифракция пиклари 31.66° , 34.32° , ва 47.46° ларда аниқланди.



11-Расм. CuO ва CuO/ZnO электродларнинг микроструктуравий (а) ва оптик (б) хоссалари.

Хар иккала намунанинг оптик хоссаларидан ўлар кўринувчи нур спектрида актив эканлигини кўриш мумкин. Мис оксиди нанородли электрод ютилиш спектри 300 нм-800 нм оралиғида эканлигини кўриш мумкин. CuO/ZnO намуна ютилиш спектри 300 нм-400 нм оралиғидаги УФ сохага ва 400 нм -800 нм оралиқда кўринувчи сохага мос келади ва булар электроднинг ZnO (3.2 eV) ва CuO (1.5 eV) компонентларига мос келади.

Фотоэлектродларнинг электрохимёвий хоссалари циклик вольтамперометрия ва ЭИС усуллари ёрдамида тахлил қилинди ва натижалар 2- жадвалда келтирилган.

2-жадвал Фотоэлектродларни электрохимёвий тахлили натижалари

Photoelectrode	J _{ph} (mA/cm ²)	τ _n (ms)	Stability (%)
CuO NR	0.23	114.6	59.9
CuO/ZnO-2h	0.21	82.5	86.7
CuO/ZnO-6h	0.14	59.4	97.6

2-жадвалдан CuO фотоэлектрод сиртидаги ZnO химоя қатлами қалинлиги унда хосил бўлган фототок қиматига (J_ф) ва фотогенерацияда хосил бўлган заряд ташувчиларнинг яшаш вақтига (τ_n) тескари пропорционал эканлиги кўришимиз мумкин. Яъни, CuO, CuO/ZnO-2 ва CuO/ZnO-6 намуналар учун J_ф ва τ_n қийматлари мос равишда 0,23 mA/cm², 0,21 mA/cm², 0,14 mA/cm² ва 114,6 мсек., 82,5 мсек., 59,4 мсек.га тенг. Шу билан бирга, ZnO химоя қатлами

қалинлигини ошиши фотоэлектродларнинг барқарорлигига тўғри пропорционал бўлиб электродлар барқарорлиги мос равишда 59.9%, 86.7% ва 97.6% ташкил этди.

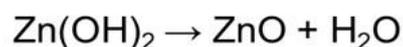
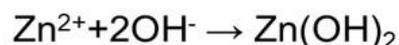
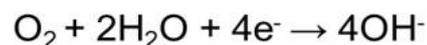
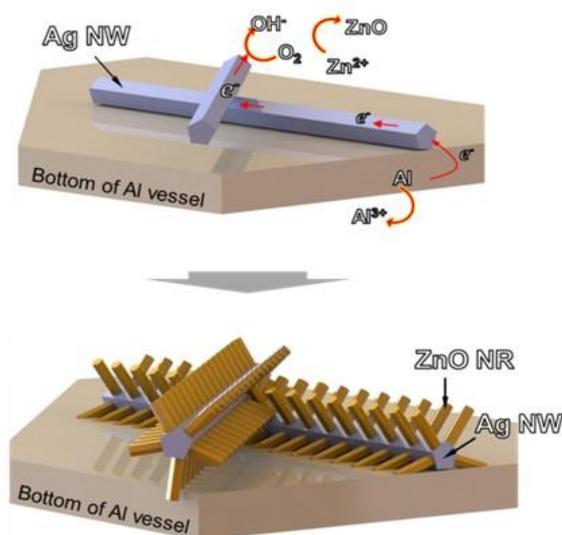
Танланган p-типтаги CuO ва n-типтаги ZnO асосидаги CuO/ZnO гереротузилмали фотоэлектродни олиш махаллий p-n ўтиш хосил бўйиши эвазига заряд ташувчиларни самарали узатилиши ва рекомбинация жараёнини камайиши каби қўшимча ижобий афзалликларга эга. Аммо, олинган натижалардан шуни кўриш мумкинки, иккиламчи яримўтказгич (бу ерда ZnO) қалинлиги маълум чегарадан ошса юқоридаги ижобий таъсирлар намоён бўлмайди.

Диссертациянинг **“Ag/ZnO иерархик металл-яримўтказгич нанотузилмали фотокатализаторларни синтез қилиш ва уларни фотокаталитик хоссаларини шрганиш”** деб номланган олтинчи бобида Ag/ZnO иерархик металл-яримўтказгич нанотузилмаларни ўзига хос, содда ва самарадор усул-гальваник потенциал иштирокидаги гидротермал усул ёрдамида синтезланган ва олинган нанотузилмаларни фотокаталитик хоссалари метилен кўк бўёғини фотодеградациясида ўрганилган. Бунда, Ag/ZnO нанотузилмалари Ag наносимлари сиртидан зич ва тартибли ўсган ZnO нанородларидан ташкил топган бўлиб, “ўзак ва шохлардан” иборат иерархик шакилга эга.

Ag/ZnO наноструктураларини минтезлашдан аввал Ag наносимлари полиол усулда синтезланди. Бунда, гальваник потенциал иштирокидаги гидротермал усулда синтезланди. Маълум миждорда AgNO₃ тузини этилен гликолдаги эритмасига поливинилпирролидон ва FeCl₃ тузи қўшилиб бир жинсли эритма хосил бўлгунга қадар аралаштирилди. Хосил бўлган аралашма 110°C да чўкма хосил бўлгунча қиздирилди. Хосил бўлган чўкма Ag наносимларидан ташкил топган бўлиб ўлар талаб этилган суюқликда (ацетон, спирт, сув) навбатдаги фойдаланишга қадар сақланди. Белгиланган миқдордаги Ag наносимлари тенг молар нисбатлардаги Zn(NO₃)₂ ва (CH₂)₆N₄ ларнинг сувдаги эритмасига қўшилди ва алюмин реакторга киритилиб 90°C да сақланди.

Қўлланилган усулда, гидротермал реакция дваомида эритма таркибидаги Ag наносимлар алюмин реактор тубига чўкиши натижасида Ag/Al гальваник контакт хосил қилади ва гидротермал реакция гальваник ячейка структурасига хос реакция асосида боради.

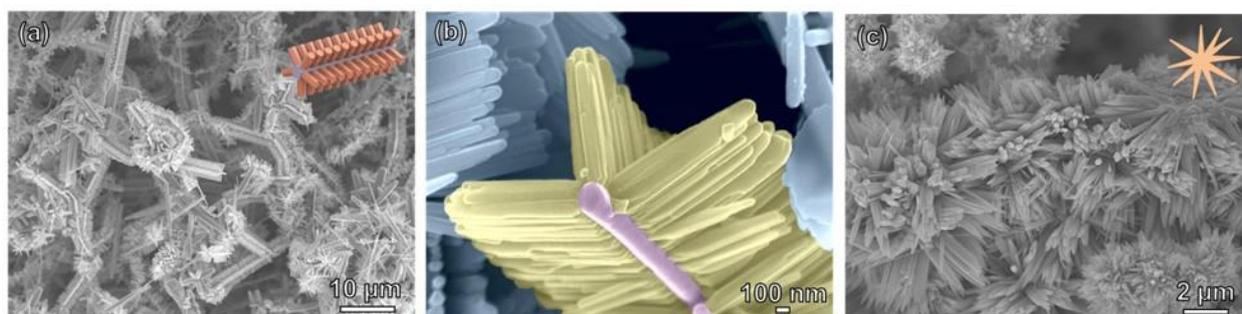
Мазкур усулда Al реактор гальваник ячейка аноди ва Ag наносимлар кадоди вазивасини бажаради. Алюмин анод ва Ag катодлардаги реакциялар натижасида қайтарилиш потенциалли Ag га нисбатан манфий бўлган Alдан электронлар Ag га узатади ва Ag сиртида ZnO нанородлари ўса бошлайди (12(а) ва(б) расмлар).



12-Расм. Ag/ZnO наноструктураларини хосил бўлиш механизми.

Хосил бўлган Ag/ZnO наноструктураларини морфологияси 13-расимда келтирилган. 13(а)- расмда Ag/ZnO наноструктураларини ҳар бири бир хилда Ag наносим ўзак ва ZnO шохлардан ташкил топганлигини кўришимиз мумкин. Наноструктураларни айнан “ўзак-шохли” тузилмадан ташкил топганлигини 13(б)- катталаштирилган СЭМ микрограммада кўриш мумкин.

Ag/ZnO металл-яримўтказгич наноструктураларини фотокаталитик хосалари фақат ZnO асосидаги наноструктуралар билан таққослашиб ўрганилганлиги сабабли металл ташкил этувчиси бўлмага ZnO нанозарралари (13(с) расм) алоҳида кимёвий чўктириш усула синтезланди.

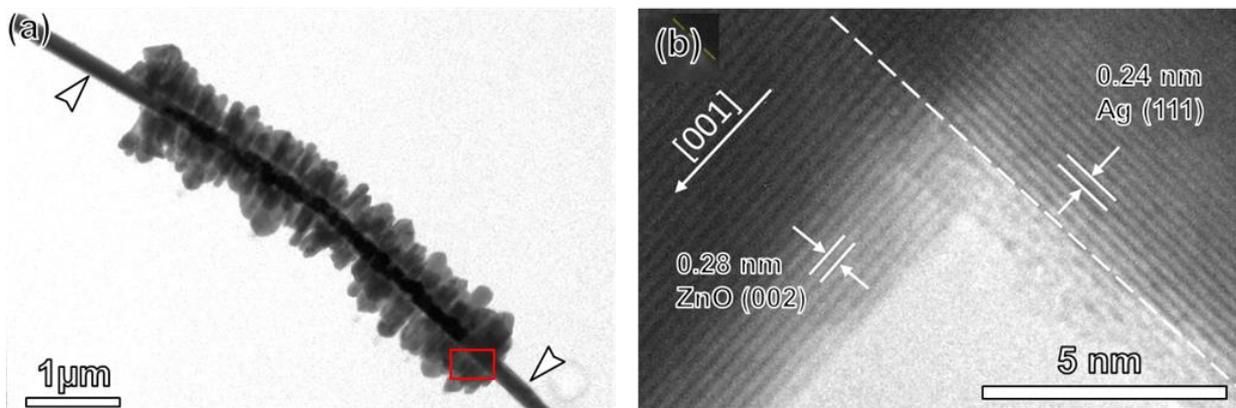


13-расм. Ag/ZnO нанотузилмаларини СЭМ морфологик микрограммаси.

(а) Ag/ZnO нанотузилмалар жамланмаси, (б) ягона Ag/ZnO нанотузилмасини катталашган кўриниши, (с) таққослаш учун синтезланган ZnO нанозарралар жамланмаси.

Синтезланган Ag/ZnO нанотузилмаларни микроструктуралари Ag наносим ва ZnO нанозарралар билар таққосдаб ўрганилди. Бунда, 2Θ 38.08° , 44.28° , ва 64.48° ларда Agнинг юзалари марказлашган кубсимон фазасига хос бўлган (111), (200) ва (220) текисликлари намоён бўлди. Фақат ZnO нанозарраларидан иборат намуна зич жойлашган гексагонал ZnO га хос бўлган (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) ва (201) текисликлари мос равишда 2Θ 31.76° , 34.4° , 36.24° , 56.6° , 62.88° , 66.32° , 67.96° , 69.08° ларда аниқланди. Ўз навбатида, Ag/ZnO нанотузилмаларда Ag ва ZnO ларга мос келувчи чўққилар аниқланди.

Баён этилган усулда синтезланган Ag/ZnO нано зарралар айнан “ўзак-шоҳли” тузилмага эга эканлиги трансмиссион электрон микроскоп (ТЭМ) ёрдамида тахлил этилди. 14(a) расмдан ZnO нанород Ag сиртидан деярли перпендикуляр ўсганлигини ва улар орасида аниқ чегара болигини кўриш мумкин.



14-расм. Ag/ZnO нанотузилмасини ТЭМ микрограммаси. (а) Ag/ZnO нанотузилмани умумий кўриниши. (б) Ag ва ZnO чегараларини катталаштирилган кўриниши.

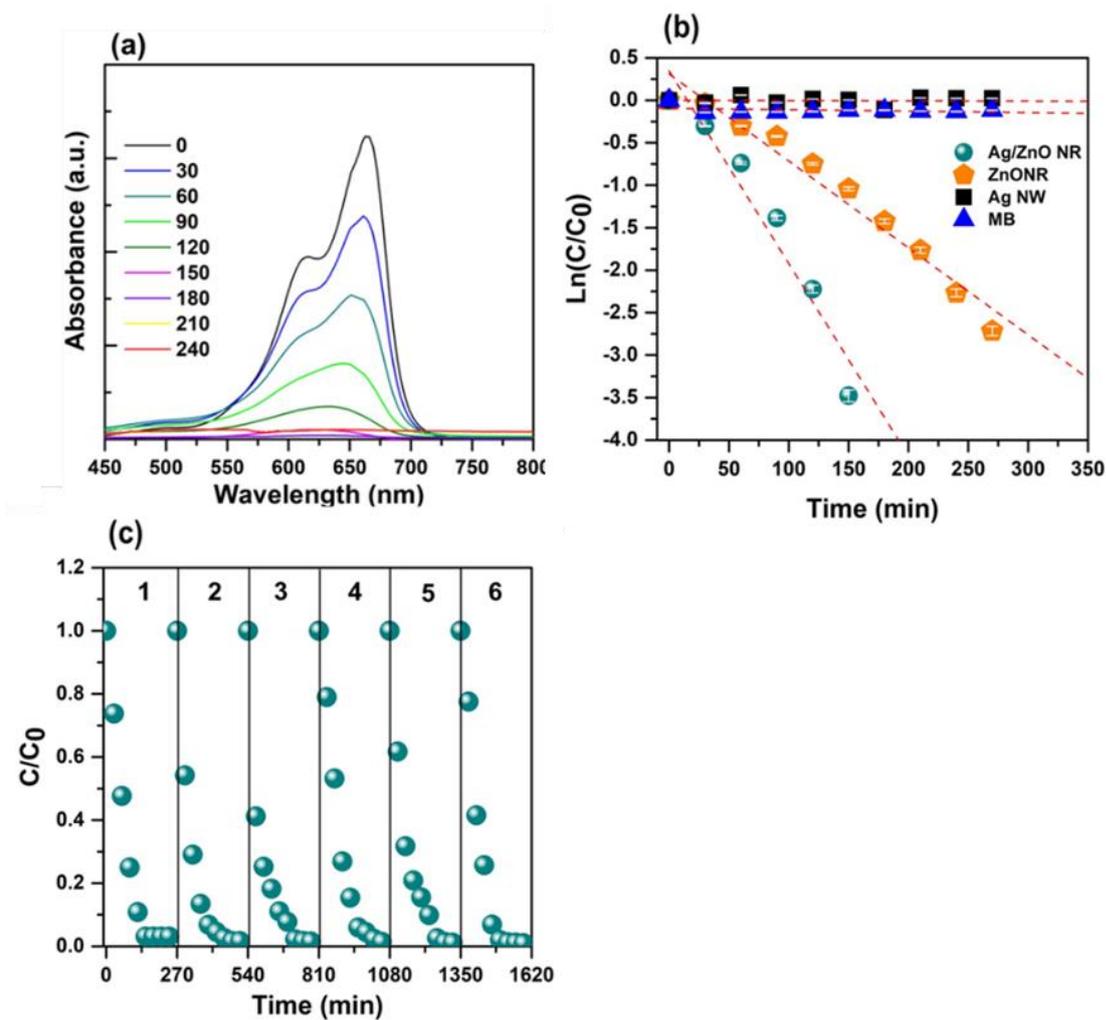
Гальваник ячейка шароитида Zn катионлари манфий зарядланган Ag катодга интилади ва Ag сирти (111) текислигида ZnO кристал нуклиацияси ва ўсиш жараёни бошланади. ZnO кристаллининг метастабил кутибли (001) текислиги бошқа кутибли бўлмаган текисликларини қараганда юқорироқ ситр энергиясига эга бўлганлиги учун ZnO кристаллини [001] йўналишда анизотропик ўсиши кузатилади (14(b) расм).

Олинган наноструктураларни фотокаталитик хоссалари метилен кўк бўёғини УБ нур таъсирида фотодеградациясини ўрганиш билан аниқланди. Белгиланган концентрациядаги метилен кўкнинг сувдаги эритмаси синтезланган Ag/ZnO нано заррала фотокатализатор иштирокида фотодеградацияланди ва белгиланган вақт интервалида ютилиш спектри ўлчаб борилди. Метилен кўк эритмасининг ютилиш спектриданги асосий чўққиси 665 нмда намоён бўлди ва вақт ўтиши билан чўққи интенсивлиги пасайиб бориши кузатилди (15-(а) расм). Кузатилган 665 нмдаги чўққи интенсивлигининг вақт ўтиши билан камайиб бориши метилен кўк молекуласининг фотокаталитик парчаланишини аниқлатади ва берилган система учун тўлиқ парчаланиш вақти 240 минутни ташкил этди.

Метилен кўкнинг фотокатализатор иштирокидаги фотодеградацияси Langmuir-Hinshelwood механизмининг псевдо-биринчи тартибли кинетик қонуниятларига бўйсинади ва деградация кинетикаси микдорий жихатдан қуйдаги формула ёрдамида аниқланади:

$$\ln(C_t / C_0) = -kt$$

Бу ерда, C_0 ва C_t қўлланилган бўёқнинг реакция бошидаги ва t вфқтдаги концентрацияси. k - псевдо-биринчи тартибли тезлик константаси.



15-расм. Ag/ZnO нанотузилмаларини фотокаталитик хоссалари. (а) метилен кўк эритмасини ютилиш спектри, (б) ўрганилган фотокатализаторлар учун $\ln(C/C_0)$ ни вақтга боғлиқлик графиги, (с) Ag/ZnO фотокатализаторнинг барқарорлик графиги.

Ўрганилган фотокатализаторлар учун $\ln(C/C_0)$ ни вақт бўйича ўзгариши 11(б) расмда келтирилган. Хисобланган натижалардан реакция вақт константаси қиймати қўйдаги кетма-кетликда эканлиги аниқланди: Ag/ZnO=0.023 мин⁻¹, ZnO NS=0.010 мин⁻¹, ва Ag=2.97×10⁻⁵ мин⁻¹. Натижалардан Ag/ZnO нанотузилмали фотокатализаторнинг бошқа таққосланган фотокатализаторларга нисбатан юқори фотокаталитик фаоллигига эга эканлигини кўриш мумкин.

Фотокатализатор материалларнинг амалий қўлланишини таминловчи муҳим омиллардан бири бу катализаторнинг узоқ вақт барқарорлигидир. Яъни, қўлланилган катализаторнинг узоқ вақт давомида бир неча бор қайта қўллай олинишидир. Ўрганилган фотокатализатор барқарорлиги олти мартта фотодеградация циклида текширилгандан сўнг ҳам (15-(с) расмга қаранг) ўз фотокаталитик фаоллигини ва иерархик шаклини йўқотмади.

ХУЛОСАЛАР

1. Вертикал тартибланган монокристал ва поликристал тузилишга эга TiO_2 нанотузилмалари, мос равишда, гидротермал ва электрохимий анодлаш усулларида ўстирилди. Олинган натижалар поликристал тузилишли TiO_2 фотоэлектрохимий фаоллиги монокристалга нисбатан суғ эканлигини исботланди. Ушбу натижа, поликристал TiO_2 да заряд ташувчиларининг рекомбинация марказлари концентрацияси кўплиги билан изоҳланди.

2. CdS ва CdS/CdSe наноэлектродлари бириктирилган TiO_2 наноструктуралари фотоэлектродларига (нанород ва нанотрубка) қўшимча термик ишлов бериш уларни кўринувчи нур соҳасидаги фототоклари қийматларини мос равишда 2.3 mA/cm^2 and 6 mA/cm^2 га ошишига сабаб бўлганлиги аниқланди. Бундай ижобий ўзгариш CdS/CdSe наноэлектродларини ўлчамларини катталашганлиги ҳамда кристаллашганлик даражасини яхшилашганлиги билан тушунтирилди ва хулосалар HRTEM микроскопия ва UV-vis спектроскопия усуллари билан тасдиқланди.

3. $\text{TiO}_2/\text{CdS/CdSe}$ n-типли фотоанод ва CuO/ZnO/TiO_2 p-типли фотокатодлардан иборат фотоэлектрохимий ячейка тузуилди ва ячейка параметрлари атрофлича тадқиқ этилди. Натижада, ўрганилган фотоэлектродлар жуфтлиги $V_{oc}=0.8 \text{ V}$ ва $I_{sc}=0.92$ параметрларга эга фотоячейкада ташқи кучланишсиз ишлай олиши исботданди.

4. Мис оксиди нанородларини олишнинг наноқовакли мембрана қолипи ёрдамида синтез қилиш усули ишлаб чиқилди. Бунда, биринчи мис нанородлари электрохимий чўктириш усулида синтезланади ва улар термик оксидлаш усули ёрдамида мис оксиди айлантирилади.

5. Мис оксиди нанородларидан иборат фотоэлектродни циклик вольтамперометрия натижаларидан электродни p-типли ўтказувчанликга эга эканлиги аниқланди ва бу манфий потенциалларда манфий фототок ҳосил бўлганлиги билан тушунтирилди. Шу билан бирга, фотокоррозия таъсирида фотоэлектрод барқарорлиги 20% эканлиги хроноамперометрия усули ёрдамида аниқланди.

6. Мис оксиди нанородларидан иборат фотоэлектродни фотокоррозия билан боғлиқ муаммоси ZnO нанородлардан иборат химоя қатламини гидротермал усулда ўстириш билан бартараф этилди. Синтез қилиш натижасида “ўзак-шоҳ” шакилга эга бўлган тузилма ҳосил бўлди. ZnO нанородларини ўстирилиши CuO нанород/электродлит чегарасида бир-текис химоя қатламини ҳосил қилиш эвазига CuO нанород асосидаги фотоэлектродни барқарорлигини 90% оширишга ёрдам берди.

7. Ўз навбатида, CuO/ZnO асосидаги фотоэлектродларни электрохимий импеданс спектроскопия тахлили шуни кўрсатдики, ZnO нанородли химоя қатламини ўстирилиши электрод/электродлит чегарасида қўшимча заряд узатиш қаршилигини ҳосил қилади ва натижада CuO электрод фотоэлектрохимий хоссаларини сусайтиради.

8. Мис оксиди асосидаги фотоэлектродни морфологияси (нанород ёки текис қатлам) унинг фотоэлектрокимёвий хоссалари - фото-конверсия самарадорлиги ҳамда заряд ташувчиларни электроддаги ва электрод/электролит чегарасидаги динамикасига катта таъсир этиши намоиш қилинди. Эксперимент натижаларига кўра CuO нанород ва текис қатламли морфологияли фотоэлектродлардаги рекомбинация тезлиги мос равишжа 3.67 с ва 1.44 с эканлиги аниқланди. Бу CuO нанород фотоэлектродда электрон диффузия йўли қулайлиги ва заряд ташувчиларни йиғиш самаралироқ амалга ошиши сабабли заряд ташувчиларни рекомбинация тезлиги текис қатламли морфологияга эга бўлган фотоэлектродларга нисбатан икки марта секин боришини кўрсатди.

9. Ag/ZnO асосидаги металл-яримўтказгичли наноструктуралар гальваник потенциал иштирокидаги гидротермал синтез усулида олинди. Олинган наноструктураларни фотокаталитик хоссалари метилен кўк бўёғини фотодеградациялаш ёрдамида ўрганилди. Натижалар, 0.023 мин⁻¹ фотодеградация тезлигига эга Ag/ZnO фаоллиги 0.010 мин⁻¹ фотодеградация тезлигига эга ZnO наноструктурага нисбатан юқори эканлигини кўрсатди.

**ONE TIME SCIENTIFIC COUNCIL BASED ON THE THE SCIENTIFIC
COUNCIL FOR AWARING SCIENTIFIC DEGREES
DSc.02.30.12.2019.K/FM/T.36.01 AT THE INSTITUTE OF POLYMER
CHEMISTRY AND PHYSICS**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

SHAISLAMOV ULUGBEK

**SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF METAL
OXIDE SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURES**

**02.00.12 – Nanochemistry, nanophysics, nanotechnology
02.00.04 – Physical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHYSICAL-MATHEMATICAL SCIENCES
(DSc)**

Tashkent – 2022

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan No. B2022.2.DSc/FM192.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, English and Russian (resume)) is available on the website at www.polchemphys.uz and on the website of «ZiyoNET» information educational portal www.ziynet.uz

Scientific supervisor: **Ruzimuradov Olim**
Doctor of Chemical Sciences, professor

Official opponents: **Yuldashev Shavkat**
Doctor of Physical-Mathematical Science, professor

Kadirova Zukhra
Doctor of Chemical Sciences, professor

Shilova Olga
Doctor of Chemical Sciences, professor

Leading organization: Institute of Materials Science of SPA "Physics-sun"

The dissertation will be defended on «26 July 2022 at 11:00» at a meeting of Scientific Council DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent, Abdulla Kadiri str., 76, Tel.: (998-71)-241-85-94; fax: (998-71) 241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz).

The dissertation can be found at the Informational Resource Centre of Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number 34) (Address: 100128, Tashkent, Abdulla Kadiri str., 76, Ph.: (998-71)-241-85-94).

The abstract of the dissertation has been distributed on «2» July 2022 y.
(Protocol at the register № 2 dated «8» July 2022 y).



S. Rashidova
Chairman of the one time Scientific Council for awarding of scientific degrees, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academic

A. Atakhanov
Scientific Secretary of the one time Scientific Council on award of scientific degrees, Doctor of Technical Sciences

N. Ashurov
Chairman of the one time Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the scientific degrees, Doctor of Technical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral (DSc) dissertation)

The urgency and relevance of the theme of dissertation. Today, increasing number of earth's population leads to an increased demand for energy resources, and the limited supply of natural fossil energy sources, such as coal, gas, and oil, makes one think seriously about the energy sources of the future. At the same time the products (SO₂, NO_x) of the combustion of natural fossil energy sources, cause serious damage to the environment and ecology, and to solve these problems, research and development of renewable, alternative energy sources such as solar energy, wind, hydro and nuclear energy and their wide implementation is of particular importance.

Worldwide conducted scientific studies show that hydrogen energy is one of the promising solutions to avert a future energy crisis, and one of the effective ways to produce gaseous hydrogen is solar water splitting by photocatalyst reaction. Many research works are being done by the world's leading scientists on the synthesis of effective photocatalyst materials, controlling their size and morphology, enhancing their visible-light activity, suppressing the recombination of charge carriers formed in the photocatalyst, loading with a suitable metal cocatalysts, study the kinetics and mechanisms of photoreactions, understanding the charge transfer and oxidation-reduction reactions at the photocatalyst-liquid interface.

Uzbekistan pays special attention to improving energy efficiency, reducing dependence on fuel and energy products, and developing renewable and hydrogen energy. In this direction, many technical activities are carried out, especially on a large scale basic and practical research on the development of hydrogen energy based on new approaches. The development strategy of New Uzbekistan¹ identifies important tasks aimed at mastering the production of fundamentally new types of products and technologies that ensure the competitiveness of national goods. In this regard, it is important to create cost-effective and environmentally friendly technologies for hydrogen production using renewable energy sources based on local raw materials, their use for waste disposal and environmental safety.

This dissertation research serves to a certain extent to fulfill the tasks stipulated by the Decrees of the President of the Republic Uzbekistan No.3012 "On the program of measures for the further development of renewable energy, energy efficiency in the sectors of the economy and social sphere for 2017-2021" dated May 26, 2017, No.4422 "On operational measures to improve the energy efficiency of industries and the social sphere, the introduction of energy-saving technologies and the development of renewable energy sources" dated August 22, 2019, No.4779 "On additional measures to improve the energy efficiency of the economy and reduce the dependence of sectors of the economy on the fuel and energy complex by attracting free resources" dated June 10, 2020, No.5063 "On measures to develop renewable

¹ Decree of the President of the Republic Uzbekistan № UP-60 "On the strategy of development of the New Uzbekistan for 2022-2026 years" dated 28 January 28, 2022

and hydrogen energy in the Republic of Uzbekistan” dated April 9, 2021 as well as, other Legislative documents adopted in this field.

Relevant research priority areas of science and developing technology of the Republic. This study has been carried out in accordance with the priority direction of development of science and technology of the Republic: VII. Chemical technology and nanotechnology.

Review of foreign scientific research on the dissertation theme². Research in the synthesis of nanostructured photocatalytic materials and their application in the production of hydrogen by photocatalytic decomposition of water is conducted by leading world’s research centers and universities, including: Tokyo Institute of Technology, Kyushu University, Tokyo University of Science (Japan), Sungyukwan University, Seoul National University, KAIST, (S. Korea) Friedrich-Alexander University, Erlangen-Nuremberg (Germany), California Institute of Technology, Pennsylvania State University (USA), Polytechnic Federation of Lausanne (Switzerland), Institute of New Catalytic Materials Science (China), National Universities of Uzbekistan (Uzbekistan).

Numerous scientific studies on the synthesis and of highly efficient photocatalyst materials for the solar water splitting application have been carried out at the world’s leading research centers and universities, including: photocatalysts based on metal oxides, nitrides, and their solid solutions have been prepared (University of Tokyo, Japan); so called Z-scheme consisting of two photocatalyst materials for complete water splitting under the solar irradiation has been developed (Tokyo University of Science, Japan); highly efficient and stable visible light active photocatalysts based on g-C₃N₄ have been prepared (Soochow University, Suzhou, China); photoelectrochemical systems consisting of visible light active metal oxide electrodes have been developed (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland); Si based photoelectrodes with enhanced stability have been developed (California Institute of Technology, USA).

A great number of research activities on the preparation of new photocatalyst materials, enhancement of their visible light activity and efficiency are being conducted in the world including: synthesis of narrow band gap photocatalysts, improvement of stability of the photoelectrodes, in-depth study of the charge transfer mechanisms at the electrolyte/electrode interfaces, development of the nanostructural photocatalyst materials to suppress charge recombination and many others.

Problem development status. A number of leading scientific centers around the world are conducting research aimed at synthesizing efficient and stable photocatalysts for the production of hydrogen using powdered or photoelectrochemical methods and study their morphological, optoelectronic, microstructural and photocatalytic properties. In particular, scientists such as K. Domen, A. Kudo, K. Maeda, Michael Grätzel, K. Sivula have conducted research on obtaining and studying the properties of high-efficiency photocatalysts and

² Review of international research on theme of dissertation prepared on materials <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> and etc.

photoelectrodes based on metal oxides, nitrides, oxynitrides with different compositions and structures.

In Uzbekistan, a number of scientists are conducting research on the synthesis and study of the efficient photocatalysis nanomaterials. Kadirova Z.Ch. have developed effective photocatalyst materials based on metal oxides and sulfides for industrial wastewater treatment application. Ruzimurodov O.N. have prepared nanoporous materials based on various metal oxides and studied their photocatalytic properties. However, preparation of the visible-light active nanostructured photocatalysts with different morphology and size, study of the effect of generated exciton dynamics on the photocatalytic activity have not been systematically studied.

Relevance of the dissertation research plans of the scientific-research works of higher educational institutions. The dissertation research was carried out within the framework of the research plan of the Fundamental Project of the National University of Uzbekistan, F-OT-2021-237 «Generation of hydrogen by photocatalytic decomposition of water under the solar illumination: synthesis of nanostructured photocatalysts and theoretical and experimental study of their properties» (2021-present) as well as fundamental project of the Kumoh National Institute of Technology 2011-0017965 “Development of visible-light water-splitting system using nano-structured semiconductors” (2011-2014).

The aim of the research work is development of the visible light active metal-oxide semiconductor nanostructures and study their physical-chemical and photoelectrochemical properties.

The tasks of the research work:

synthesis of metal-oxide semiconductor nanostructured photoelectrodes by convenient and economical methods and study their photoelectrochemical properties;

development of low-cost and convenient methods to fabricate p-type semiconductor photoelectrodes based on copper oxide nanostructures (nanorods) by a using porous templates and investigate their morphological and microstructural properties;

suppressing the photocorrosion issue in the copper oxide-based photoelectrodes by coating the CuO photoelectrode with a protective layer to form CuO/ZnO and CuO/ZnO/TiO₂ heterostructures and study their morphological, microstructural, photoelectrochemical and photocorrosion properties;

to study the effect of the thickness of ZnO protective layer on the photoelectrochemical properties of the CuO/ZnO photoelectrodes;

synthesis of highly stable CuO/ZnO nanorods and thin film based photoelectrodes and comparatively study their photoelectrochemical properties;

development of facile and low-cost method to synthesis an Ag/ZnO based metal-semiconductor nanostructures in the disperse and study their morphological, microstructural and photocatalytic properties;

The objects of the study are copper oxide, titanium dioxide, zinc oxide based nanorods and silver nanowires.

The subjects of the study are the structural, morphological and physico-chemical properties, photoelectrochemical, photocatalytic properties of the nanostructures based on various metal oxide semiconductors.

Methods of the research. The research methods used are UV-VIS spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy (DRS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy-dispersive analysis (SEM-EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), photoelectrochemical cyclic voltamperometry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectrometry (EIS).

Scientific novelty of the research work is as follows:

a method of electrochemical deposition using a nanoporous template was developed to produce a p-type semiconductor photoelectrode based on copper oxide nanorods;

for the first time a photoelectrochemical cell consisting of nanostructured $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ n-type photoanodes and $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ p-type photocathodes was created and the cell parameters were thoroughly studied. It is demonstrated that the selected photoelectrodes can operate together in a single cell without external bias;

the stability against photoporation of the copper oxide nanorods based p-type semiconductor photoelectrode could be enhanced up to 80% by growing the ZnO nanorod protective layer;

the photoelectrochemical properties of CuO/ZnO nanorods and thin film-based photoelectrodes were comparatively studied in detail, and it was proved that the properties of CuO/ZnO nanorods based photoelectrodes are superior to those of thin films;

it was demonstrated that photocorrosion stability and photoelectrochemical properties of the CuO/ZnO nanorod based photoelectrodes are strongly dependent on the thickness of the ZnO nanorod protective layer;

for the first time, Ag/ZnO based metal-semiconductor nanostructures were synthesized by galvanic potential enhanced hydrothermal method. The photocatalytic properties of the obtained nanostructures were investigated in the photodegradation of the methylene blue model dye and the advantages of the metal-semiconductor structure over semiconductor structures without metal component were demonstrated.

Authenticity of the research results of the nanostructures obtained by galvanic enhanced hydrothermal synthesis and the template assisted electrodeposition were justified by using of modern, ultrasensitive and highly precise methods and techniques, such as UV-VIS spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy (DRS), elemental, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy-dispersive analysis (SEM-EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), photoelectrochemical cyclic voltamperometry, chronoamperometric and electrochemical impedance spectrometry (EIS).

Scientific and practical significance of the results of the study. The scientific significance of the results of the study are the development of a method of electrochemical deposition for the synthesis of copper oxide nanorods using a porous

template and the production of metal-semiconductor nanoparticles by galvanic potential enhanced hydrothermal method in the dispersed nanoparticles system.

Practical significance of the research results. The synthesis of $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ n-type and $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ p-type photoelectrodes allows to form a self-biased photoelectrochemical cell and use this cell for hydrogen production by photoelectrochemical decomposition of water. Ag/ZnO based metal-semiconductor nanostructures synthesized by the galvanic potential enhanced hydrothermal method can be used for both hydrogen generation and photocatalytic decomposition of harmful organic substances in wastewater from various industries.

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained on the synthesis of nanostructured metal oxides semiconductors and their photocatalytic properties:

synthesis methods of the nanostructural CuO and ZnO were used to study the charge transfer process at the electrode/electrolyte interface at the Jeju National University, South Korea in the framework of the project №2014M1A7A1A03045383 “Plasma Diagnostics Using Fast Thomson Scattering” (2014-2019), South Korea (reference letter of Jeju National University University, Korea from February 15, 2022). As a result, photocorrosion resistive photoelectrodes could be obtained.

galvanic potential enhanced hydrothermal synthesis method was used to obtain functional nanomaterials at the Jeju National University, South Korea in the framework of the project “Study on the laser aided diverter diagnostics of ITER burning plasma” №2010-0020077 (2010-2016), South Korea (reference letter of Jeju National University University, Korea from February 15, 2022). As a result, silver and zinc oxide-based metal-semiconductor nanostructures could be obtained.

research results on the synthesis of metal-oxide-semiconductor nanostructures and their morphological, microstructural, and photocatalytic properties were used in 233 high impact-factor (IF) foreign journals to study the microstructure of the samples, create new materials with photoelectrochemical properties, and physicochemical analysis (Advanced materials, 2021, V.33, Wiley&Sons, IF=30.849; ChemSusChem, 2017, V.15, Wiley&Sons, IF=8.928; Solar Energy, 2016, V.136, Elsevier, IF=5.742; ACS Applied Energy materials, 2019, V.2, ACS Publications, IF=6.024; Nanoscale, 2020, V.12, RSC publications, IF=7.790; Applied materials & interfaces, 2019, V.9 ACS Publications IF= 9.229; Journal of Alloys and Compounds, 2017, V.494, IF= 5.316, Elsevier; Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, V.214, Elsevier, IF= 7.460; International Journal of Hydrogen Energy, 2017, V.42, IF=5.816, Elsevier; Applied Catalysis B: Environmental, 2019, V.256, Elsevier, IF=19.503; Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, V.54, IF=14.9, Elsevier). The results give possibility to undertake targeted synthesis of visible light active photocatalyst and photoelectrodes based on metal oxides and understand the charge generation separation and charge transfer mechanisms at the electrodes.

Approbation of research results. The results of the study were reported and discussed at 25 scientific and practical conferences, including 20 international and 5 domestic conferences.

Publication of research results. There are 36 scientific works were published on the topic of the thesis, including 19 scientific journal papers, which are published in 1 Republican and 18 foreign journals indexed in Scopus and Web of Science as well as recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for publication of the main scientific results of doctoral thesis.

The structure and volume of the dissertation. The structure of the thesis consists of an introduction, six chapters, conclusion, list of references, annex. The volume of the thesis is 200 pages.

MAIN CONTENT OF THE DISSERTATION

The introduction justifies actuality and relevance, aim and objectives of the study, and the object and subject matter are characterized, and the compliance of the study to the priority areas of the Republic development of science and technology are shown, the scientific novelty and practical research results are outlined, the scientific and practical significance of the research results are revealed, information on published works and dissertation structure are provided.

The first chapter of the thesis, entitled "**Research background and motivation**", gives the theoretical basis for obtaining hydrogen by photocatalytic decomposition of water. The fundamental mechanisms of the photocatalytic decomposition of water, such as the absorption of light energy by the photocatalytic particle, the formation of charge carriers, and surface reactions, are explained. Photocatalytic decomposition of water uses mainly semiconductor materials based on oxides, sulfides, and metal carbides. The choice of materials, their requirements, and methods of changing the physical and chemical properties of the material to meet the requirements are described.

At the end of the chapter, the photoelectrochemical method of obtaining hydrogen by decomposition of water components is described, which gives information about the types of photoelectrochemical cells used and the configuration of photoelectrodes.

The second chapter of the dissertation entitled "**Synthesis and characterization of TiO₂/CdS/CdSe and CuO/ZnO/TiO₂ photoelectrodes for a self-sustaining photoelectrochemical cell**" presents the results of studies related to the synthesis, property analysis and application of CuO/ZnO/TiO₂ nanostructured photoelectrode for hydrogen production by water decomposition in photoelectrochemical cell (PEC) and its potential use in a photoelectrochemical cell operating without external voltage. Typically, a PEC cell consists of one n- or p-type semiconductor photoelectrode and a metal counter electrode connected to each other by an external electrical circuit. The additional voltage is applied to ensure efficient operation of the photoelectric cell by overcoming the resistance of the external electric circuit. It is important that the photoelectrochemical cell could operate autonomously under solar illumination without an external bias, which makes it promising for hydrogen production.

An autonomous photoelectrochemical cell (self-biased or unassisted photocell) with both electrodes consisting of n- and p-type semiconductor photoelectrodes

without external power supply can be constructed. In this kind of photocell an n-type semiconductor photoelectrode (photoanode) would be responsible for O_2 evolution reaction and a p-type semiconductor photoelectrode (photocathode) would be responsible for H_2 evolution reaction. This chapter demonstrates the possibility of constructing a self-sustaining photocell composed of p-type CuO nanoflake and n-type TiO_2 -nanorod photoelectrodes that were prepared by low-cost solution-based methods. The n-type TiO_2 electrode was sensitized with CdS/CdSe nanoparticles to enhance its visible-light response. The photocorrosion of the CuO photocathode was significantly suppressed by coating with a ZnO/ TiO_2 protecting layer. The effect of the protecting layer thickness on the efficiency of the photocell was discussed.

Before testing the combined operation of both electrodes, their microstructural, morphological and photocatalytic properties were examined separately.

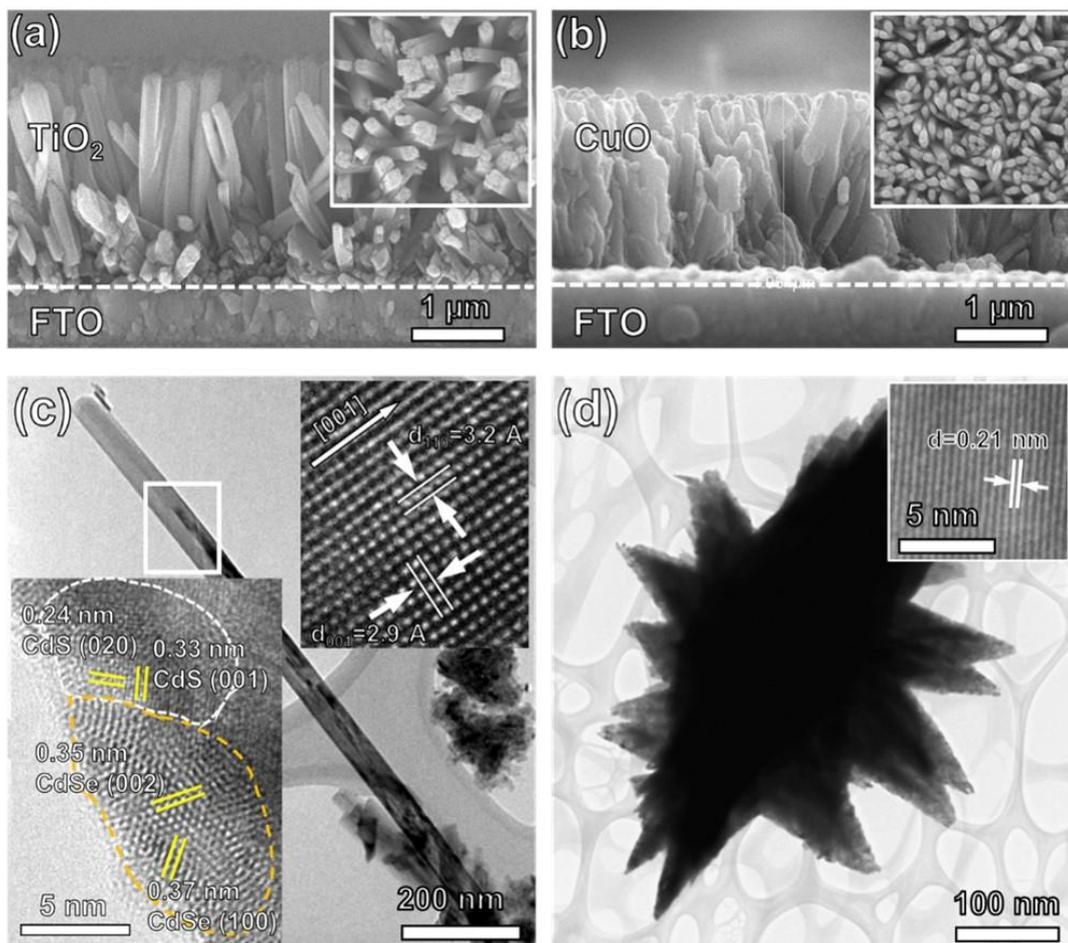


Figure 1. Morphological and microstructural analysis of TiO_2 and CuO nanostructures. SEM cross-sectional images of TiO_2 (a) and CuO (b) photoelectrodes. The internal images are of the nanostructures, top view. (c) TEM micrographs of TiO_2 /CdS/CdSe and (d) CuO nanostructures.

The morphological and microstructural properties of the photoelectrodes were evaluated by using FE-SEM and TEM techniques, respectively and the results are shown in the Fig. 1. The cyclic voltammetry results of the three photoanodes, designated as A1- TiO_2 , A1- TiO_2 /CdS/CdSe, A1- TiO_2 CdS/CdSe-HT, are shown in Figure 2 (a). The results showed that all photoelectrodes have anodic photocurrent,

which indicates their n-type conductivity. From the results, we can see that photoelectrode A3 showed the highest photocurrent value compared to the other photoelectrodes. This result is explained by the fact that photoelectrode A3 has a heterostructural composition consisting of TiO₂ nanorod based photoanode and a CdS/CdSe quantum dots, which provides absorption of visible light up to 700 nm.

The copper oxide-based photocathode (see Figure 2(b)) exhibited typical cathodic photocurrent generation indicating its p-type conductivity and the photocurrent values were 1.2 mA/cm² and 0.9 mA/cm² at 0.5 V (Ag/AgCl) under white and visible light illuminations, respectively.

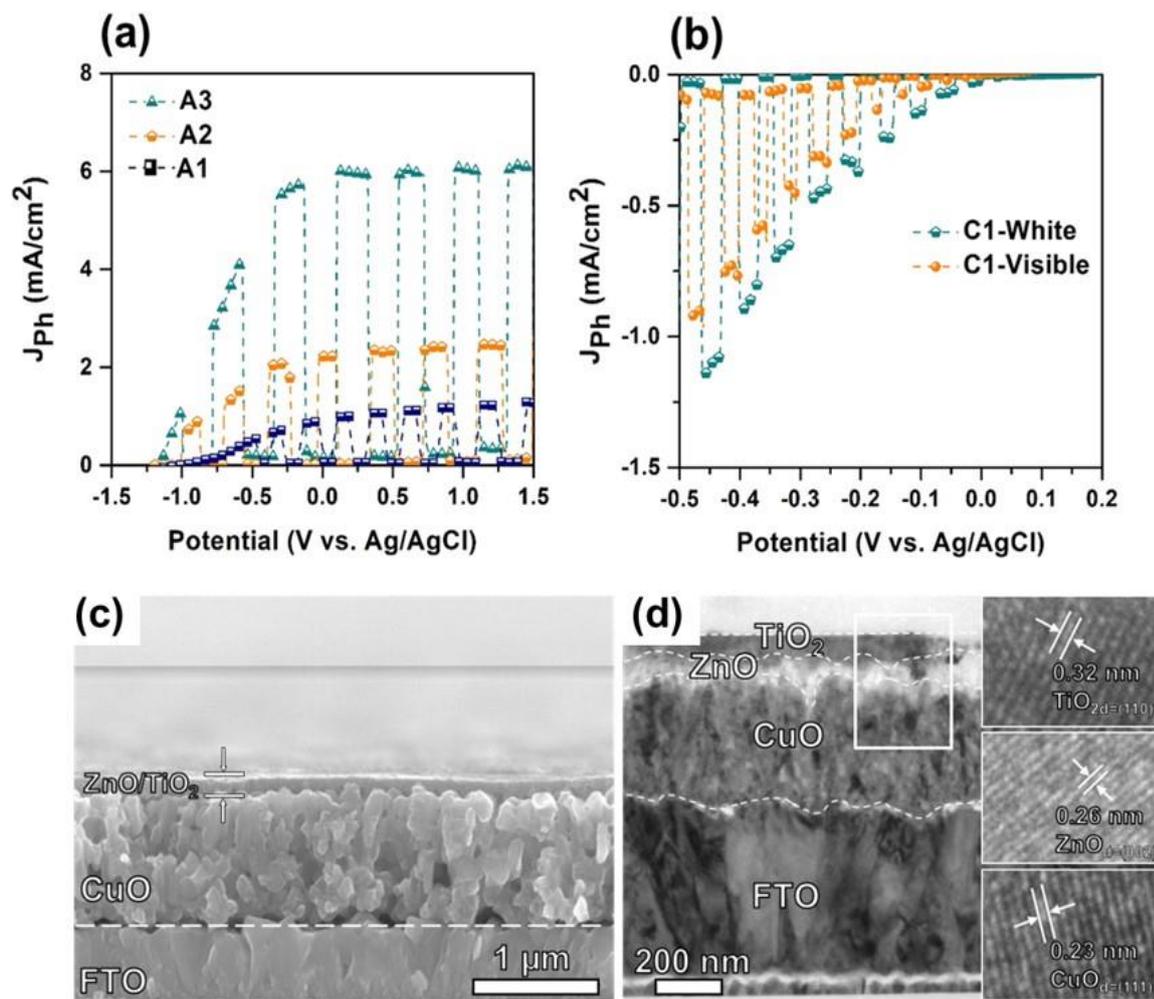


Figure 2. (a) Cyclic voltammetry results of n-type TiO₂/CdS/CdSe nanostructured photoelectrodes and (b) p-type CuO. (c) SEM and (d) TEM micrographs of CuO nanostructured photoelectrode coated with ZnO/TiO₂ thin film.

Copper oxide is a metal oxide semiconductor material with a bandgap energy of ~ 1.7 eV that is active under the visible light. It is one of the promising material with a suitable location of its band edge potentials for the hydrogen evolution reaction. However, since CuO's photodecomposition potential (photocorrosion potential) is located between its bandgap, CuO itself undergoes photocorrosion under photoelectrochemical conditions, which limits its use as a photoelectrode. To

overcoming this drawback, it is recommended to form a special corrosion-resistant layer on the CuO surface. In this study, a ZnO/TiO₂ thin film was grown on the CuO surface as a corrosion-resistant layer by a facile spin-coating method. The morphological and microstructural analysis of the thin films formed on the CuO-based photoelectric surface is shown in Figures 2(c) and (d). As coated ZnO/TiO₂ protective thin film with a thickness of 80 nm have formed a flat solid film on the CuO surface, as can be seen from the cross-section SEM micrograph (Fig. 2(c)). The quality of the coated film and the crystal structure were determined using a TEM microscope (see Figure 2 (d)). The results confirm that the resulting continues film sequence well corresponds to the synthesis process (CuO → ZnO → TiO₂). After careful examination of transmission electron microscopy results with high magnification, it was found that the ZnO layer consisted of randomly distributed nanoparticles (see inset of the Fig. 2- (d)).

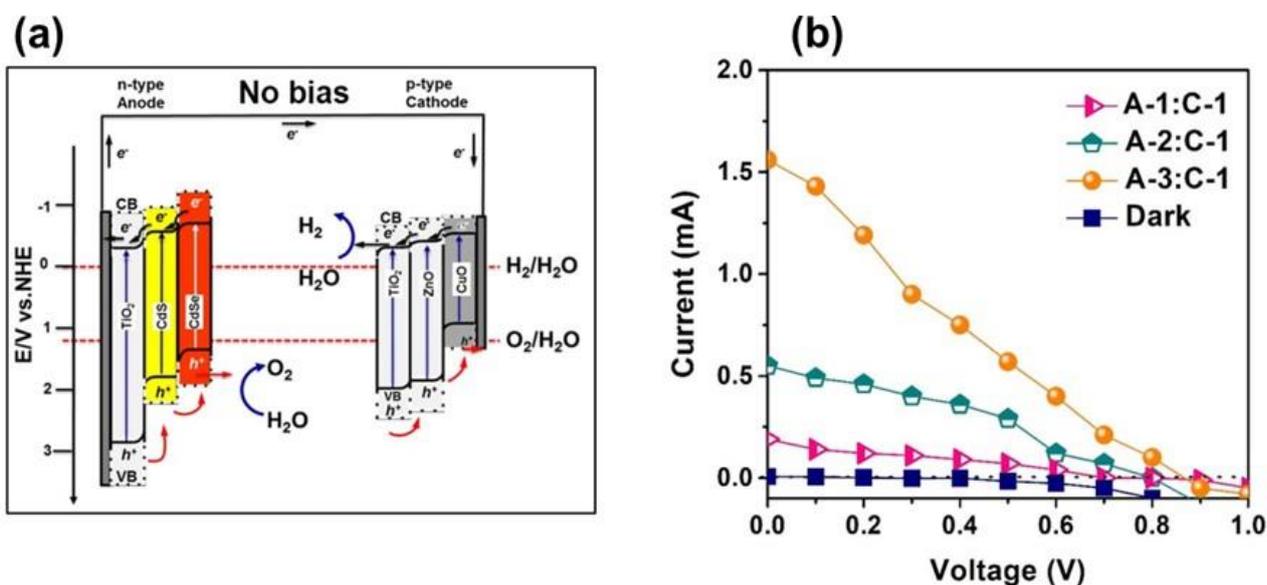


Figure 3. Schematic (a) schematic and (b) diagram of the energy zones of the photocell formed in the presence of n-TiO₂ and p-CuO-based photoelectrodes.

To determine the optimal thickness of the applied anticorrosion layer, the TiO₂ layer thickness was varied from 100 nm to 400 nm, while the ZnO layer thickness kept constant and the electrodes were marked as C-1, C-2, C-3, C-4. The results showed that the increase in the thickness of the TiO₂ layer was directly proportional to the corrosion resistance of the CuO photoelectrode and inversely proportional to the generated photocurrent.

A photoelectrochemical cell operating without external voltage was constructed using the investigated n- and p-type photoelectrodes (TiO₂/CdS/CdSe and CuO/ZnO/TiO₂). Further, the electrodes were placed in two separate cells connected through a nafion (proton conducting membrane) membrane and shorted to each other as shown in the Fig. 3(a).

The energy band diagram of two semiconductor electrodes in a photoelectrochemical cell is shown in Figure 3 (a). It is known that when a semiconductor electrode comes in contact with an electrolyte, the level of its energy

bands bends upward or downward, depending on whether it's an n- or p-type semiconductor. This bending of the energy bands determines the movement of the charge carriers formed on the electrodes, and consequently defines which reaction (oxidation or reduction) occurs on the surface of the electrode.

In our case the oxidation reaction (O_2 formation) takes place on the surface of TiO_2 -based n-type semiconductor, and the reduction reaction (H_2 formation) takes place on the surface of p-type semiconductor. Both types of photoelectrodes were simultaneously illuminated with a visible light to investigate the operation of a photocell by measuring the I-V curves characteristics. Figure 3 (b) shows the I-V curve characteristics of the photocell formed in the presence of three different photoanodes (A-1, A-2, A-3) and the photocathode C-1. The average open circuit voltage for the cell was 0.803 V and the short-circuit current values for A-1, A-2, A-3 photoanodes was 0.19 mA, 0.55 mA and 1.56 mA, respectively. The highest and lowest short-circuit current values were observed for photoelectrodes A1- TiO_2 and A2- $TiO_2/CdS/CdSe-NT$, and this behavior well agrees with individual photoelectrochemical properties of the obtained photoelectrodes (Fig.1 (a)). That is, the efficiency of the photocell formed in the presence of n- and p-type photoelectrodes depends on the efficiency of the individual photoelectrodes used.

Table 1. Results of the I-V characterization of the photoelectrodes.

Electrode	J_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	η (%)
C-1:A-3	1.56	0.9	0.96
C-2:A-3	1.35	0.85	0.83
C-3:A-3	1.03	0.8	0.64
C-4:A-3	0.92	0.8	0.57

Photocell performance with all electrode configurations is summarized in Table 1.

The photocell with the highly stable photocathode $CuO/ZnO/TiO_2$ and visible light responsive n-type $TiO_2/CdS/CdSe-HT$ photoanode have demonstrated a photoconversion efficiency of 0.57%, which is much higher than that from previous studies. We conclude that the photocell consisting of visible-light-active p-type CuO and n-type $TiO_2/CdS/CdSe-HT$ photoelectrodes can operate together without external bias under visible-light illumination.

The third chapter of the dissertation entitled as “**Synthesis and photoelectrochemical characterization of CuO nanorods based photoelectrode with ZnO nanorod protective layer**” demonstrates the fabrication method of CuO/ZnO nanorods and discusses the results of their morphological, microstructural and photoelectrochemical properties.

A convenient and simple two-step method for fabrication of CuO nanorods was proposed, which consists of (i) electrochemical deposition of vertically arranged Cu nanorods using a nonporous Al₂O₃ template and (ii) subsequent thermal oxidizing them in air at 300°C to form CuO. As a result, photoelectrode consisting of vertically arranged CuO nanorods on an electrically conductive substrate could be obtained.

Figure 4 (a) shows a SEM micrograph of copper nanorods grown vertically on the surface of a copper plate. The diameter and length of the nanorods are 150 nm and 5 μm, respectively. Since the nanorods are grown using an Al₂O₃ nonporous template, the size of the nanorods can be controlled by changing the size of the template. The morphology of the CuO nanorods formed by thermal oxidation of copper nanorods are shown in Figure 4(b).

Copper oxide is a narrow band gap semiconductor (1.4-1.7 eV) and is a suitable material for hydrogen evolution reaction according to the position of its conduction band minimum and valence band maximum.

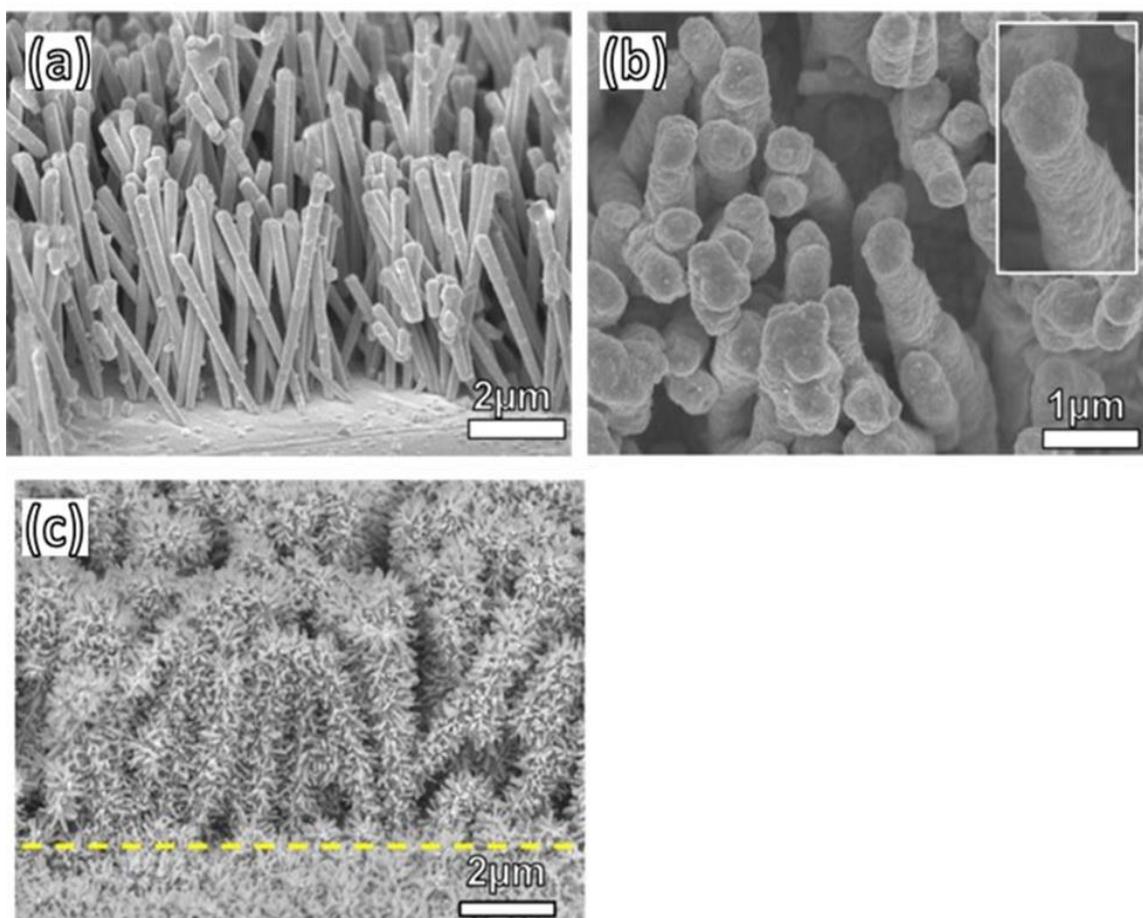


Figure 4. SEM micrographs of photoelectrodes based on CuO and CuO/ZnO nanorods. (a) vertically arranged copper nanorods. (b) Surface images of CuO nanorods. (c) cross-section image of the CuO/ZnO nanorod-based photoelectrode.

Therefore, CuO has been widely studied as an active photocatalyst material in visible light region. However, because CuO's decomposition potential lies between its bands, this material is subject to photocorrosion under photocatalytic conditions. As discussed in the previous chapter, covering the CuO surface with another

corrosion resistant material is considered as one of the promising strategies. In this chapter, an array of densely grown ZnO nanorods was used as a corrosion resistance layer on the CuO nanorods. Figure 4 (c) shows the morphology of the vertical CuO nanorods covered with ZnO nanorods. X-ray diffractogram and XPS spectroscopy results of the CuO/ZnO composite photoelectrode have confirmed that as prepared photoelectrodes dominantly consists of CuO and ZnO compounds. Optical properties of the photoelectrodes showed that the bandgap energies of the CuO and ZnO are 1.5 eV and ZnO 3.2 eV, respectively.

The photoelectrochemical properties of the CuO/ZnO photoelectrode were investigated by cyclic voltammetry (Fig. 5 (a)) and chronoamperometry (Fig. 5 (b)). From the cyclic voltammetry plots of the CuO and CuO/ZnO photoelectrodes, shown in Figure 5 (a), we can observe the generation of cathodic photocurrent at negative potentials, which indicates p-type conductivity of the electrodes. The photocurrent values generated at -0.5 V (V vs. Ag/AgCl) for the CuO and CuO/ZnO photoelectrodes were -1.4 mA/cm^2 and -0.9 mA/cm^2 , respectively.

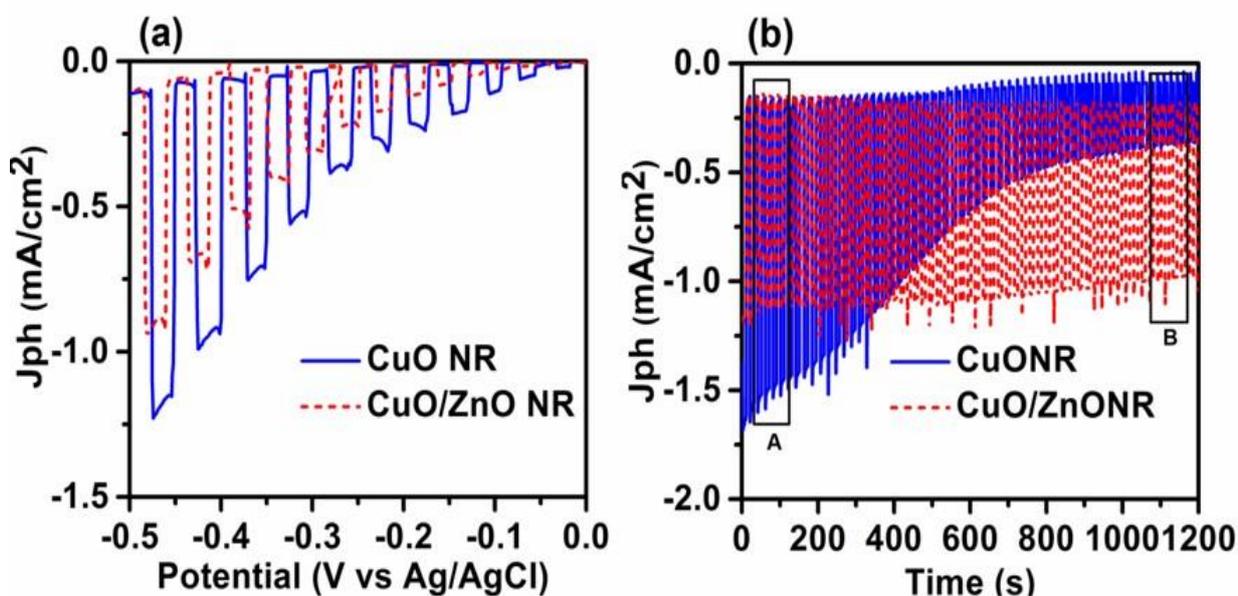


Figure 5. Photoelectrochemical properties of CuO and CuO/ZnO photoelectrodes. (a) cyclic voltammetry of CuO and CuO/ZnO photoelectrodes and (b) chronoamperometry analysis.

The stability of the photoelectrodes was evaluated by using the chronoamperometry method shown in Figure 5(b). In this case, the photocurrent density values of the photoelectrodes were measured at a constant voltage (-0.5 V (vs. Ag/AgCl)) for extended period of time. The result shows that the value of the photocurrent density generated in the CuO-based photoelectrode continuously decreases during the measurement. This decline in photocurrent density can be explained by the decomposition (photocorrosion) of CuO under photoelectrochemical conditions.

On the other hand, under the same conditions, the value of the photocurrent density generated in the CuO/ZnO photoelectrode almost was almost constant

during the measurement. The stability of the electrodes could be evaluated by taking the ratios of initial and final values of the photocurrent density (zones A and B in Figure 5(b)), where it was found to be 20% and 90% for the CuO and CuO/ZnO photoelectrodes, respectively.

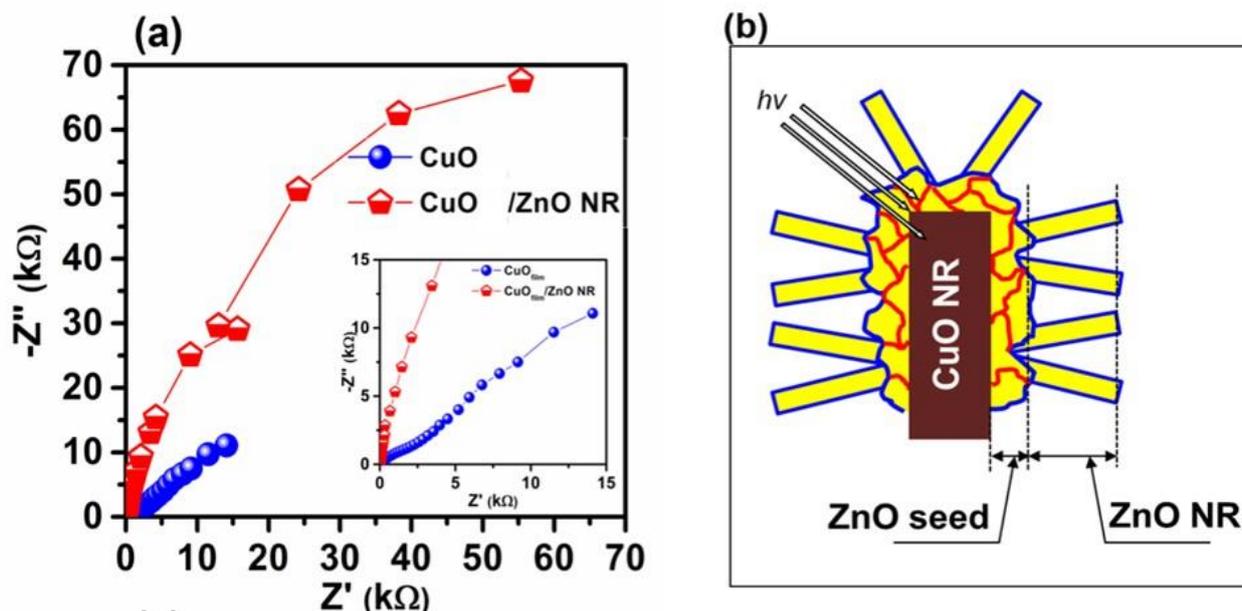


Figure 6. (a) Nyquist plot for CuO and CuO/ZnO photoelectrodes. (b) Schematic representation of CuO/ZnO photoelectrode.

It can be noted from the Fig. 5 (a), that photocurrent density of the bare CuO photoelectrode is greater than that of the photoelectrode with protective layer CuO/ZnO.

This difference in the photocurrent values were further investigated by EIS technique as shown in the Fig. 6(a). Figure 6(a) shows the Nyquist plot (dependence of the real and imaginary components of electrode impedance) for CuO and CuO/ZnO photoelectrodes. The results show that the charge transfer resistance at the CuO electrode/electrolyte interface is much lower than that of the CuO/ZnO electrode, which explains the better photocurrent performance of the CuO electrode over CuO/ZnO one. Higher charge transfer resistance (hence lower photocurrent generation) in the CuO/ZnO photoelectrode can be explained by the presence of additional layers in the form on ZnO seed layer and ZnO nanod layer as shown in the Fig. 6(b), which leads to the increase of the charge transfer resistance at the electrode/electrolyte interface.

In the fourth chapter of the thesis, entitled "**Comparative photoelectrochemical study of the CuO nanorod and film photoelectrodes with ZnO nanorod protective layer**" CuO nanorods and thin-film based photoelectrodes are synthesized and the morphology of the photoelectrodes (i.e., nanorods or thin films) and their effect on charge transfer and transport properties have been comparatively studied using a number of photoelectrochemical methods.

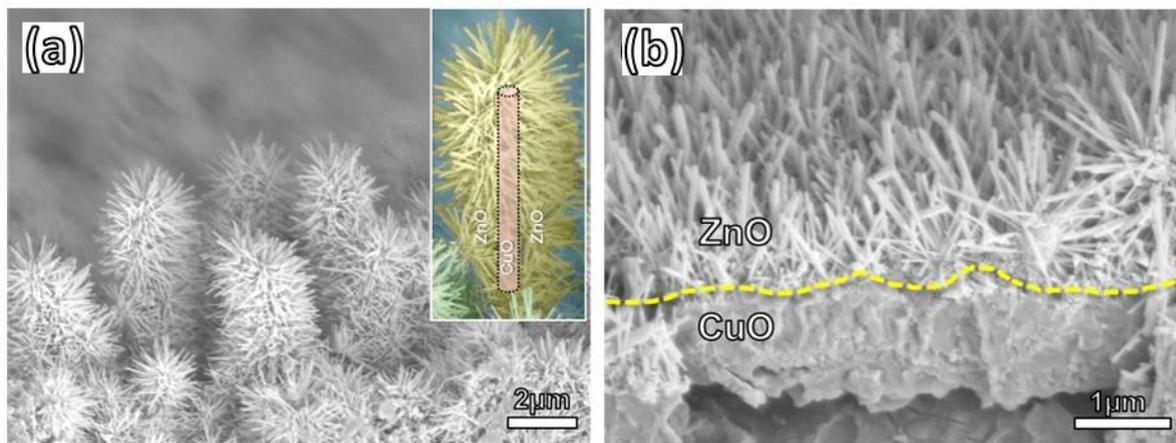


Figure 7. SEM micrographs of photoelectrodes based on CuO/ZnO nanorods (a) and thin film (b).

The synthesis of CuO nanorods was carried out according to the methodology described in the previous chapters. The CuO thin film was formed by thermal oxidation of a well-polished copper plate in air at 300 °C. A protective layer of ZnO nanorods was grown hydrothermally on the surface of both types of CuO electrodes under the same conditions. The morphology of the obtained photoelectrodes is shown in Figure 7 in SEM micrographs.

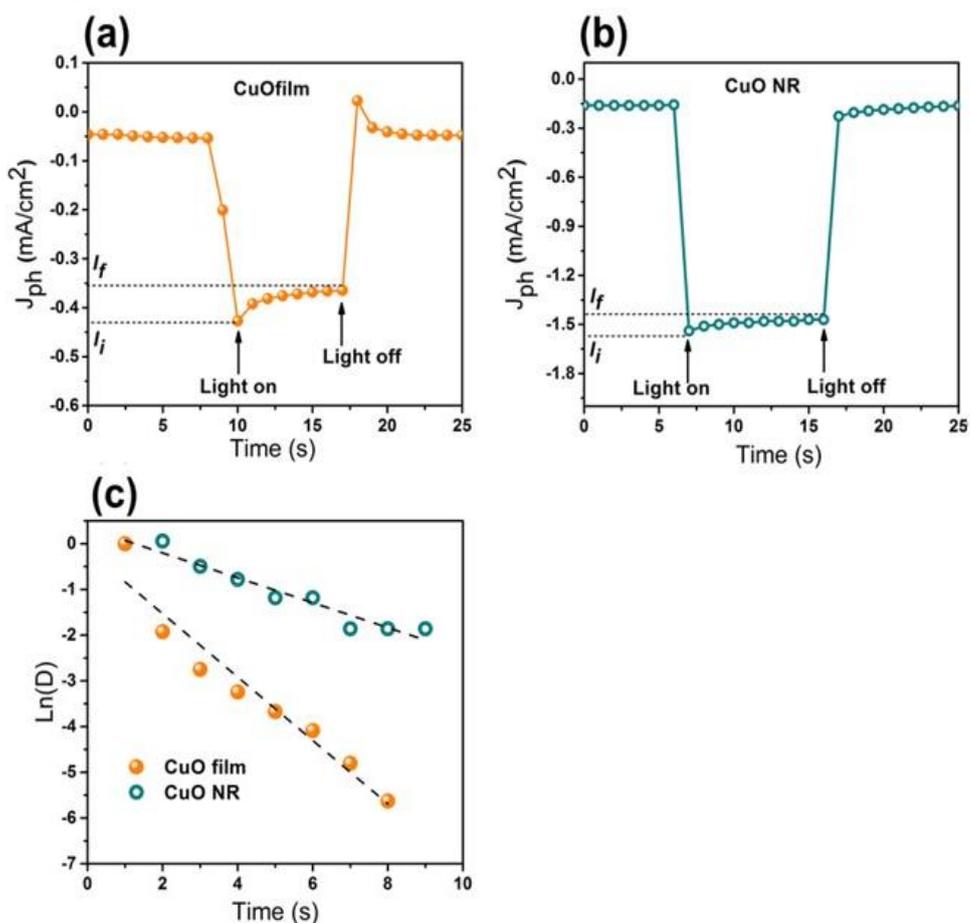


Figure 8. (a) and (b) graphs of photocurrent density kinetics for CuO nanorods and thin-film photoelectrodes, respectively. (c) CuO nanorod and Ln (D)-time plot for thin-film photoelectrodes.

The results show that CuO/ZnO nanorods (Fig. 7(a)) grew almost perpendicular to the base, with ZnO nanorods covering every CuO nanorod evenly on all sides. In the CuO/ZnO thin-film photoelectrode, the CuO layer thickness is ~ 850 nm. It is known that one of the important measures to improve the efficiency of photoelectrodes is the reduction of the charge carriers recombination and charge transfer resistance at the electrode/electrolyte interface. Therefore, it is important that the electrode material to be at nanoscale.

The influence of morphological and geometrical differences between the two types of photoelectrodes on the recombination and charge transfer resistance was determined by analyzing the kinetics of the photocurrent density in the electrodes. In this case, CuO nanorod and thin-film photoelectrodes without ZnO were compared.

Figures 8 (a) and (b) show plots of the change in the photocurrent density at the electrodes over time, where the light on and light off points correspond to the on and off states of the light source. As a result, on both electrodes there is a sudden increase in the photocurrent value when the light source is on (I_i - state) and a decrease when it is off (I_f - state). We can also see an exponential decrease in the value of the photocurrent over time between the I_i and I_f cases.

This exponential decrease is due to the recombination of the charge carriers at the electrodes, and the recombination process in the thin-film sample appears to be faster than in the CuO nanorod sample.

The recombination time at the electrodes can be determined using the photocurrent and time values corresponding to the states I_i and I_f from Figures 8(a) and (b). The recombination times for the CuO thin film and nanorod samples were 1.44 sec and 3.67 sec, respectively.

This means that the recombination time for the CuO nanorod electrode is almost two times slower than that of the thin film electrode. Thus, we can conclude that the magnitude of the photocurrent in electrodes with nanorod morphology is the result of high concentration of charge carriers and long electron lifetime.

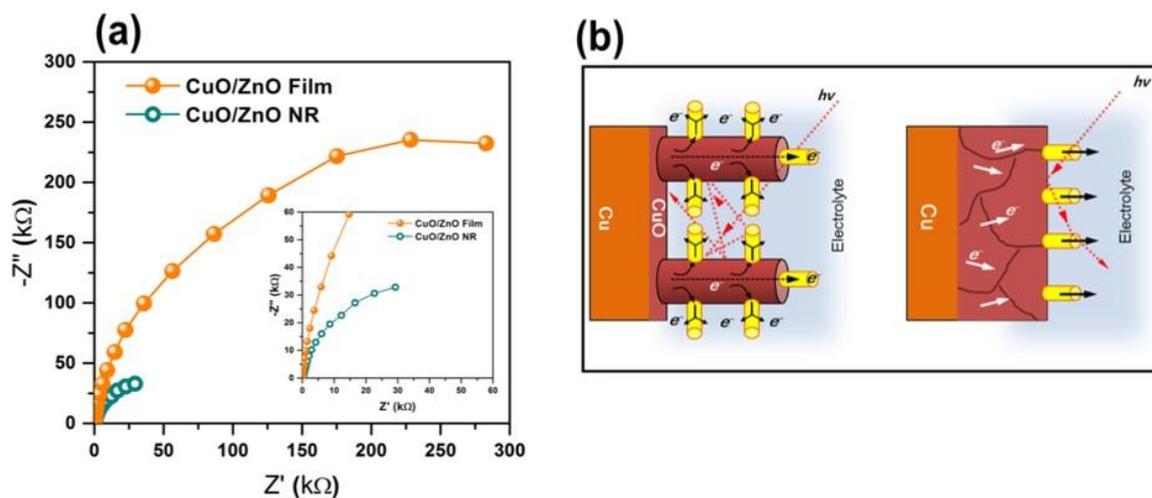


Figure 9. (a) Nyquist plot for CuO/ZnO nanorod and thin film. (b). Schematic representation of the light absorption and charge transfer processes at the electrodes.

Comparing the photoelectrochemical properties of the photoelectrodes after the growth of the protective layer of ZnO, it was found that the photocurrent values of CuO/ZnO nanorod and film-based electrodes were -0.5 mA/cm^2 and -0.81 mA/cm^2 at -0.5 V (V vs. Ag/AgCl).

Results of the comparative study of the photoelectrodes by EIS have revealed that the charge transfer resistance at the electrode/electrolyte interface was low for the CuO/ZnO nanorod-based electrode that of film-based electrode. Thus, based on the results of cyclic voltammetry and EIS analysis, it was proved that the electrochemical properties of the CuO/ZnO nanorod-based photoelectrode were superior to those of the thin-film electrode. It can be concluded that the advantages of the electrode is based on the combined action of the factors shown in Figure 5(b). These are: (1) increased light absorption due to multiple scattering, (2) reduced recombination due to reduced diffusion length of charge carriers, and (3) reduced resistance to charge transfer at the electrode/electrolyte interface due to favorable charge transfer along both the longitudinal and lateral directions of the nanostructures.

In the fifth chapter of the thesis titled as "**Study of the effect of the ZnO nanorod protective layer thickness on the photoelectrochemical properties of the CuO nanorod photoelectrode**", CuO photoelectrodes with different length and density of the ZnO protective layer were synthesized and studied.

The thickness of the ZnO protective layer was controlled by changing the hydrothermal reaction time.

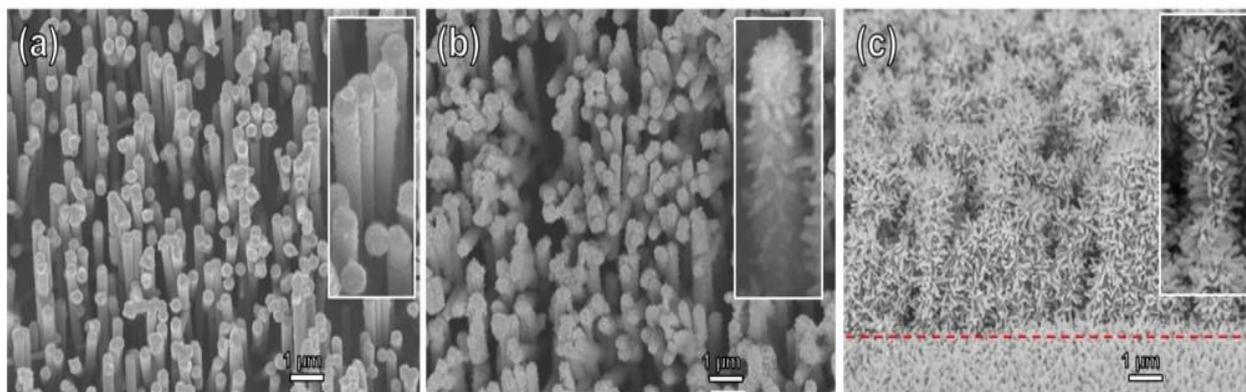


Figure 10. SEM micrographs of photoelectrodes based on CuO/ZnO nanorods. (a) CuO nanorods, (b) CuO/ZnO-2 sample, (c) CuO/ZnO-6 sample.

In this study, hydrothermal reaction time was fixed at 2 and 6 hours and the corresponding samples were designated as CuO/ZnO -2 and CuO/ZnO -6, respectively.

The morphology of the synthesized electrodes was studied by SEM technique and presented in the Figure 10. Figure 10 (a), (b) and (c) shows vertically arranged CuO nanorod, CuO/ZnO -2 and CuO/ZnO -6 photoelectrodes, respectively.

It can be seen that the hydrothermal reaction time greatly affects the length and the density of the ZnO nanostructures.

The microstructural and optical properties of the samples were investigated by X-ray diffractogram and UV-VIS spectroscopy techniques. When both samples, CuO nanorod and CuO/ZnO, were examined by X-ray diffractogram, sharp diffraction peaks (111), (200) and (220) corresponding to Cu substrate at 43.4°, 50.3° and 74° were detected. It can be seen that the diffraction peaks corresponding to Cu oxide appear at 35.5°, 38.6°, and 60.94°.

However, in addition to the CuO peaks in the CuO/ZnO sample, diffraction peaks corresponding to the hexagonal planes of ZnO (100), (002) and (102) were detected at 31.66°, 34.32° and 47.46°, respectively.

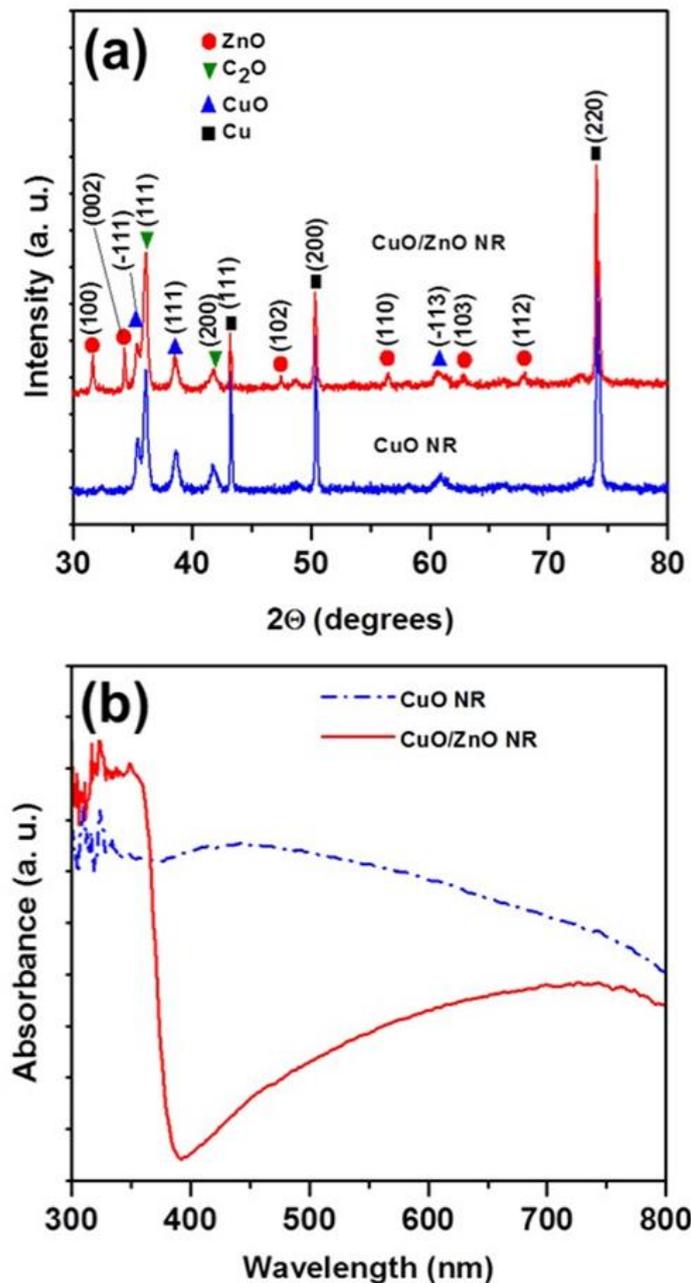


Figure 11. Microstructural (a) and optical (b) properties of CuO and CuO/ZnO electrodes.

The optical properties of both samples show that they are active in the visible light spectrum. It can be seen that the absorption spectrum of the copper oxide nanorod electrode is in the 300-800 nm range. The absorption spectrum of CuO/ZnO corresponds to the UV range of 300-400 nm and the visible range of 400-800 nm, and they correspond to ZnO (3.2 eV) and CuO (1.5 eV) electrode components.

The electrochemical properties of the photoelectrodes were analyzed using cyclic voltammetry and EIS methods, and the results are presented in Table 2.

Table 2. Results of electrochemical analysis of photoelectrodes

Photoelectrode	J_{ph} (mA/cm²)	τ_n (ms)	Stability (%)
CuO NR	0.23	114.6	59.9
CuO/ZnO-2h	0.21	82.5	86.7
CuO/ZnO-6h	0.14	59.4	97.6

Table 2 shows that the thickness of ZnO protective layer on the CuO photoelectrode surface is inversely proportional to the photocurrent (J_{ph}) value of the electrode and the residence time (τ_n) of the charge carriers generated during photogeneration. The photocurrent (J_{ph}) and τ_n values for the CuO, CuO/ZnO-2, and CuO/ZnO-6 electrodes were 0.23 mA/cm², 0.21 mA/cm², and 0.14 mA/cm² and 114.6 ms, 82.5 ms, 59.4 ms, respectively. At the same time, the increase in the thickness of the ZnO protective layer was directly proportional to the stability of the photoelectrodes, where the stability of the electrodes was 59.9%, 86.7%, and 97.6%, respectively.

Formation of a hierarchically structured p-type CuO/ZnO photoelectrode has additional advantages, such as efficient charge carriers transfer and reduced recombination process due to the formation of a local p-n junction. Although, photoelectrodes with p-n junction structure are advantageous for effective charge transfer by decreasing charge recombination rate, our results suggest that positive effect of the p-n junction could be suppressed if the thickness or/and density of the secondary semiconductor is too high.

In the sixth chapter of the dissertation titled as "**Synthesis and photocatalytic properties of the Ag/ZnO metal-semiconductor hierarchical photocatalyst nanostructures via galvanic-potential-enhanced hydrothermal method**" the synthesis of Ag/ZnO metal-semiconductor nanostructures by a novel galvanic potential enhanced hydrothermal reaction has been demonstrated. The photocatalytic properties of the synthesized nanostructures were evaluated by observing photodegradation of methylene blue dye under the UV light illumination.

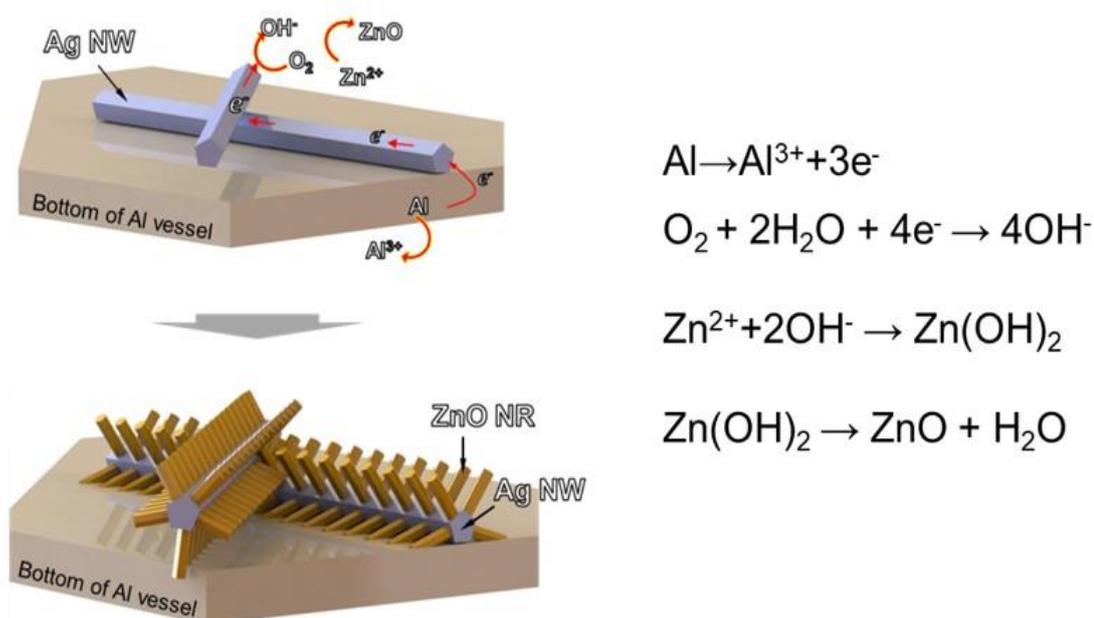


Figure 12. Formation mechanism of Ag/ZnO nanostructures.

As fabricated Ag/ZnO nanostructures consist of ZnO nanorods branches that grow densely on the surface of Ag nanowires trucks. Before the synthesis of Ag/ZnO nanostructures, Ag nanowires were synthesized by the polyol method. Silver NW was prepared using a typical polyol method. Certain amount of AgNO_3 was dissolved in ethylene glycol at room temperature. Another solution was prepared by dissolving polyvinylpyrrolidone (PVP) in ethylene glycol and then vigorously stirring the solution at 60°C . After complete dissolution of the PVP, the two solutions were mixed together, and FeCl_3 was added to the mixture. The mixture was then stirred and heated at 110°C in an oven for 5 h. The obtained product in the form of Ag NWs was sequentially washed with acetone and ethanol three times, dispersed in ethanol for further use.

A certain amount of Ag nanowires was added to an aqueous solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ in equal molar ratios, introduced into an aluminum reactor and heated at 90°C .

This approach is similar to the conventional electrodeposition technique, where the galvanic cell structure is used instead of external power. Here, the Al bottle served both as a sacrificial anode for the galvanic cell and a hydrothermal reactor. The Ag NWs that settled at the bottom of the Al container established Al-Ag contact, where the Ag NW acted as a cathode. In the method used, during the hydrothermal reaction, the Ag nanoparticles in solution form an Ag/Al galvanic contact by settling to the bottom of the aluminum reactor, and the hydrothermal reaction proceeds based on the reaction characteristic of a galvanic cell (see Figure 12 (a)). and (b)). As a result, ZnO nanorods starts to grow on the surface of the Ag NWs.

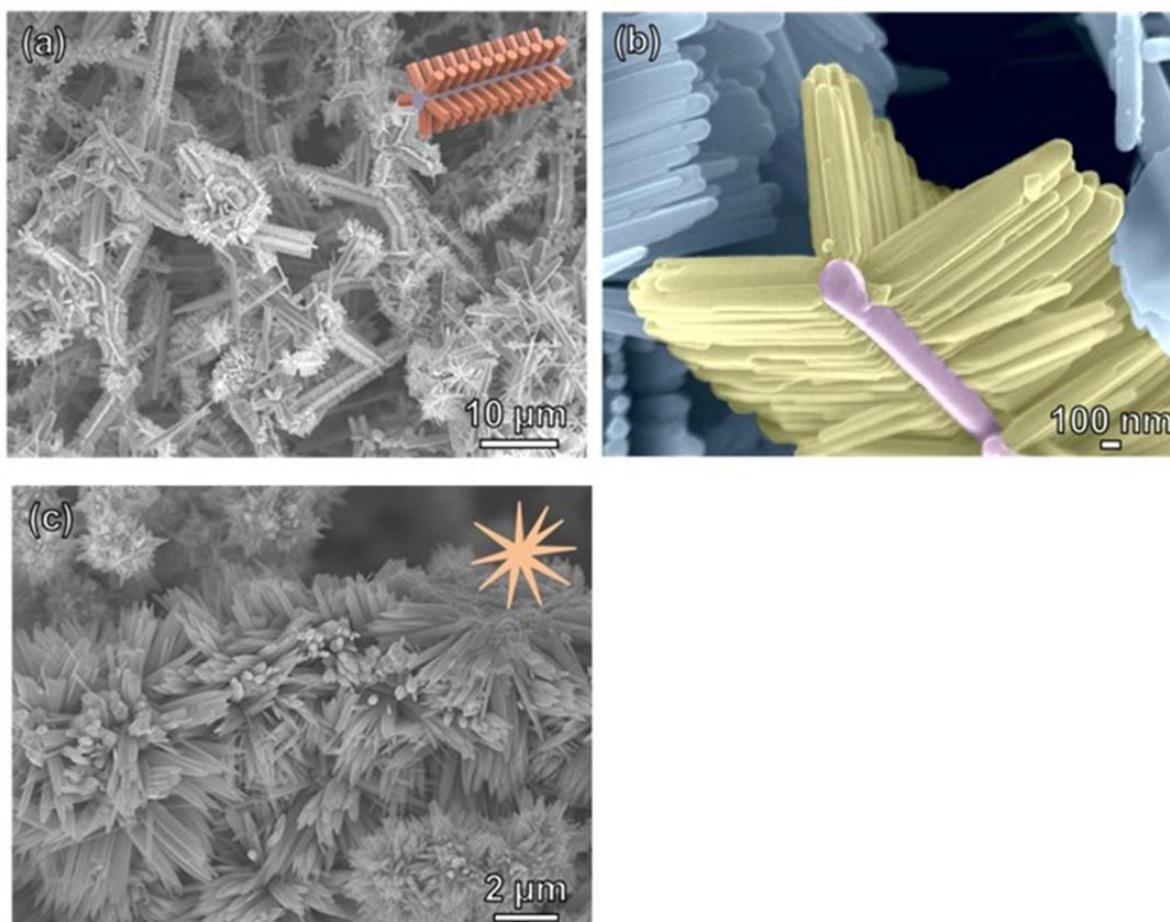


Figure 13. SEM morphological micrographs of Ag/ZnO nanostructures. (a) Collection of Ag/ZnO nanostructures, (b) enlarged view of a single Ag/ZnO nanostructure, (c) Collection of ZnO nanoparticles synthesized for comparison.

The morphology of the obtained Ag/ZnO nanostructures is shown in Figure 13. In Figure 13 (a) we can see that each Ag/ZnO nanostructure consists of individual Ag nanowire and ZnO branches. The ZnO NR nanobranches grew perpendicular to the side surface of the Ag NW backbone along its long axis. The enlarged FESEM image shown in Figure 6.2(b) depicts the distinct morphology of the five-sided grown ZnO NR with a 200 nm diameter. Since the photocatalytic properties of metal-semiconductor Ag/ZnO nanostructures were studied only in comparison with ZnO-based nanostructures, ZnO nanoparticles (Fig. 13 (c)) were synthesized separately by chemical bath deposition.

The XRD results of the as-prepared Ag NWs showed sharp diffraction peaks at 2θ 38.08° , 44.28° , and 64.48° , corresponding to the (111), (200), and (220) reflection planes of the face-centered cubic Ag structure (JCPDF #8937-22), respectively. The ZnO NSs showed distinct reflection peaks at 2θ 31.76° , 34.4° , 36.24° , 56.6° , 62.88° , 66.32° , 67.96° , and 69.08° , corresponding to the (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), and (201) planes, respectively, of pure, close-packed hexagonal ZnO (blue line) (JCPDF #361451).

The formation of a distinct hierarchical structure was further confirmed via TEM analysis, and is shown in Figure 14. The low-magnification, bright-field TEM image of a single Ag/ZnO NS clearly reveals the trunk-branch architecture of the structure, where the exposed Ag NW backbone is indicated with arrowheads (Figure 14(a)).

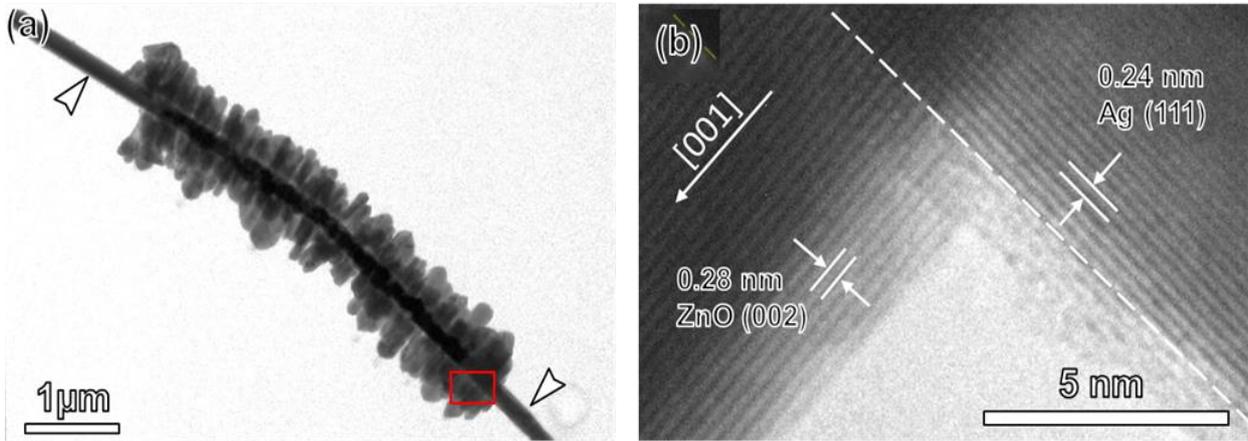


Figure 14. TEM micrograms of Ag/ZnO nanostructure. (a) General view of Ag/ZnO nanostructure. (b) Enlarged image of Ag and ZnO boundaries.

Figure 14(b) reveals distinct interface between Ag and ZnO, where inter-planer lattice fringes with distances of 0.28 nm and 0.24 nm were assigned to the (002) plane of the hexagonal ZnO and the (111) plane of the face-centered cubic Ag, respectively.

The photocatalytic properties of the NSs were investigated by degrading the MB dye, a commonly used model pollutant, under UV illumination. Figure 15 (a) shows the time-dependent absorbance spectra of the MB dye solution in the presence of the Ag/ZnO NS. The main peak in the absorption spectrum of the methylene blue solution was observed at 665 nm, which decreases over reaction time due to the photodecomposition of MB molecules. It can be seen from our results that it took 240 min to completely decompose the MB molecules under given experimental conditions.

The photodegradation of methylene blue in the presence of a photocatalyst obeys the kinetic laws of the pseudo-first order Langmuir-Hinshelwood mechanism, and the decomposition kinetics can be quantified using the following equation:

$$\ln(C_t/C_0) = -kt$$

Here C_0 and C_t are the concentrations of the dye used at the beginning of the reaction and at time t . k is the pseudo-first-order rate constant.

The time variation of $\ln(C_t/C_0)$ for the investigated photocatalysts is shown in Figure 15(b). According to the calculation results, the value of the reaction time constant was found to be in the following order: Ag/ZnO = 0.023 min^{-1} , ZnO NS = 0.010 min^{-1} and Ag = $2.97 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. The results show that the nanostructured

Ag/ZnO photocatalyst has a higher photocatalytic activity than other compared photocatalysts.

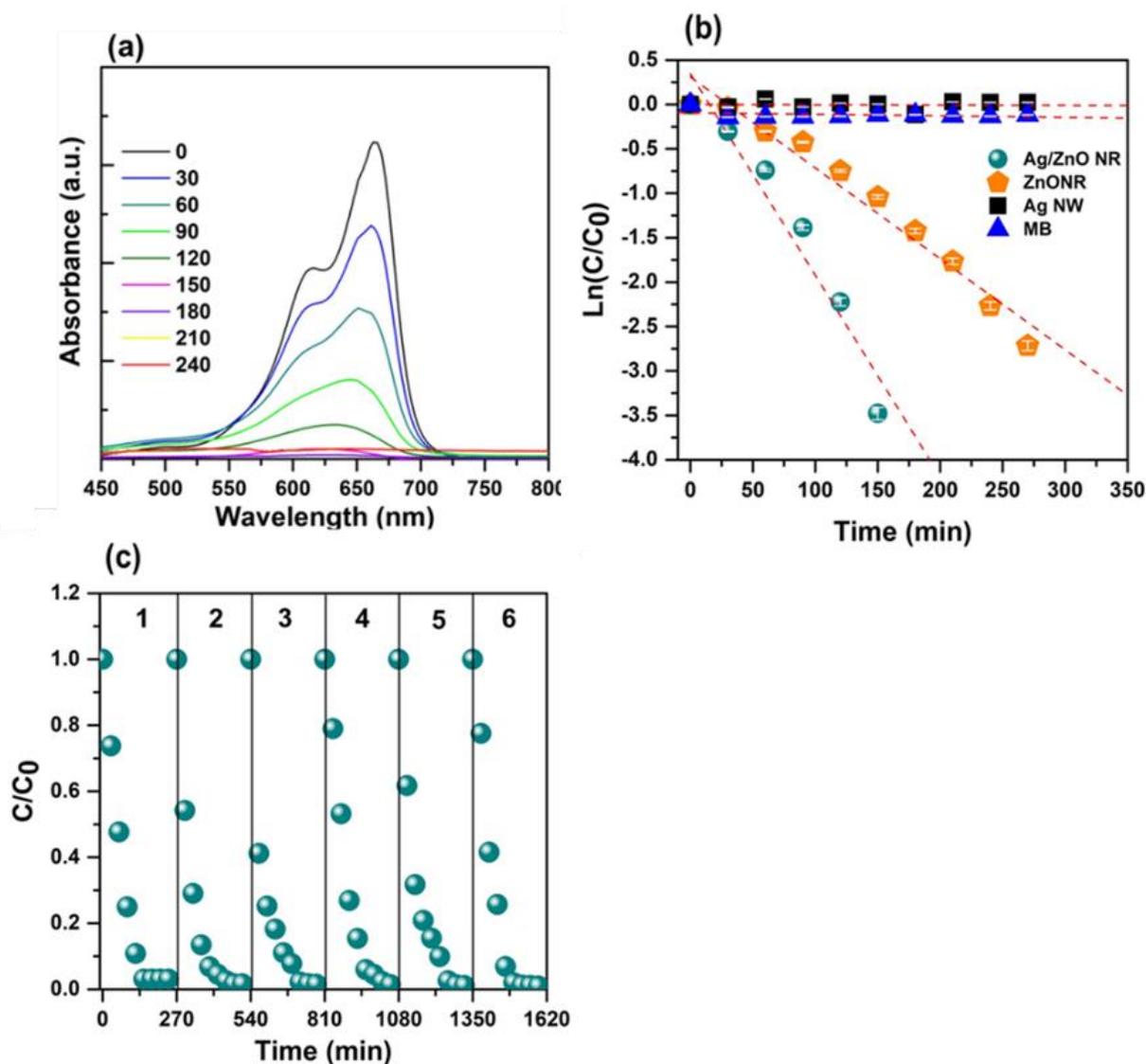


Figure 15. Photocatalytic properties of Ag/ZnO nanostructures. (a) absorption spectrum of methylene blue solution, (b) graph of $\ln (C/C_0)$ dependence on time for the studied photocatalysts, (c) stability of Ag/ZnO photocatalyst.

One of the crucial factors determining the practical application of a photocatalyst material is its photocatalytic stability. Therefore, the cyclability of the Ag/ZnO photocatalyst was evaluated in this study by reusing the same photocatalyst powder after centrifuge recycling. As shown in Figure 15(c), there was nearly no decrease in photocatalytic activity after six cycles of the photocatalyst test, indicating good photocatalytic stability.

CONCLUSIONS

1. TiO_2 nanorods were grown by hydrothermal method that allows growing single crystalline TiO_2 on transparent conducting substrate at low temperatures. It was found that TiO_2 nanorods have superior photoelectrochemical properties than that

of nanotubes, due to the single crystalline nature of the nanorods, which was attributed to the better charge transport properties and have low level of electron-hole recombination. While grain boundaries in the polycrystalline nanotubes acted as a recombination centers for electron-holes.

2. It was demonstrated that additional heat treatment of the CdS and CdS/CdSe sensitized TiO₂ nanorods/tube based photoelectrodes induce a significant enhancement of the photocurrent under visible light illumination up to 2.3 mA/cm² and 6 mA/cm², respectively. This positive improvement was found to be attributed to the enlargement of the CdS/CdSe nanoparticles' size as well as improved crystallinity, which was revealed by in-depth HRTEM and UV-vis characterizations. As a result, CdS and CdS/CdSe co-sensitized single crystalline TiO₂ nanorod based photoelectrode with subsequently heat treatment demonstrated as high as ~30 % of IPCE and ~50% of photoconversion at 500 nm in the visible light range.

3. For the first time a photoelectrochemical cell consisting of nanostructured TiO₂/CdS/CdSe n-type photoanodes and CuO/ZnO/TiO₂ p-type photocathodes were created and the cell parameters were thoroughly studied. It is demonstrated that the selected photoelectrodes can operate together in a single cell without external bias at the open circuit voltage of 0.8 V and short-circuit current of 0.92 mA/cm².

4. An effective and low-cost method of synthesis of CuO nanorods was developed simple thermal oxidation of the metallic Cu nanorods, which were grown on the conducting substrate by template assisted electrodeposition through porous membrane.

5. It was found that as synthesized CuO nanorods based photoelectrode demonstrated a negative photocurrent values at negative potentials during cyclic voltammetry measurements, which indicates their p-type conductivity. At the same time, chronoamperometry measurements have revealed that photocurrent stability of CuO was only 20% due to the photocorrosion of CuO under the photoelectrochemical conditions.

6. The photocorrosion issue of the CuO nanorod based photoelectrodes could be suppressed by uniformly growing the ZnO nanorods over each CuO nanorods by using hydrothermal synthesis. As synthesized structure formed co-called trunk-branch structure. The growth of the ZnO nanobranches has greatly enhanced stability of the CuO photoelectrode up to 90%, owing to the formation of dense and uniformly grown ZnO NR layer between CuO/electrolyte interface, which protected the CuO NR trunk from direct contact with electrolyte.

7. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of the CuO and CuO/ZnO photoelectrodes have revealed that growth of the ZnO protective layer hinders the photoelectrochemical activity of the photoelectrodes by introducing charge transfer resistance at the electrode/electrolyte interface.

8. It was demonstrated that structural morphology of CuO photoelectrodes (nanorod and planar) greatly affects its photoelectrochemical performance, in terms of photo-conversion efficiency, and the dynamics of photoinduced charge carriers in the electrode and at the electrode/electrolyte interfaces. The experimental findings

revealed that the charge recombination rate in the photoelectrode with the CuO nanorod backbone was 3.67 s, which is two times slower than 1.44s for the planar CuO electrode, due to the favorable electron diffusion path and effective charge collection in the electrode.

9. For the first time, Ag/ZnO based metal-semiconductor nanostructures were synthesized by galvanic potential enhanced hydrothermal method. The photocatalytic properties of the obtained nanostructures were investigated in the photodegradation of the methylene blue model dye and the advantages of the metal-semiconductor structure over semiconductor structures without metal component were demonstrated by demonstrating degradation rate of 0.023 min^{-1} and 0.010 min^{-1} , respectively.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
DSc.02.30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ
СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

ШАИСЛАМОВ УЛУГБЕК АЛИШЕРОВИЧ

**СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

**02.00.12 - Нанохимия, нанофизика и нанотехнология
02.00. 04 – Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент-2022

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за №B2022.2.DSc/FM192.

Докторская диссертация выполнена в Национальном Университете Узбекистана

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, английский, русский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу: www.polchemphys.uz и информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу: www.ziyonet.uz.

Научный консультант: Рузимурадов Олим Нарбекович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Юлдашев Шавкат Узгенович
доктор физико-математических наук, профессор

Кадирова Зухра Чингизовна
доктор химических наук, профессор

Шилова Ольга Алексеевна
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Институт Материаловедения НПО “Физика-солнце”

Защита диссертации состоится 29 июля 2022 года в 11:00 часов на заседании Научного совета DSc.02.30.12.2019.K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров (Адрес: 100128, г.Ташкент, ул.Абдуллы Кадыри, 76, Тел.:(+99871)241-85-94, факс: (+99871)241-26-60, e-mail:polymer@academy.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров за № 34 (Адрес: 100128, г.Ташкент, ул.Абдуллы Кадыри, 76, Тел.:(+99871) 241-85-94), факс: (+99871) 241-26-60.

Автореферат диссертации разослан «8» июля 2022 года.
(протокол рассылки № 1 от «8» июля 2022 года.).



С.Ш. Рашидова
Председатель разового Научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор, академик

А.А. Атаханов
Учредитель секретарь разового Научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.т.н., старший научный сотрудник.

Н.Р. Ашуров
Председатель разового Научного семинара
при Научном совете по присуждению
учёных степеней, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской (DSc) диссертации)

Целью исследования является синтез наноструктур на основе металл оксидных полупроводников, изучения их физико-химических и фотокаталитических свойств.

Объектами исследования являются наностержни на основе оксида меди, диоксида титана, оксида цинка и серебряные нанопроволоки.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

разработан метод электрохимического осаждения с использованием пористого шаблона для получения полупроводникового фотоэлектрода р-типа проводимости на основе наностержней оксида меди;

впервые создана фотоэлектрохимическая ячейка, состоящая из наноструктурированных фотоанодов $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ n-типа и фотокатодов $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ р-типа, изучены параметры ячейки и доказаны, что выбранные фотоэлектроды могут быть использованы в одной фотоэлектрохимической ячейке;

стойкость к фотокоррозии полупроводникового фотоэлектрода р-типа проводимости на основе наностержней оксида меди увеличена до 80% благодаря защитному слою, состоящему из наностержней ZnO ;

фотоэлектрохимические свойства фотоэлектродов на основе наностержня оксида меди тонких пленок были детально изучены, и было доказано, что свойства фотоэлектродов на основе наностержня превосходят свойства тонких пленок;

доказано, что фотокоррозионная стойкость и электрохимические свойства фотоэлектрода на основе наностержней CuO/ZnO взаимосвязаны с толщиной защитного слоя ZnO ;

впервые был разработан метод гидротермального синтеза с участием гальванического потенциала для получения металло-полупроводниковых наноструктур на основе Ag/ZnO . Были доказаны превосходящие фотокаталитические свойства полученных наноструктур по сравнению с безметаллическими полупроводниковыми наноструктурами.

Внедрение результатов исследования. Результаты научно-исследовательской работы по синтезу и фотокаталитическим свойствам наноструктурных полупроводников на основе оксидов металлов были внедрены:

методы синтеза наноструктурных CuO и ZnO были использованы для изучения процесса переноса заряда на границе раздела электрод/электролит в Национальном университете Чеджу в рамках проекта №2014M1A7A1A03045383 "Plasma Diagnostics Using Fast Thomson Scattering" (справка Национального университета Чеджу от 15 февраля 2022 года). В результате были получены фотоэлектроды, устойчивые к фотокоррозии;

метод гидротермального синтеза с усилением гальванического потенциала был использован для получения функциональных наноматериалов в Национальном университете Чеджу в рамках проекта "Study on the laser aided diverter diagnostics of ITER burning plasma" №2010-0020077 (справка

Национального университета Чеджу от 15 февраля 2022 года). В результате были получены металл-полупроводниковые наноструктуры на основе серебра и оксида цинка.

результаты исследований по синтезу металл-оксид-полупроводниковых наноструктур и их морфологических, микроструктурных и фотокаталитических свойств были использованы в 233 зарубежных журналах с высоким импакт-фактором (IF) для изучения микроструктуры образцов, создания новых материалов с фотоэлектрохимическими свойствами и физико-химического анализа (Advanced materials, 2021, V.33, Wiley&Sons, IF=30.849; ChemSusChem, 2017, V.15, Wiley&Sons, IF=8.928; Solar Energy, 2016, V.136, Elsevier, IF=5.742; ACS Applied Energy materials, 2019, V.2, ACS Publications, IF=6.024; Nanoscale, 2020, V.12, RSC publications, IF=7.790; Applied materials & interfaces, 2019, V.9 ACS Publications IF= 9.229; Journal of Alloys and Compounds, 2017, V.494, IF= 5.316, Elsevier; Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, V.214, Elsevier, IF= 7.460; International Journal of Hydrogen Energy, 2017, V.42, IF=5.816, Elsevier; Applied Catalysis B: Environmental, 2019, V.256, Elsevier, IF=19.503; Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, V.54, IF=14.9, Elsevier). Полученные результаты дают возможность провести целенаправленный синтез фотокатализаторов и фотоэлектродов, активных в видимом свете, на основе оксидов металлов и понять механизмы разделения и переноса заряда на электродах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем диссертации составляет 200 страниц.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (часть I; part I)

1. Shaislamov U., Kim H., Yang J.M, Yang B.L. CuO/ZnO/TiO₂ photocathodes for a self-sustaining photocell: Efficient solar energy conversion without external bias and under visible light // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – P. 6148-6158. (IF - 5.816).
2. Shaislamov U., Mukimov K., Akhmadjanov T. Photocatalytic performance of V₂O₅ nanoparticles incorporated TiO₂ nanotubes as a visible-light active photoelectrode for water splitting // Bulletin of National University of Uzbekistan: Mathematics and Natural Sciences. – 2020. – V.3. – P. 121-132.
3. Shaislamov U., Ghosh M., Jeong D. K., Lee H.J. Copper nanoparticle incorporated porous steel as an efficient antibacterial water purification filter // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. – 2019. – V.11. –P. 1-5. (cite score 6.1).
4. Shaislamov U., Lee H.J. Growth of vertically aligned Cu nanowires for improved heat transfer // Materials Today: Proceedings. – 2019. – V.6. – P. 2-6. (cite score 6.1).
5. Shaislamov U., Lee H.J. Facile Synthesis of Ag/ZnO Metal-Semiconductor Hierarchical Photocatalyst Nanostructures via Galvanic-Potential-Enhanced Hydrothermal Method // CrystEngComm. – 2018. – V.20. – P. 7492-7501. (IF - 3.545).
6. Allabergenov B., Shaislamov U., Shim H., Lee M. J., Matnazarov A., Choi B. Effective control over near band-edge emission in ZnO/CuO multilayered films // Optical Materials Express. – 2017. – V.7. – P. 494-502. (IF - 3.442).
7. Shaislamov U., Krishnamoorthy K., Kim S. J., Chun W., Lee H. J. Facile fabrication and photoelectrochemical properties of a CuO nanorod photocathode with a ZnO nanobranch protective layer // RSC Advances. – 2016. – V.6. – P. 103049-103056. (IF - 3.361).
8. Shaislamov U., Lee H.J. Synthesis and photoelectrochemical properties of a novel CuO/ZnO nanorod photocathode for solar hydrogen generation. Journal of the Korean Physical Society. – 2016. – V.69. – P. 1242-1246. (IF - 0.649).
9. Shaislamov U., Krishnamoorthy K., Kim S.J., Choi S., Lee H.J. Growth of CuO/ZnO nanobranched photoelectrode with enhanced stability for solar hydrogen generation // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2016. – V.16. – P. 10541-10547. (IF - 1.134).
10. Shaislamov U., Abidov A., Allabergenov B., Kim S., Krishnamoorthy K., Kim S. J., Choi S., Suresh R., Ahmed W.M., Lee H.J. Highly stable hierarchical p-CuO/ZnO nanorod/nanobranch photoelectrode for efficient solar energy conversion // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V.41. – P. 2253-2262. (IF - 5.816).

11. Shaislamov U., Yang B. Single crystalline TiO₂ nanorods with enhanced visible light activity for solar hydrogen generation // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V.38. – P. 14180-14188. (IF - 5.816).
12. Shaislamov U., Kim H., Yang B. CdS-sensitized TiO₂ photoelectrodes for quantum dots-based solar cells // Journal of Materials Research. – 2013. – V.28. – P. 497-501. (IF - 3.089).
13. Shaislamov U., Yang B. CdS-sensitized single-crystalline TiO₂ nanorods and polycrystalline nanotubes for solar hydrogen generation // Journal of Materials Research. – 2013. – V.28. – P. 418-423. (IF - 3.089).
14. Shaislamov U., Yang J.M., Yang B. Lanthanum-substituted bismuth titanate nanotubes // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2012. V.44. – P. 1649-1652. (IF - 3.382).
15. Shaislamov U., Park K., Yang B. Enhanced photocatalytic properties of TiO₂ nanotube arrays with Cr₂O₃ nanoparticles under visible light // Journal of the Korean Physical Society. – 2012. – V.61. – P. 759-763. (IF - 0.649).
16. Shaislamov U., Kim H., Yang B.L. TiO₂ nanotube arrays sensitized with CdS and CdSe for solar hydrogen production // Journal of the Korean Ceramic Society. 2012. – V.49. – P. 130-133. (IF - 1.674).
17. Kim S.I., Hwang J.H., Lee S.W., Kim R.K., Son S.M., Shaislamov U., Yang J.M., Yang B.L. Distribution of anatase phase depending on the thermal treatment Temperature of TiO₂ nanotubes and its effects on the photocatalytic efficiency // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2008. – V.45. – P.331-335. (IF - 1.674).
18. Shaislamov U., Hong S. K., Yang B. Fabrication of PZT tubular structures by a template-wetting process // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2007. – V.44. – P. 141-143. (IF - 1.674).
19. Seo B.I., Shaislamov U.A., Ha M.H., Kim S.W., Kim H.K., Yang B. ZnO nanotubes by template wetting process // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2007. – V. 37. – P. 241-244. (IF - 3.382).

II бўлим (часть II; part II)

20. Shaislamov U.A., Development of nanostructured photocatalyst semiconductors for solar hydrogen generation // II- Uzbek-Japan Symposium for Future Hydrogen Technologies and Utilization – Energy from Sky and Earth. Ташкент. 2022.
21. Azamjonov A.A., Reymbaeva S.R., Shaislamov U.A. Solar Hydrogen Generation by Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Nanostructures // Материалы Республиканской конференции «Фундаментально-инновационные исследования в развитии физики и её перспектив». 14 октября 2021г. Ташкент, С. 105-107.
22. Azimjonov Sh.O., Shaislamov U. A. Triboelectric Nanogeneratorlar – zamonaviy, o'z-o'zini quvvatlovchi electron qurilmalar uchun yangi energiya

manbayi // Международная научно-практическая конференция «Роль передовых инновационных технологий и образования в решении задач автоматизации и энергетики, направленная на повышение энергоэффективности производств и социальной сферы». 24-25 июня 2021г. Наманган, С. 722-723.

23. Shaislamov U. A., Ruzimuradov O. N. Synthesis and Photocatalytic Properties of the Hierarchical Ag/ZnO Metal-Semiconductor Nanostructures // Scientific Reports of Samarkand State University”, SolGel. Samarkand, 2021, P. 60-61.

24. Shaislamov U. A., Development of metal oxide semiconductor nanostructures for solarhydrogen generation by photocatalysis technology // Online Uzbek-Japan Symposium for Future Hydrogen Technologies and Utilization. Tashkent. 2021.

25. Shaislamov U.A., Ruzimuradov O.N. Nanobranched CuO/ZnO photoelectrode with enhanced stability for solar hydrogen generation under visible light // Proceedings of the International Conference “New Materials & Heliotechnologies” 20-21 may 2021 Parkent, Uzbekistan, P. 52-54.

26. Shaislamov U.A., Azamjonov A.A., Ruzimuradov O.N. Facile synthesis and photoelectrochemical properties of CuO/ZnO nanorod based photoelectrode for solar water splitting // II International symposium ISCHEM-2021, 6-8 December 2021, Saint Petersburg. Russia, P. 170-171.

27. Gulmonov S.B., Maharov N.M., Shaislamov U.A. Fabrication of nanoporous anodic alumina oxide as a template for the synthesis of functional nanostructures // “Замонавий микроэлектрониканинг ривожранишида фан, таълим ва инновация интеграцияси” Республика илмий-услугий анжумани 24-25 декабрь 2020 й., 216-218 – б.

28. Maharov N. M., Gulmonov S.B., Shaislamov U.A. Synthesis of the hierarchical Ag/ZnO Metal-semiconductor nanostructures and study their photoelectrocatalytic properties // “Замонавий микроэлектрониканинг ривожранишида фан, таълим ва инновация интеграцияси” Республика илмий-услугий анжумани 24-25 декабрь 2020 й., 365-367 – б.

29. Шаисламов У.А., Махаров Н.М., Гулмонов С.Б. Синтез и фотоэлектрохимические свойства высокостабильного фотоэлектрода на основе разветвлённых CuO/ZnO наностержней для расщепления воды в видимом свете // Материалы Республиканской конференции «Роль одаренной молодежи в развитии физики», 9 мая 2020г. Ташкент, С.5.

30. Shaislamov U., Lee H.J. Facile synthesis and characterization of Ag/ZnO hierarchical metal-semiconductor nanostructures for efficient solar energy conversion applications // International Conference on Functional Nanomaterial's and Nanodevices IFNEC, September 3-5, 2018, Vienna, Austria, P. 57.

31. Shaislamov U., Lee H.J. Cu nanoparticle decorated porous membrane for effective antibacterial water treatment application // AEPSE 2017, Jeju, Korea, 2017 (Poster).

32. Shaislamov U., Lee H.J. Electrochemical properties of CuO photoelectrode with ZnO nanorod protecting layer // 20th International Vacuum Congress-20, August 21-26, 2016, Busan, Korea, P. ASS/AE -13-4-O-TH.
33. Shaislamov U., Lee H.J. Highly stable CuO/ZnO nanorod photocathode for solar energy conversion // IUMRS-ICAM 2015, Jeju, Korea, 2015 (Oral).
34. Shaislamov U., Lee H.J. Growth of hierarchical CuO/ZnO nanobranched photoelectrode with improved stability for solar hydrogen generation // NanoKorea 2015, Seoul, Korea, 2015 (Poster).
35. U. Shaislamov, Yang J.K., Kim S.H., Oh M.G., Lee H.J., et. al. Facile fabrication of hierarchical Cu/ZnO nanorod/nanobranched photoelectrode for solar hydrogen generation // ISPlasma 2015, Nagoya, Japan, 2015 (Poster).
36. Shaislamov U., Yang B. Single crystalline TiO₂ nanorods and polycrystalline nanotubes for solar hydrogen generation // International Conference on Microelectronics and Plasma Technology ICMAP., Jeju island, Korea, 2012 (Poster).

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида
таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, инглиз ва рус тилларидаги матнлар ўзаро
мувофиқлаштирилди.

Босишга рухсат этилди: 08.07.2022

Бичими: 60x84 ^{1/16} «Times New Roman»

гарнитурда рақамли босма усулда босилди.

Шартли босма табағи 3,9 Адади 100. Буюртма: № 145

Тел: (99) 832 99 79; (99) 817 44 54

Гувоҳнома reestr № 10-3279

“IMPRESS MEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилди.

Манзил: Тошкент ш., Яккасарой тумани, Қушбеги кўчаси, 6 уй.