

УДК 661.931,544.478.023.5

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР α -Fe₂O₃

© 2023 г. А. П. Демиров¹ *, И. В. Блинков¹, Д. С. Белов¹,
Н. С. Козлова¹, Е. В. Забелина¹, В. М. Касимова¹, В. Г. Костишин¹

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: apdemirov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 31.01.2023 г.

В работе исследованы фотоэлектрохимические и фотокаталитические свойства пористых материалов на основе полых микросфер α -Fe₂O₃, характеризующихся наличием оборванных магнитных связей Fe–O–Fe, обусловленных повышенной концентрацией вакансий на границе стенка/закрытая пора. С использованием данного порошка шликерно-обжиговым методом при температуре изотермической выдержки 400°C были получены две серии пленочных образцов, нанесенных на стекло с токопроводящим слоем из суспензий двух составов: водный раствор Fe(NO₃)₃ + полые микросферы α -Fe₂O₃ (серия 1) и водный раствор Fe(NO₃)₃ + полиэтиленгликоль + полые микросферы α -Fe₂O₃ (серия 2). Установлено, что пленки серии 2 имеют структуру с пространственно разделенными частицами различной дисперсности: наночастицы α -Fe₂O₃/полые микросферы α -Fe₂O₃, а пленки серии 1 преимущественно состоят из полых микросфер, объединенных “шейками”, формирующимися в процессе термической обработки. Толщина пленок серии 2 составляла порядка 2 мкм, а серии 1 – 4 мкм. Структурные различия пленок двух серий оказывают существенное влияние на оптические свойства материала. Пленка серии 2 ($3.50 \times 10^5 \text{ м}^{-1}$) имеет примерно в 2 раза больший коэффициент поглощения света в диапазоне длин волн 350–1500 нм в сравнении с пленкой серии 1 ($1.75 \times 10^5 \text{ м}^{-1}$). Исследование фотоэлектрохимических свойств в водном растворе 0.1 М КОН показало, что потенциал начала анодной реакции для пленки серии 2 составил 0.87 В vs. Ag/AgCl, а для серии 1 – 0.97 В vs. Ag/AgCl. Для обеих пленок наблюдалось нетипичное увеличение плотности тока при длительном освещении светом при потенциале 1 В vs. Ag/AgCl, вызванное формированием на поверхности фотоанода Fe(IV). Фотокаталитические свойства материалов оценивались по скорости деградации метиленового синего. Константы скорости реакции (k) составили 0.015 и 0.018 мин⁻¹ для пленок серий 1 и 2 соответственно против k для реакции без фотокатализатора $2.8 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Ключевые слова: α -Fe₂O₃, пленки, полые микросферы, фотокатализ, фотоанод

DOI: 10.31857/S0002337X2303003X, **EDN:** YQLWSA

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, способные превращать энергию солнечного света в химическую (фотокатализаторы), имеют перспективы использования в самых различных областях [1–6].

Протекание фотокаталитической реакции на поверхности материала определяется способностью адсорбировать соответствующий радикал на поверхности фотокатализатора, положениями потолка валентной зоны и дна зоны проводимости полупроводника относительно потенциала окислительно-восстановительной реакции (ОВР). Для реализации фотокаталитической реакции потенциал ОВР должен находиться в запрещенной зоне материала. При фотокаталитических реакциях разложения органических загрязнений в воде и анодной

реакции для получения водорода фотоэлектрохимическим методом важное значение имеет реакция выделения кислорода [7–9]. Положения запрещенной зоны наиболее изученных фотокаталитических материалов относительно потенциала этой реакции при pH 7 приведены на рис. 1.

Первые работы в области исследования фотокатализа и фотоэлектрохимических процессов связаны с использованием TiO₂ в качестве фотокатализатора [10, 11]. Главным недостатком данного материала является достаточно широкая запрещенная зона (3.2 эВ), что обуславливает низкую адсорбционную способность по отношению к солнечному свету. Данное соединение способно поглощать только 5% от всей энергии солнечного света. Кроме того, такая широкая запрещен-

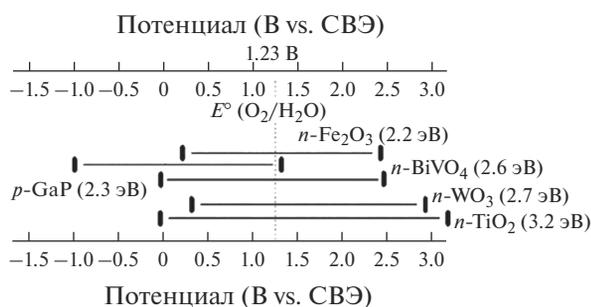


Рис. 1. Положения валентной зоны и зоны проводимости для наиболее популярных фотокатализаторов относительно потенциала ОВР O_2/H_2O .

ная зона приводит к высокой рекомбинации фотогенерированных носителей заряда [12].

Оксид вольфрама (WO_3) обладает меньшей в сравнении с TiO_2 шириной запрещенной зоны, следовательно, способен поглощать солнечный свет в видимом диапазоне (до 500 нм) и имеет большую подвижность электронов ($12 \text{ см}^2/(\text{В с})$ для WO_3 и $0.3 \text{ см}^2/(\text{В с})$ для TiO_2). К недостаткам данного материала относят быструю рекомбинацию заряда и высокое сопротивление переносу заряда [13].

Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$) характеризуется рядом существенных преимуществ в сравнении в приведенными выше материалами, используемыми в качестве фотокатализаторов: запрещенная зона (2.1–2.3 эВ) позволяет поглощать солнечный свет в широком диапазоне длин волн (до 600 нм) [14], нетоксичен, его концентрация в земной коре относительно высока. Однако данный материал обладает низкой электропроводностью (10^{-14} См/см^2), короткой длиной диффузии носителей заряда (2–4 нм), низким коэффициентом поглощения солнечного света [15].

Для устранения указанных недостатков используются методы, способствующие изменению структуры и состава. В частности, увеличение электропроводности в $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ достигается за счет легирования переходными металлами [16]. Наряду с легированием одним из путей улучшения проводимости $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, по мнению ряда исследователей, является генерация кислородных вакансий в оксидах, которые создают дополнительные локальные уровни ниже дна зоны проводимости. Вместе с тем вопрос о влиянии кислородных вакансий на эффективность фотокаталитических реакций при разложении органических загрязнений и получении водорода фотоэлектрохимическим методом в настоящее время остается дискуссионным [17]. С одной стороны, донорные примеси увеличивают концентрацию носителей заряда [18], а с другой — являются центрами рекомбинации фотогенерированных дырок [19].

Вероятно, максимально достижимая эффективность оксидных фотокатализаторов путем введения кислородных вакансий в материал определяется их концентрацией и нахождением в объеме или на поверхности материала.

Авторам [20] за счет бомбардировки ионами азота удалось сформировать кислородные вакансии на поверхности пленки, состоящей из массива наностержней $\alpha\text{-Fe}_2O_3$. Это позволило повысить эффективность разделения заряда с 1.1 до 2.2% и эффективность переноса заряда с 8.7 до 15.2%.

Авторы [21] исследовали фотоэлектрохимические свойства пленок, полученных на основе мезокристаллов $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ (агломератов наночастиц с предпочтительной взаимной ориентацией). В данной структуре на границе двух наночастиц реализуется повышенное содержание кислородных вакансий. Пленка толщиной 1.5 мкм продемонстрировала крайне низкий потенциал начала реакции (0.74 В относительно стандартного водородного потенциала) и концентрацию носителей заряда порядка 10^{20} см^{-3} . Очевидно, что кислородные вакансии в данном случае находились в объеме пленки.

Увеличить коэффициент поглощения пленок можно за счет наноструктурирования. Однако скорость фотокаталитической реакции определяется не только количеством поглощенной энергии, эффективностью разделения фотогенерированных носителей заряда и их временем жизни, но и площадью реакционной поверхности. Площадь границы раздела материал/электролит определяется в т. ч. его смачиваемостью. При этом следует учитывать, что наноструктурные пленки гематита демонстрируют супергидрофобные свойства в результате возникновения состояния Касси [22, 23]. Таким образом, переход к наноструктурным материалам приводит к увеличению коэффициента поглощения солнечного света, но снижению площади реакционной поверхности. Данный недостаток может быть устранен за счет создания микропор в пленочном материале на поверхности, контактирующей с электролитом. Это может быть достигнуто использованием полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ при формировании таких материалов. Так, применение этого порошка в качестве фотокатализатора позволяет увеличить скорость реакции разложения метиленового синего (МС) (по фотореакции Фентона) до значений порядка $8 \text{ г}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ при воздействии на суспензию видимым светом [24]. Наблюдаемые повышенные фотокаталитические свойства, вероятно, связаны с заключенной внутри микросферы порой, которая обеспечивает увеличенное содержание кислородных вакансий на границе закрытая пора/стенка, описываемое формулой Гиббса–Томпсона [25]. Повышенная концентрация кислородных вакансий может снижать уровень дна зоны проводимости, поэтому градиентное распределение кислород-

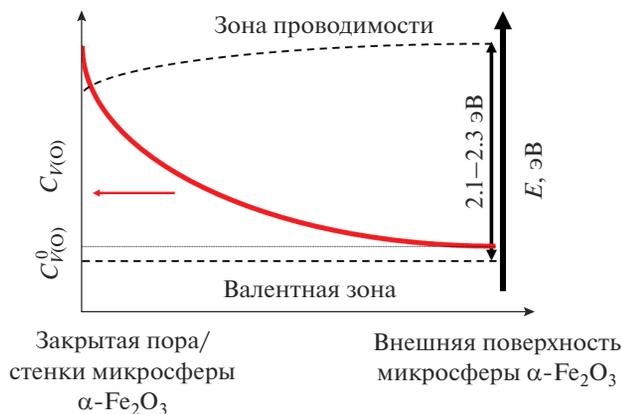


Рис. 2. Схематическое изображение распределения кислородных вакансий в объеме стенки полой микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и влияние концентрации кислородных вакансий на положение дна зоны проводимости ($C_{V(O)}$ – концентрация кислородных вакансий, $C_{V(O)}^0$ – равновесная концентрация кислородных вакансий).

ных вакансий в полой стенке микросферы может увеличивать эффективность разделения носителей заряда (электрону энергетически выгодно “стекать” к закрытой поре) (рис. 2). Вместе с тем, к недостаткам полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно отнести относительно узкий диапазон длин волн (от 500 до 700 нм), в котором наблюдается высокий коэффициент поглощения [26].

На сегодняшний день в научной литературе отсутствуют данные о создании пленочных материалов на основе полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Расширение диапазона поглощения такой пленки может быть достигнуто введением в структуру материала наночастиц. Причем если создать материал с пространственным распределением частиц по размерам (рис. 3), то удастся обеспечить высокую поглощательную способность, увеличенную площадь поверхности реакции при повышенной электропроводности и эффективность разделения носителей заряда.

Целью данной работы является исследование оптических и фотокаталитических свойств пленок с пространственно разделенными наночастицами и полыми микросферами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были получены методом спрей-пиролиза из 10%-ного водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при температуре в реакторе 1000°C . Микросферы отжигались в течение 3 ч при температуре 500°C с целью удаления остаточного содержания нитрата.

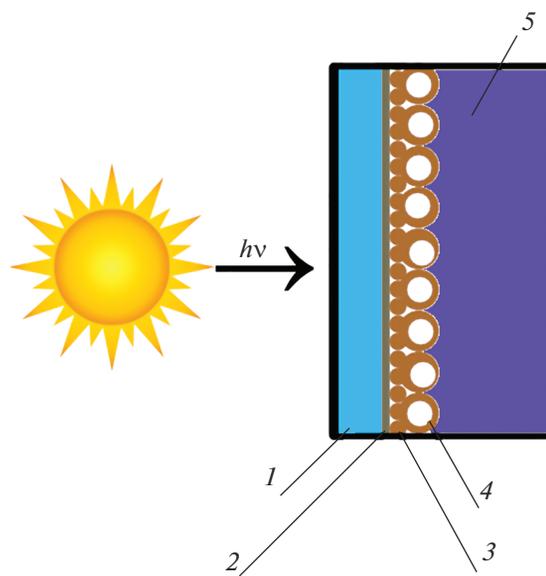


Рис. 3. Схема предлагаемого фотокатализатора на основе полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1 – стекло, 2 – токопроводящий слой (FTO), 3 – слой наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 4 – слой полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 5 – электролит).

Пленочные образцы двух серий были получены из суспензий двух составов. Первый состав содержал 20%-ный водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в соотношении 2/3 по массе, а во второй добавлялся полиэтиленгликоль (ПЭГ-4000), соотношение компонентов в этой суспензии составляло 12/7/1 (20%-ный водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /ПЭГ). Суспензия по поверхности подложки распределялась ракелем. В качестве подложки использовались стекла с токопроводящим слоем FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) размером 3×3 см. Подложки с распределенной по поверхности суспензией отжигались при температуре 400°C в течение 30 мин, скорость нагрева составляла $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, охлаждение образцов осуществлялось в печи.

Поверхность полых частиц, пленок и их изломов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Vega Tescan 3 (Чехия).

Фазовый состав исходных порошков и получаемых образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре “Дифрей-401” (Россия) (CrK_α -излучение).

Мессбауэровские спектры для полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ снимались на спектрометре Ms-1104 Em (Россия), работающем в режиме постоянных ускорений при комнатной температуре. Источником γ -излучения служил $\text{Co}57$ в матрице родия. Изомерный химический сдвиг рассчитывался от-

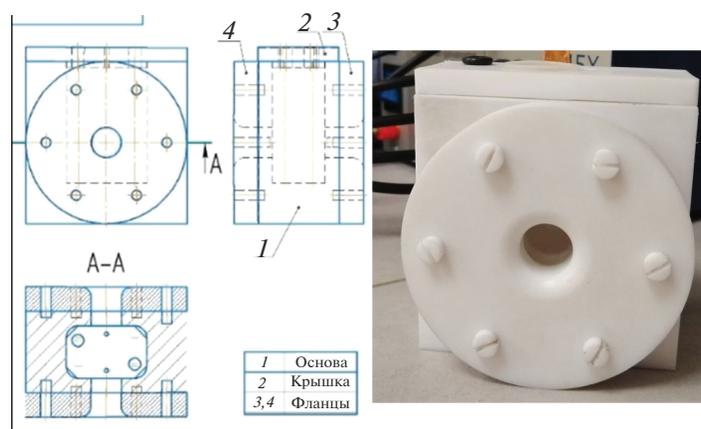


Рис. 4. Эскиз и фотография ячейки для электрохимических и фотоэлектрохимических исследований.

носителю α -Fe. Использовались порошковые пробы крупностью 0.05–0.07 мм. Обработка спектров проводилась по программе Univem Ms.

Оптические свойства пленок исследовали путем измерений коэффициентов диффузного отражения и пропускания методом фотометрии на спектрофотометре Cary-5000 UV-VIS-NIR (США) с приставкой UMA в диапазоне длин волн от 200 до 2000 нм.

Электрохимическое и фотоэлектрохимическое поведение исследовалось в специально изготовленной трехэлектродной ячейке (рис. 4) с использованием потенциостата-гальваностата РХ-45 (Россия). Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl (3 М KCl)), а вспомогательным электродом – графитовый стержень. В качестве электролита использовался водный раствор 0.1 М КОН.

Фотокаталитическую способность образцов определяли по реакции деградации МС. Для этого приготавливался водный раствор с концентрацией МС 20 мг/л, в реактор с образцом помещали 20 мл раствора. После выдержки 30 мин в реактор добавляли 0.1 мл 30%-ного раствора H_2O_2 и затем реактор освещался. Относительная концентрация МС определялась по отношению интенсивностей пиков в области 650 нм спектров поглощения света растворов МС. Спектры поглощения были получены с использованием спектрофотометра UV mini-1240, Shimadzu (Япония).

В качестве источника света для определения фотоэлектрохимических и фотокаталитических свойств использовалась LED-лампа мощностью 100 Вт с преобладающей длиной волны 450 нм (рис. 5), расстояние до ячейки-реактора составляло 15 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и состав полых микросфер α -Fe₂O₃. Полученные полые микросферы α -Fe₂O₃ (рис. 6а) имели средний диаметр ~970 нм при толщине стенки ~300 нм (рис. 6б). Пики на дифрактограмме полых микросфер соответствуют фазе α -Fe₂O₃ (рис. 7).

На рис. 8 приведен месбауэровский спектр полученных микросфер α -Fe₂O₃, который был разложен на два секстета: С1 и С2. Согласно полученным параметрам (табл. 1), секстет С1 полностью совпадает с параметрами α -Fe₂O₃ [27, 28]. Секстет С2 также относится к α -Fe₂O₃, но с меньшим магнитным полем на ядрах Fe⁵⁷ (490 против 514 кЭ), а также большей шириной резонансных линий (0.58 против 0.29 мм/с). Это может быть объяснено оборванными магнитными связями Fe–O–Fe, возникающими вследствие повышенной концентрации кислородных вакансий на границе закрытая пора/стенка микросферы. Угол Θ , характеризующий ориентацию магнитных моментов и вектор распространения γ -излучения в спектрометре, составил 54.8°, что согласуется со слабым ферромагнетизмом образца с углом Θ , близким к 55°.

Морфология и фазовый состав пленок на основе полых микросфер α -Fe₂O₃. На рис. 9 приведены СЭМ-изображения поверхностей полученных пленок. Их когезионная прочность обеспечивается за счет формирования “шеек”, образующихся при термической обработке суспензий. В пленке, получаемой из суспензии 1, без ПЭГ, “шейки” явно имеют меньшую площадь поперечного сечения (рис. 9а), чем в пленке, полученной из суспензии 2 (рис. 9б). Средняя толщина получаемых пленок составила 4 мкм (рис. 10а) и 2 мкм (рис. 10б) при использовании суспензий 1 и 2 соответственно.

Образование “шеек” связано с формированием капель водного раствора нитрата железа в области контакта полых микросфер, что обусловлено поверхностным натяжением капли, и последу-

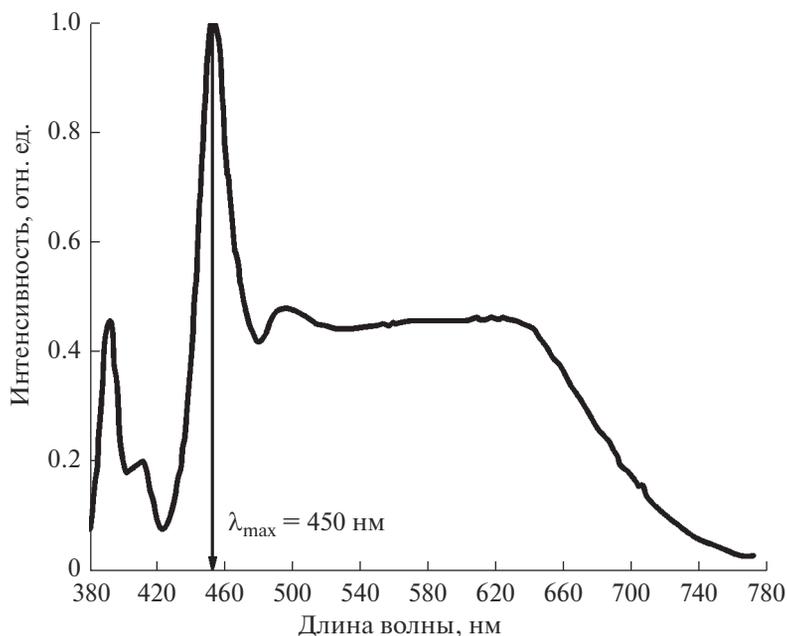


Рис. 5. Спектр излучения источника света.

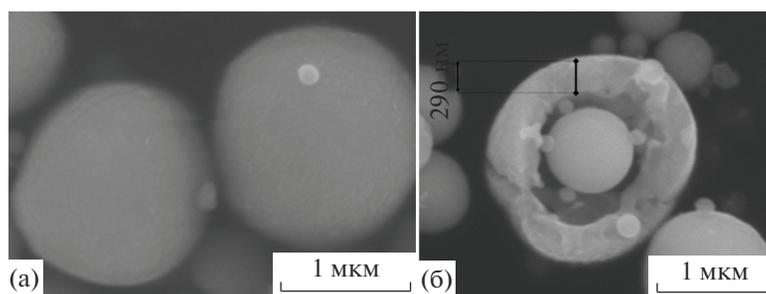


Рис. 6. СЭМ-изображения полых микросферы, полученной методом спрей-пиролиза.

ющим термическим разложением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ на воздухе, приводящим к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Добавление 5 мас. % ПЭГ (серия 2) в суспензию и увеличение содержания водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ до 60 мас. % позволяет получить на поверхности подложки нанодисперсный слой (рис. 9б). Формирование нанодисперсного слоя обуславливается уменьшением поверхностной энергии на границе раздела за счет добавления поверхностно-активного вещества – ПЭГ [29]. Увеличение диаметра “шейки” в пленках серии 2 может быть связано с большей вязкостью суспензии. Это приводит к росту диаметра капли раствора нитрата железа в области контакта полых микросфер. В пленках, полученных из суспензий без ПЭГ, наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ преимущественно располагаются в области контакта подложки и полых субмикронных частиц, обеспечивая адгезию между ФТО и пленкой на основе полых субмикросфер. В этих областях наблюдается наибольшая площадь

контакта капли раствора нитрата железа с твердой поверхностью. Это снижает энергию, затрачиваемую на образование поверхности зародыша новой фазы.

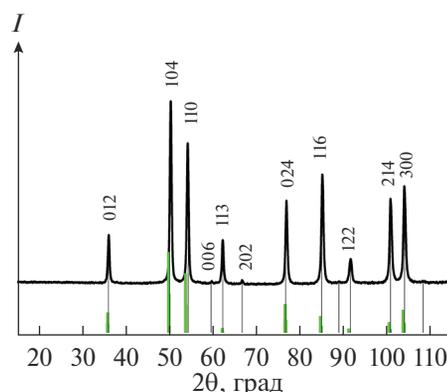


Рис. 7. Дифрактограмма полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

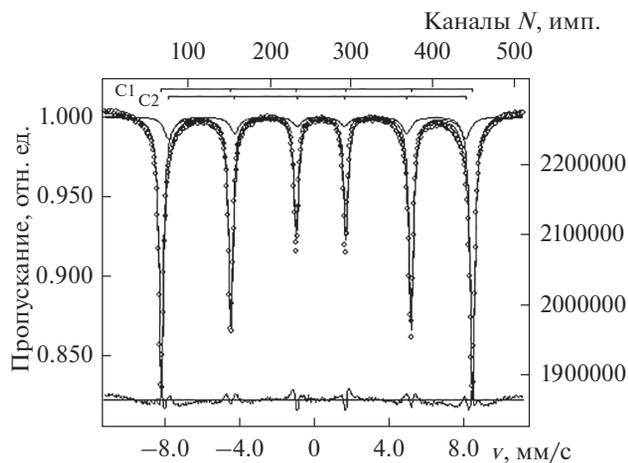


Рис. 8. Мессбауэровский спектр полых микросфер α - Fe_2O_3 , полученных методом спрей-пиролиза.

Таким образом, использование суспензии с ПЭГ позволяет формировать пленки со структурой, подобной приведенной на рис. 2.

Межплоскостные расстояния, рассчитанные из дифрактограмм пленок (рис. 11), соответствуют фазам α - Fe_2O_3 и SnO_2 . Оксид олова является основой токопроводящего слоя, нанесенного на стекло.

Оптические свойства пленок. На основании спектров диффузного пропускания и отражения определены зависимости коэффициента поглощения от длины волны (рис. 12). Видно, что поглощение пленки серии 2 (с ПЭГ) в сравнении с пленкой серии 1 примерно в два раза больше в диапазоне длин волн видимого света.

Наблюдаемые на рис. 12 адсорбционные пики соответствуют указанным $d-d$ -переходам (${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$; ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$; ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$) и двойному переходу (${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$) [26, 30]. Пик, наблюдаемый при 1200 и 1500 нм для пленок серий 1 и 2 соответственно, вероятно, вызван множественными переходами [30]. Для серии 2 адсорбционные пики при 352, 415 и 507 нм заметны более отчетливо, чем для серии 1. Это связано с наличием слоя из наночастиц в пленках

серии 2, для которых характерны указанные выше пики [30]. Пик при ~ 700 нм, наблюдаемый в пленках обеих серий, характерен для полых субмикросфер α - Fe_2O_3 [30]. Таким образом, представленные спектры поглощения показывают, что структура с пространственным распределением наночастиц и полых микросфер α - Fe_2O_3 обладает большей поглощательной способностью в видимом диапазоне света, чем пленка на основе полых микросфер.

Фотоэлектрохимическое поведение пленок. На рис. 13 приведены вольтамперограммы пленочных образцов серий 1 и 2. Видно, что потенциал начала анодной реакции для пленок серии 2 (с ПЭГ) на 100 мВ ниже, чем для пленок серии 1. При этом полученные значения потенциала начала анодной реакции на исследуемых образцах (0.97 и 0.87 В vs. Ag/AgCl) в темноте (рис. 13) ниже, чем типичные для пленок α - Fe_2O_3 (1.1–1.5 В vs. Ag/AgCl [31, 32]).

На рис. 14 приведено изменение потенциала разомкнутой цепи при освещении пленочных образцов, свидетельствующее о генерации основных (электронов) и неосновных (дырок) носителей заряда и их движении в объем материала и к поверхности соответственно под действием поля обедненного слоя. Увеличение изменения потенциала разомкнутой цепи ($\Delta V_{p.c.}$) увеличивает эффективность фотоэлектрохимического элемента [11, 33]. Для пленок серий 1 и 2 эти значения составили 191 и 239 мВ соответственно при типичных значениях порядка 120–150 мВ [34, 35]. Бóльшее значение $\Delta V_{p.c.}$ для пленок серии 2 объясняется повышенным коэффициентом поглощения в диапазоне длин волн источника солнечного света (от 380 до 740 нм).

При потенциостатических фотоэлектрохимических исследованиях в пассивной области (0.5 В vs. Ag/AgCl) пленочные образцы демонстрируют классическое поведение для фотоанода. При освещении пленок при постоянном потенциале наблюдаются резкое увеличение плотности тока, а затем его плавное снижение, вызванное низкой кинетикой анодной реакции, и стабилизация (рис. 15). При выключении источника света значения резко возвращались к исходным.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры порошка α - Fe_2O_3 , полученного методом спрей-пиролиза

Компонента спектра	δ , мм/с	Δ , мм/с	$H_{эф}$, кЭ	S , отн. %	Γ , мм/с
C1(Fe^{3+}) _{VI}	0.37	-0.21	514	86	0.29
C2(Fe^{3+}) _{VI}	0.37	-0.18	490	14	0.58

Примечание. δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, $H_{эф}$ – магнитное поле, S – площадь компоненты, Γ – ширина линии.

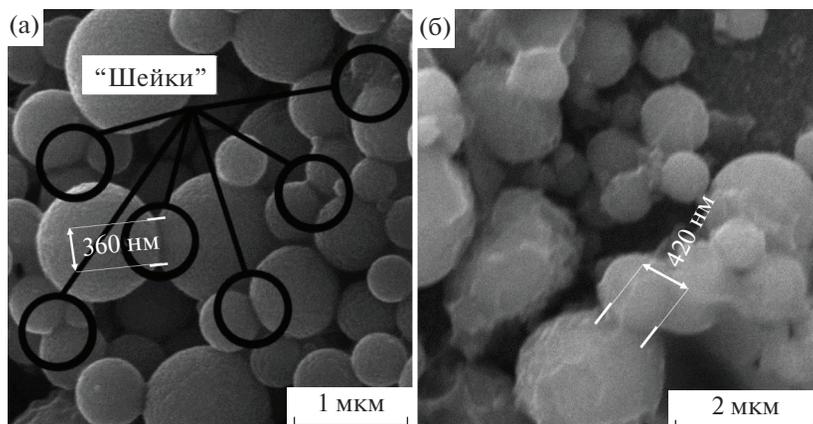


Рис. 9. СЭМ-изображения поверхности пленки серий 1 (а) и 2 (б).

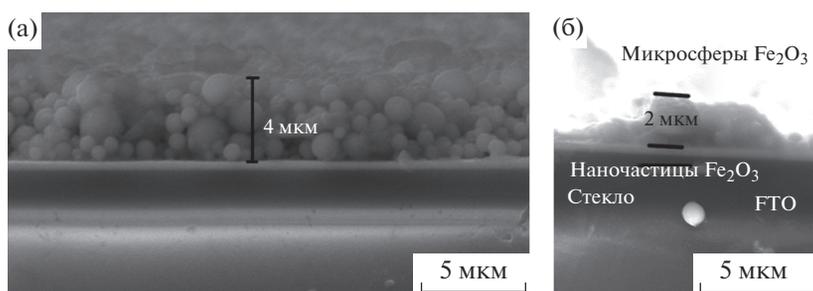


Рис. 10. СЭМ-изображения излома пленки серий 1 (без ПЭГ) (а) и 2 (с ПЭГ) (б).

При постоянном потенциале 1 В vs. Ag/AgCl и длительном освещении потенциостатические кривые демонстрируют нетипичное фотоэлектрохимическое поведение образцов (рис. 16). В начальный момент включения источника света плотность тока резко увеличивается на 100–60 мкА/см², что можно связать непосредственно с фотоэффектом. Данное резкое увеличение, как правило, обусловлено переносом заряда лиганд–металл. Дальнейшее увеличение плотности тока после освещения фотоанода не может быть связано с данным переносом заряда, поскольку время жизни фотогенерированных дырок и электронов составляет порядка 10⁻⁶–10⁻⁷ с. Это явление может быть объяснено генерацией дырок второго типа, обусловленной переносами заряда ⁶A₁ → ⁴T₁ и ⁶A₁ → ⁴T₂, что может приводить к реакции [36]



О возможности образования Fe(IV) и Fe(V) на поверхности гематита также сообщалось в [37–39]. Эффект длительного роста плотности тока был также обнаружен в фотоаноде Fe₂TiO₅/Fe₂O₃ [40]. Вместе с тем отмечается, что Fe(IV) является “ловушкой” для фотогенерированных электронов в недопированных фотоанодах α-Fe₂O₃. Как

уже отмечалось, полые субмикросферы имеют большую концентрацию кислородных вакансий на задней стенке (границе закрытая пора/стенка субмикросферы). Эта особенность обуславливает снижение уровня дна зоны проводимости и, следовательно, повышает эффективность разделения заряда. Таким образом, фотогенерированные

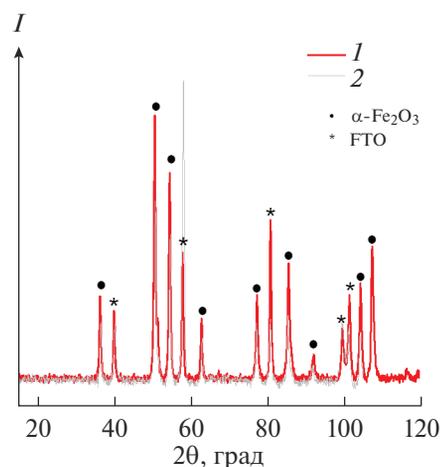


Рис. 11. Дифрактограммы пленок серий 1 и 2.

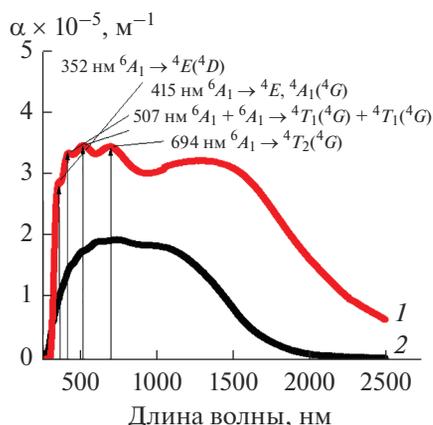


Рис. 12. Зависимости коэффициента поглощения от длины волны для пленок серий 1 и 2.

электроны диффундируют к задней стенке частицы и не попадают в “ловушку”, что повышает вероятность протекания реакции (1).

Части кривой, полученные при освещении и после отключения источника света, могут быть описаны уравнением

$$i = a \exp(-\tau/b) + i_0, \quad (2)$$

где a , b , i_0 – “подгоночные” коэффициенты, i – плотность фототока (mA/cm^2), τ – время (с).

Параметры функции приближения приведены в табл. 2 и 3.

Основываясь на том, что увеличение плотности тока после 1 мин освещения связано исключительно с образованием Fe(IV), ускоряющим анодную реакцию, и что плотность тока увеличивается линейно с концентрацией Fe(IV) на поверхности, и допуская, что данная реакция пер-

вого порядка, т.е. кинетическая кривая инвариантна, можно предположить, что уравнение (2) описывает кинетику реакции $\text{Fe(III)} \leftrightarrow \text{Fe(IV)}$. Тогда параметры имеют следующий физический смысл: $(i - i_0)$ – эквивалент начальной концентрации Fe(IV); a – эквивалент конечной концентрации Fe(IV); $1/b$ – эквивалент константы скорости химической реакции; эквивалент константы скорости прямой химической реакции $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(IV)}$ равен $8 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$, а обратной – 2×10^{-4} . Эта разница может быть связана с большей энергией активации реакции $\text{Fe(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ по сравнению с реакцией $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(IV)}$.

Фотокаталитическое поведение пленок в процессе разложения МС. Фотокаталитическая активность образцов оценивалась по реакции разложения МС. Спектры поглощения водного раствора МС имеют линейную зависимость с концентрацией МС: при уменьшении концентрации МС интенсивность пика поглощения в области 650 нм уменьшается. Все образцы демонстрируют фотокаталитическую активность (рис. 17а, 17б). После 140 мин реакции степень деградации ($(C_0 - C)/C_0 \times 100\%$) составила более 90% для всех образцов. Кинетика данной реакции подчиняется кинетической модели Ленгмюра–Хиншельвуда и описывается уравнением [41, 42]

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau, \quad (3)$$

где C – концентрация МС в момент времени τ , C_0 – начальная концентрация МС, τ – время, k – константа скорости реакции.

При построении графика в координатах $\ln(C_0/C) - \tau$ может быть оценена константа скорости реакции k (рис. 17в). Из графика видно, что константы скорости реакции составили 0.015 и 0.018 min^{-1} для пленок серий 1 и 2 при воздей-

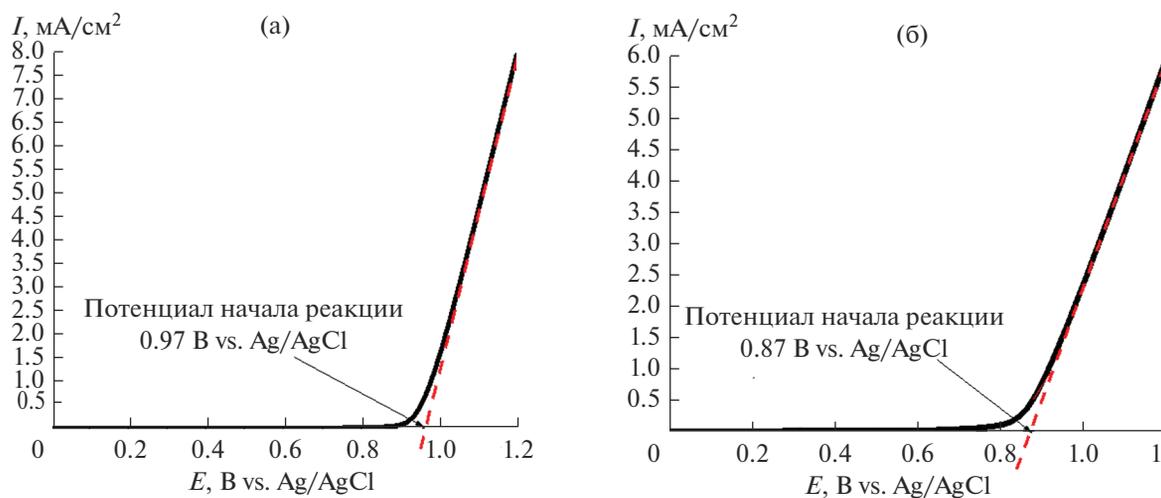


Рис. 13. Вольтамперограммы для пленочных образцов серий 1 (а) и 2 (б) при скорости развертки 20 мВ/с в темноте.

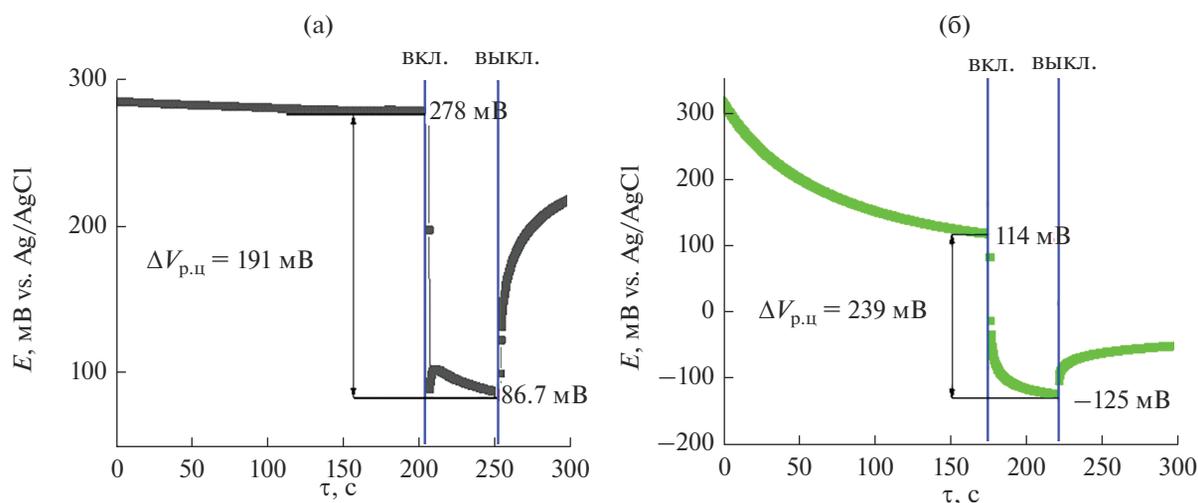


Рис. 14. Изменение потенциала разомкнутой цепи при освещении пленочных образцов серий 1 (а) и 2 (б) (момент включения и выключения источника света обозначен метками вкл. и выкл.).

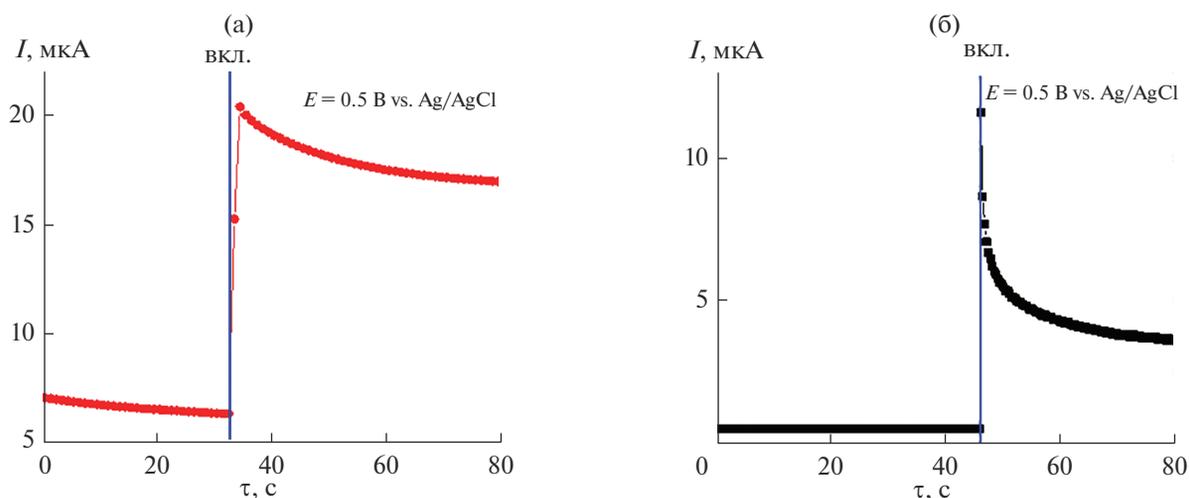


Рис. 15. Потенциостатические кривые, снятые в темноте и при освещении пленок серий 1 (а) и 2 (б) при 0.5 V vs. Ag/AgCl (отметка вкл. обозначает момент включения источника света).

Таблица 2. Параметры функции приближения для части кривой, снятой при освещении

Серия	i_0	a	b	Сумма квадратов отклонений
1	2.04	- 1.13	7230	6×10^{-3}
2	2.58	- 2.12	12055	8×10^{-3}

Таблица 3. Параметры функции приближения для части кривой, снятой после выключения источника света

Серия	i_0	a	b	Сумма квадратов отклонений
1	1.06	38.38	4214	6×10^{-3}
2	1.05	2.17	4359	1×10^{-3}

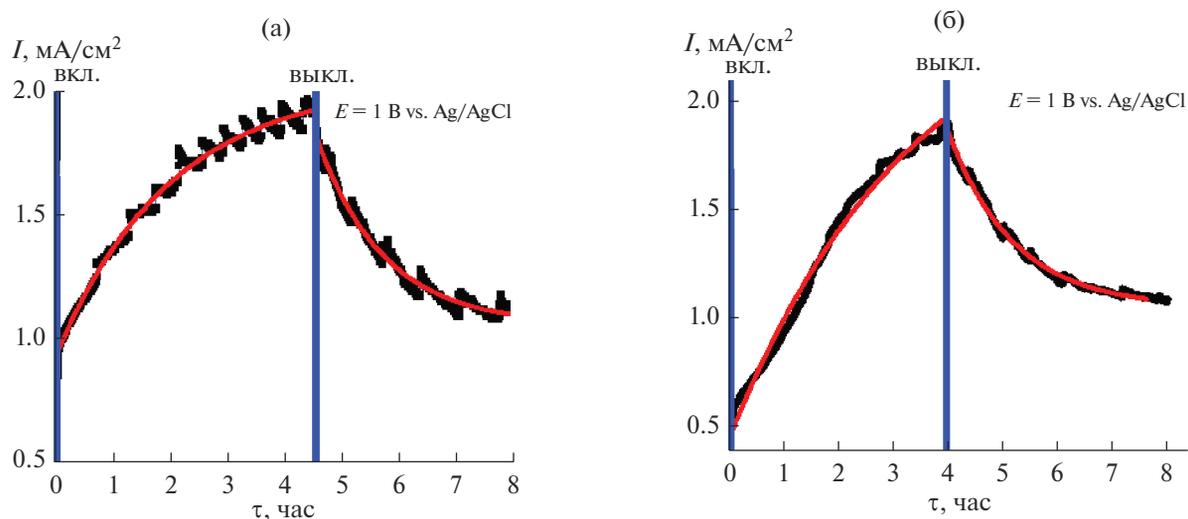


Рис. 16. Потенциостатические кривые, снятые в темноте и при освещении пленок серий 1 (а) и 2 (б) при потенциале 1.0 В vs. Ag/AgCl.

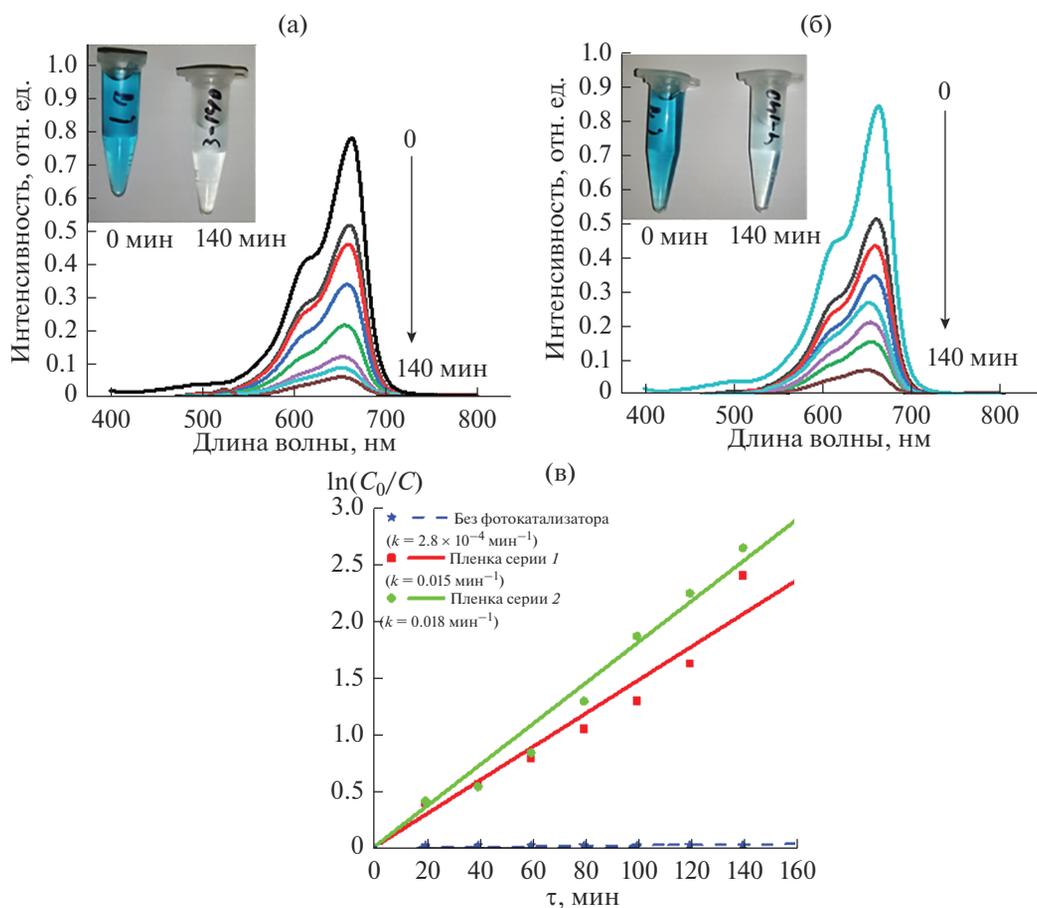


Рис. 17. Спектры поглощения водных растворов метиленового синего при различном времени воздействия света на реактор с пленкой серий 1 (а), 2 (б) и кинетическая кривая для пленок серий 1 и 2 в координатах модели первого порядка (в).

ствии источником света на раствор МС без фотокатализатора 2.8×10^{-4} мин $^{-1}$.

Фотокаталитическая реакция обуславливается генерацией электронно-дырочных пар, которые участвуют в процессе создания высокоактивных радикалов OH^- на поверхности фотокатализатора. Радикалы, взаимодействуя с МС, разлагают его на H_2O и CO_2 [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование методом мессбауэровской спектроскопии полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показало, что в частице присутствуют оборванные магнитные связи Fe-O-Fe , появление которых можно объяснить повышенной концентрацией кислородных вакансий на границе закрытая пора/стенка.

Шликерно-обжиговым способом получены пленки на основе полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из суспензий составов: 20%-ный водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (серия 1) и 20%-ный водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /ПЭГ/полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (серия 2) на токопроводящем стекле. Состав суспензии оказывает существенное влияние на структуру формируемых пленочных материалов. Так, пленка серии 1 имеет однородную структуру на основе полых микросфер, соединенных “шейками”. Пленка серии 2 характеризуется структурой на основе пространственно разделенных частиц двух уровней дисперсности – слоя наночастиц, прилегающего к субстрату, и слоя микросфер.

Показано, что структурные различия оказывают существенное влияние на оптические свойства материала. Пленка серии 2 имеет адсорбционные пики, которые соответствуют $d-d$ -переходам (${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(4D)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1(4G)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(4G)$) и двойному переходу (${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(4G) + {}^4T_1(4G)$), в то время как пленка серии 1 имеет один ярко выраженный адсорбционный пик ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(4G)$. При этом коэффициент поглощения у пленки серии 2 в два раза выше, чем у пленки серии 1.

Потенциал начала анодной реакции у пленки серии 2 ниже, чем у пленки серии 1 (0.87 против 0.97 В vs. Ag/AgCl), при этом изменение потенциала разомкнутой цепи при освещении у нее больше (239 против 191 мВ). Это говорит о более высоких фотоэлектрхимических свойствах пленок серии 2.

При потенциале 1 В vs. Ag/AgCl исследуемые материалы демонстрируют нетипичное фотоэлектрхимическое поведение, заключающееся в постепенном увеличении плотностей тока при длительном освещении светом фотоанода. Данная особенность обусловлена формированием $\text{Fe}(\text{IV})$ на поверхности фотоанода и повышенной эффективностью разделения заряда за счет градиентного распре-

ления вакансий кислорода в стенке полой микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Константы скорости реакции разложения водного раствора МС, использующиеся для оценки фотокаталитических свойств материала, составили 0.015 и 0.018 мин $^{-1}$ для пленок серий 1 и 2 соответственно.

Таким образом, формирование фотокатализаторов с пространственным разделением частиц различной дисперсности может повысить их эффективность вследствие роста коэффициента поглощения солнечного света в широком диапазоне длин волн и увеличения площади реакционной поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90166.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Torres J.A., Shviro M., Carmo M., He T., Ribeiro C. Photocatalytic Materials Applications for Sustainable Agriculture // Prog. Mater. Sci. 2022. V. 130. P. 100965. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100965>
2. Киселев В.М., Евстропьев С.К., Стародубцев А.М. Фотокаталитическая деградация и сорбция метиленового синего на поверхности оксидов металлов в водном растворе красителя // Опт. спектроскопия. 2017. Т. 123. № 5. С. 798–805. <https://doi.org/10.7868/S0030403417090173>
3. Михайлов Д.А., Лелет М.И., Фукина Д.Г., Лелет Ю.Н. Фотокаталитические свойства фосфатов $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 641–650. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22060069>
4. Cheng X.-M., Zhao J., Sun W.-Y. Facet-Engineering of Materials for Photocatalytic Application: Status and Future Prospects // EnergyChem. 2022. V. 4. № 5. P. 100084. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022.100084>
5. Беликов М.Л., Сафарян С.А. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного молибденом // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 742–749. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2207003X>
6. Bie Ch., Wang L., Yu J. Challenges for Photocatalytic Overall Water Splitting // Chem. 2022. V. 8. № 6. P. 1567–1574. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.04.013>
7. Wang Q., Tian S., Ning P. Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Ferrocene // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 2. P. 643–649. <https://doi.org/10.1021/ie403402q>
8. Ameta S.C., Ameta R. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. L.: Academic, 2018. 451 p.

9. *Gopinath M., Marimuthu R.* A Review on Solar Energy-based Indirect Water-Splitting Methods for Hydrogen Generation // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. № 89. P. 37742–37759.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.297>
10. *Coronado J.M., Fresno F., Hernández-Alonso M.D., Portela R.* Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. L.: Springer, 2013.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9>
11. *Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии М.: Химия, 1990. 176 с.
12. *Moridon S.N.F., Yunus K.A.R.M., Minggu L.J., Kasim M.B.* Photocatalytic Water Splitting Performance of TiO₂ Sensitized by Metal Chalcogenides: A Review // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 5. P. 5892–5907.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.199>
13. *Costa M.B., Araújo M.A., Lima Tinoco M.V., Brito J.F., Mascaro L.H.* Current Trending and Beyond for Solar-Driven Water Splitting Reaction on WO₃ Photoanodes // *J. Energy Chem.* 2022. V. 73. P. 88–113.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.003>
14. *Piccinin S.* The Band Structure and Optical Absorption of Hematite (α -Fe₂O₃): a First-Principles GW-BSE Study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 6. P. 2957–2967.
<https://doi.org/10.1039/C8CP07132B>
15. *Tamirat A.G., Rick J., Dubale A.A., Su W.-N., Hwang B.-J.* Using Hematite for Photoelectrochemical Water Splitting: A Review of Current Progress and Challenges // *Nanoscale Horiz.* 2016. V. 1. № 4. P. 243–267.
<https://doi.org/10.1039/C5NH00098J>
16. *Malviya K.D., Klotz D., Dotan H., Shlenkevich D., Tsyganok A., Mor H., Rothschild A.* Influence of Ti Doping Levels on the Photoelectrochemical Properties of Thin-Film Hematite (α -Fe₂O₃) Photoanodes // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 8. P. 4206–4213.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00442>
17. *Fernández-Clement R., Giménez S., García-Tecedor M.* The Role of Oxygen Vacancies in Water Splitting Photoanodes // *Sustain. Energy Fuels.* 2020. V. 4. № 12. P. 5916–5926.
<https://doi.org/10.1039/D0SE01305F>
18. *Wang Y., Zhang J., Balogun M.-S., Tong Y., Huang Y.* Oxygen Vacancy-Based Metal Oxides Photoanodes in Photoelectrochemical Water Splitting // *Mater. Today Sustain.* 2022. V. 18. P. 100118.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100118>
19. *Yang Q., Du J., Li J., Wu Y., Zhou Y., Yang Y., Yang D., He H.* Thermodynamic and Kinetic Influence of Oxygen Vacancies on the Solar Water Oxidation Reaction of α -Fe₂O₃ Photoanodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 12. P. 11625–11634.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b21622>
20. *Hu J., Zhao X., Chen W., Chen Z.* Enhanced Charge Transport and Increased Active Sites on α -Fe₂O₃ (110) Nanorod Surface Containing Oxygen Vacancies for Improved Solar Water Oxidation Performance // *ACS Omega.* 2018. V. 3. № 11. P. 14973–14980.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01195>
21. *Zhang Z., Karimata I., Nagashima H., Muto S., Ohara K., Sugimoto K., Tachikawa T.* Interfacial Oxygen Vacancies Yielding Long-Lived Holes in Hematite Mesocrystal-Based Photoanodes // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 4832.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12581-z>
22. *More P.D., Jadhav P.R., Ghanwat A.A., Dhole I.A., Navale Y.H., Patil V.B.* Spray Synthesized Hydrophobic α -Fe₂O₃ Thin Film Electrodes for Supercapacitor Application // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 23. P. 17839–17848.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7725-5>
23. *Liang T., Guo X., Yuan B., Kong S., Huang H., Fu D., Zhang F., Xu J., Li X.* Design of Functionalized α -Fe₂O₃ (III) Films with Long-Term Anti-Wetting Properties // *Ceram. Int.* 2020. V. 45. № 5. P. 6129–6135.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.077>
24. *Zhang Y., Su Y., Wang Y., He J., McPherson G.L., John V.T.* Rapid Fabrication of Hollow and Yolk-shell α -Fe₂O₃ Particles with Applications to Enhanced Photo-Fenton Reactions // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 62. P. 39049–39056.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06621J>
25. *Bokstein B.S., Esin V.A., Rodin A.O., Svetlov I.L.* Models for the Porosity Growth and Dissolution in Single-Crystal Nickel-Base Superalloys // *Defect Diffus. Forum.* 2010. V. 297–301. P. 187–192.
doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.297-301.187
26. *Lian J., Duan X., Ma J., Peng P., Kim T., Zheng W.* Hematite (α -Fe₂O₃) with Various Morphologies: Ionic Liquid-Assisted Synthesis, Formation Mechanism, and Properties // *ACS Nano.* 2009. V. 3. № 11. P. 3749–3761.
<https://doi.org/10.1021/nn900941e>
27. *Van der Wood F.* Mossbauer Effect in α -Fe₂O₃ // *Phys. Status Solidi.* 1966. V. 17. № 1. P. 417–432.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19660170147>
28. *Князев Ю.В., Чумаков А.И., Дубровский А.А., Семенов С.В., Якушкин С.С., Кириллов В.Л., Мартынов О.Н., Балаев Д.А.* Мессбауэровские исследования магнитного перехода в наночастицах α -Fe₂O₃ на синхротронном и радионуклидном источниках // *Письма в ЖЭТФ.* 2019. Т. 110. № 9. С. 514–619.
<https://doi.org/10.1134/S0370274X19210082>
29. *Копкова Е.К., Майоров Д.В., Кондратенко Т.В.* Получение и исследование структурно-поверхностных и сорбционных свойств слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия, модифицированных полиэтиленгликолем // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2022. Т. 21. № 6. С. 894–904.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3836>
30. *Mitra S., Das S., Mandal K., Chaudhuri S.* Synthesis of a α -Fe₂O₃ Nanocrystal in Its Different Morphological Attributes: Growth Mechanism, Optical and Magnetic Properties // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. № 27. P. 275608.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/27/275608>
31. *Freitas A.L.M., Muche D.N.F., Leite E.R., Souza F.L.* Interface Engineering of Nanoceramic Hematite Photoelectrode for Solar Energy Conversion // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. P. 6833–6846.
<https://doi.org/10.1111/jace.17390>
32. *Zhong D.K., Gamelin D.R.* Photoelectrochemical Water Oxidation by Cobalt Catalyst (“Co–Pi”)/ α -Fe₂O₃ Composite Photoanodes: Oxygen Evolution and Resolution of a Kinetic Bottleneck // *J. Am. Chem. Soc.*

2010. V. 132. № 12. P. 4202–4207.
<https://doi.org/10.1021/ja908730h>
33. *Walter M.G., Warren E.L., McKone J.R., Boettcher S.W., Mi Q., Santori E.A., Lewis N.S.* Solar Water Splitting Cells // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 11. P. 6446–6473.
<https://doi.org/10.1021/cr1002326>
34. *Krysa J., Zlamal M., Kment S., Brunclikova M., Hubicka Z.* TiO₂ and Fe₂O₃ Films for Photoelectrochemical Water Splitting // *Molecules.* 2015. V. 20. P. 1046–1058.
<https://doi.org/10.3390/molecules20011046>
35. *Xiao C., Zhou Z., Li L., Wu S., Li X.* Tin Oxygen-Vacancy Co-Doping into Hematite Photoanode for Improved Photoelectrochemical Performances // *Nanoscale Res. Lett.* 2020. V. 15. № 1. P. 54.
<https://doi.org/10.1186/s11671-020-3287-1>
36. *Kennedy J.H., Frese K.W.* Photooxidation of Water at α -Fe₂O₃ Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1978. V. 125. № 5. P. 709.
<https://doi.org/10.1149/1.2131532>
37. *Upul Wijayantha K.G., Saremi-Yarahmadi S., Peter L.M.* Kinetics of Oxygen Evolution at α -Fe₂O₃ Photoanodes: a Study by Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. № 12. P. 5264–5270.
<https://doi.org/10.1039/C0CP02408B>
38. *Peter L.M., Upul Wijayantha K.G., Tahir A.A.* Kinetics of Light-Driven Oxygen Evolution at α -Fe₂O₃ Electrodes // *Faraday Discuss.* 2012. V. 155. P. 309–322.
<https://doi.org/10.1039/C1FD00079A>
39. *Braun A., Sivula K., Bora D.K., Zhu J., Zhang L., Grätzel M., Guo J., Constable E.C.* Direct Observation of Two Electron Holes in a Hematite Photoanode During Photoelectrochemical Water Splitting // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 32. P. 16870–16875.
<https://doi.org/10.1021/jp304254k>
40. *Deng J., Lv X., Zhong J.* Photocharged Fe₂TiO₅/Fe₂O₃ Photoanode for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 51. P. 29268–29273.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08826>
41. *Vasiljevic Z.Z., Dojcinovic M.P., Vujanec J.D., Janakovic-Castvan I., Ognjanovic M., Tadic N.B., Stojadinovic S., Brankovic G.O., Nikolic M.V.* Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Natural Sunlight Using Iron Titanate Nanoparticles Prepared by a Modified Sol–Gel Method // *R. Soc. Open Sci.* 2020. V. 7. № 9. P. 200708.
<https://doi.org/10.1098/rsos.200708>
42. *Ma M., Yang Y., Chen Y., Ma Y., Lyu P., Cui A., Huang W., Zhang Z., Li Y., Si F.* Photocatalytic Degradation of MB Dye by the Magnetically Separable 3D Flower-Like Fe₃O₄/SiO₂/MnO₂/BiOBr-Bi Photocatalyst // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 861. P. 158256.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158256>
43. *Vu X.H., Phuoc L.H., Dien N.D., Pham T.T.H., Thanh L.D.* Photocatalytic Degradation of Methylene Blue (MB) over α -Fe₂O₃ Nanospindles Prepared by a Hydrothermal Route // *J. Electron. Mater.* 2019. V. 48. № 5. P. 2978–2985.
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07056-2>