

УДК 544.6:544.52

ФОТОЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ГЕМАТИТОВЫХ ПЛЕНКАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ TiO₂, Bi И Co¹

© 2022 г. В. А. Гринберг^а, *, В. В. Емец^а, Н. А. Майорова^а, А. А. Аверин^а,
М. В. Цодиков^б, Д. А. Маслов^б

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vitgreen@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.

После доработки 09.02.2022 г.

Принята к публикации 11.02.2022 г.

Изучено фотоэлектрокаталитическое окисление метанола на тонкопленочных нанокристаллических гематитовых электродах, изготовленных золь–гель-методом и промотированных TiO₂, Bi и Co. Показано, что модифицирование гематита приводит к его превращению в материал, демонстрирующий высокую активность в фотоэлектрохимическом процессе окисления метанола при освещении светом видимой области спектра. Согласно данным спектроскопии модуляционного фототока это связано с уменьшением скорости рекомбинации электронно-дырочных пар, генерируемых при освещении. Поэтому тонкопленочные фотоаноды на основе модифицированного гематита имеют хорошие перспективы для практического применения в фотоэлектрохимической деградации органических загрязнителей.

Ключевые слова: тонкопленочный гематитовый фотоанод, золь–гель-метод, фотоэлектрокаталитическое окисление метанола, спектроскопия модуляционного фототока

DOI: 10.31857/S0424857022080059

ВВЕДЕНИЕ

Гематит α -Fe₂O₃ представляет собой полупроводник, имеющий невысокую энергию запрещенной зоны (2.1–2.2 эВ) и поэтому способный фотовозбуждаться при освещении светом видимой области спектра [1, 2]. Этот материал характеризуется низкой стоимостью, нетоксичностью и хорошей химической стойкостью в большинстве водных растворов при pH > 3 [3, 4], вследствие чего он может найти применение для фотоэлектрокаталитического разложения органических загрязнителей [5, 6]. Как и оксид вольфрама, сам гематит недостаточно эффективен в фотокалалитических процессах вследствие высокой скорости рекомбинации фотоиндуцированных пар e^-/h^+ . Он также обладает невысокой проводимостью, что может быть недостатком с точки зрения его применения в качестве материала для фотоэлектродов. Однако эти недостатки можно устранить, допируя α -Fe₂O₃ подходящими металлами [6]. Как было показано Сузой и др. [7], высокотемпературный отжиг гематита в присутствии не-

которых промоторов (например, Ti, Sn) значительно повышает его фотоэлектрокаталитическую активность в реакции фотолиза воды (что, вероятно, связано с уменьшением электронно-дырочной рекомбинации). В качестве легирующих добавок для улучшения фотоэлектрохимических характеристик гематита были исследованы также Si, Mg, Sn, Zn, Pt, Al, Mo, Cr, Co, Au, Ag [8–14]. Авторы работ [13, 14] показали, что пленки α -Fe₂O₃ при их легировании кобальтом демонстрируют высокую эффективность преобразования энергии фотонов в ток в 0.1 М NaOH при потенциале 1.43 В (отн. ОВЭ). Для получения пленок гематита используются различные методики синтеза, среди которых магнетронное напыление, пиролиз с ультразвуковым распылением, золь–гель-метод, а также электрохимическое осаждение [15–17].

В работе [18] было показано, что легирование тонкой пленки гематита титаном способствует существенному росту квантовой эффективности процесса фотолиза воды в 1 М NaOH. По мнению авторов, титан, присутствующий в решетке гематита, может влиять на фотоэлектрохимическое окисление воды за счет увеличения проводимости тонкой пленки. Кроме того, легирование ге-

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

матитных пленок титаном увеличивает время жизни фотовозбужденных электронно-дырочных пар по сравнению с нелегированной пленкой гематита, что способствует увеличению производительности фотоэлектрохимической ячейки. Как показано в работе [19], большое влияние на фотоэлектрокаталитическую активность при разложении воды оказывает одновременное нанесение на гематитные пленки титанатных слоев и кобальта. Влияние концентрации и распределения кислорода на перенос дырок и фотоэлектрокаталитические свойства гематитных пленок в разложении воды рассмотрено в недавно опубликованной работе [20].

Анализ литературных данных показывает, что результаты, полученные различными авторами по фотоэлектрокаталитической активности модифицированного гематита в водных растворах, сильно разнятся. Эффективность фотоконверсии тонких пленок гематита все еще остается недостаточной вследствие короткой диффузионной длины носителей, низкого коэффициента поглощения и высокой скорости электронно-дырочной рекомбинации.

В настоящей работе мы исследовали фотоэлектрокаталитическую активность гематитных пленок, приготовленных золь-гель-методом и модифицированных TiO_2 , висмутом и кобальтом, в реакции деградации спиртов, в частности метанола, а также роль рекомбинационных процессов в гематитных пленках в зависимости от характера их модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Химически чистые (>99%) нитрат железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), тетра *n*-бутоксид титана ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), моноэтанолламин ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$), ацетил-ацетонат кобальта ($\text{Co}(\text{acac})_2$), нитрат висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), а также ледяная уксусная кислота были приобретены в Aldrich и использованы в процессе синтеза без дополнительной обработки. Для изготовления фотоанодов использовали стекла марки TCO 22-15 с электропроводящим покрытием из фтор-стабилизированного диоксида олова ($\text{F}:\text{SnO}_2$, FTO) производства Solaronix (удельное сопротивление $\approx 15 \text{ Ом см}^{-2}$).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГЕМАТИТНЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ГЕМАТИТНЫХ ПЛЕНОК

Приготовление фотоанодов из гематита

Фотоаноды из поликристаллического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были сформированы на стеклянной подложке с FTO-покрытием. Подложку предварительно очи-

щали выдержкой в сернокислном растворе бихромата калия в течение 1 ч, промывали дистиллированной водой и обрабатывали абсолютным ацетоном непосредственно перед нанесением $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Пленку гематита формировали путем нанесения коллоидного раствора, приготовленного из нитрата железа и моноэтанолламина (MEA), с последующей термообработкой. Для этого к одномолярному водному раствору $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ добавляли MEA в количестве, необходимом для соотношения $[\text{MEA}]/[\text{Fe}] = 2$ (моль/моль), интенсивно перемешивали в течение 1 ч, а затем выдерживали более 12 ч при комнатной температуре до момента перехода цвета раствора от прозрачного желтого в непрозрачный темно-красный. Полученный раствор по каплям наносили на подложку методом spin-coating при вращении со скоростью 2000 об/мин, после чего образец подвергали термообработке при 500°C в течение 10 мин. Процедуру нанесения раствора с последующей термообработкой повторяли до тех пор, пока не формировалось ровное плотное покрытие с массовой долей железа 0.1%.

Модифицирование пленок гематита

Для приготовления фотоанодов из модифицированного гематита вначале наносили гематитную пленку по вышеописанной методике, а затем на сформированное покрытие наносили тетрабутоксититан ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) в количестве 0.3 мл при вращении образца со скоростью 2000 об/мин. После высушивания образец прокаливали при 700°C в течение 15 мин (нагрев и охлаждение в печи, скорость нагрева 20 град/мин).

Приготовленные таким образом образцы гематита, модифицированного титаном, использовали затем для дальнейшего легирования кобальтом или висмутом. Для этого полученное покрытие $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ пропитывали либо 0.5 мМ раствором $\text{Co}(\text{Acac})_2$ в воде или толуоле, либо 0.5 мМ раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в смеси вода-ледяная уксусная кислота (1 : 1 по объему) в количестве 1 мл (в виде "большой капли"). После выдержки раствора на поверхности в течение 30 мин и последующей промывки дистиллированной водой образцы прокаливали в печи при 500°C в течение 3 ч.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГЕМАТИТНЫХ ПЛЕНОК

Исследование фазового состава и структуры пленочных покрытий

Рентгеновская дифрактометрия. Фазовый состав твердых железосодержащих остатков исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/Max-RC с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны CuK_α -излучения

0.1542 нм) в режиме непрерывного θ – 2θ сканирования в угловом диапазоне $2\theta = 10^\circ$ – 100° . Режим работы рентгеновского источника 50 кВ и 100 мА, скорость сканирования 1° /мин. Обработка экспериментальных дифрактограмм велась в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDDPDF-2. Усредненный размер кристаллитов идентифицированной фазы определяли по уширению наблюдаемых дифракционных максимумов по методу Уильямсона–Холла.

Спектральные характеристики. Спектральные характеристики полученных пленок изучали в диапазоне 300–1100 нм при комнатной температуре с использованием спектрометра Lambda35 “PerkinElmer”.

Рамановские спектры. Спектры зарегистрированы на спектрометре комбинационного рассеяния inVia “Renishaw”. Длина волны возбуждения – 633 нм, мощность – менее 0.2 мВт, объектив – $20\times$.

Фотоэлектроокисление. При проведении фотоэлектрохимических исследований использовали компьютеризированную установку, состоящую из фотоэлектрохимической трехэлектродной ячейки PECC-2 (Zahner Elektrik, Германия), симулятора солнечного спектра 96000 (Newport, США) мощностью 150 Вт с фильтром AM1.5G и потенциостата IPC-Pro MF (ИФХЭ РАН, Россия). Рабочий электрод в ячейке представлял собой фотоанод из гематита или из гематита, легированного титаном, титаном и висмутом или титаном и кобальтом, в виде пленочного покрытия с площадью поверхности 1 см^2 . Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с площадью поверхности $\approx 3 \text{ см}^2$. Серебряную проволоку использовали в качестве электрода сравнения, относительно которого приведены все потенциалы в данной работе. Потенциал относительно обратимого водородного электрода при рН 13 можно определить по формуле $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}} + 1.16$ [21]. Освещение осуществляли с обратной стороны фотоанода, а мощность освещения на различных расстояниях от источника света определяли с помощью прибора Nova (OPHIR-SPIRICON Inc., Израиль). Фотоэлектрохимическое окисление метанола на приготовленных фотоанодах проводили при освещении видимым светом 1 sun при мощности 100 мВт см^{-2} . Модуляционные спектры фототока IMPS снимали на компьютеризированной фотоэлектрохимической станции Zahner PP 211 CIMPS (Zahner-Elektrok GmbH & Co.KG, Kronach, Германия) в диапазоне частот от 0.02 до 10^5 Гц. Станция была оснащена источником монохроматического света TLS03 с набором светодиодов с длиной волны от 320 до 1020 нм и пакетом программного обеспечения CIMPS-QE/IPCE. Спектры IMPS записывали при освещении фотоанода монохрома-

тическим светом с длиной волны $\lambda = 428 \text{ нм}$ и фиксированной интенсивностью 12 мВт см^{-2} . Синусоидальное возмущение ($\sim 10\%$ от стационарного освещения) было наложено на постоянную базовую интенсивность света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма образца $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$. Как следует из рис. 1, на полученной дифрактограмме образца идентифицированы три кристаллических фазы: TiO_2 в структуре анатаза, оксида олова SnO_2 и частиц оксида железа в структуре гематита. Размер частиц оксида железа, рассчитанный по уширению рефлексов, составляет 22 нм, анатаза – 25 нм.

Характерный пик в области 143 см^{-1} на рамановском спектре (рис. 2) принадлежит диоксиду титана в форме анатаза, что согласуется с данными рентгеновской дифракции. Смещение линий образца $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ по сравнению с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно объяснить влиянием Co, который способен замещать железо в решетке оксида.

Спектры поглощения пленок: (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$; (2) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$; (3) $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ и (4) $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ приведены на рис. 3. Все образцы показывают примерно одинаковый край поглощения, лежащий около 2.2 эВ. Для исключения вклада, связанного с толщиной пленки, кривые, приведенные на рис. 3, были нормализованы по оси Y в интервале от 0 до 1. Энергия ширины запрещенной зоны полупроводника (E_g) при прямом переходе электронов из валентной зоны в зону проводимости была получена путем экстраполяции на ось X зависимости линейной части функции $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$ [22, 23] (рис. 4). Как видно из рис. 4, модификация Fe_2O_3 титаном, кобальтом и висмутом слабо влияет на энергию ширины запрещенной зоны, значения которой для всех исследованных образцов находятся в интервале 2.15–2.18 эВ. Тем не менее, некоторое увеличение энергии ширины запрещенной зоны при модификации Fe_2O_3 титаном, кобальтом и висмутом, по-видимому, способствует снижению рекомбинационных потерь.

Влияние содержания легирующего компонента на фотоэлектрокаталитическое окисление воды и метанола

На рис. 5а–5г приведены вольт-амперные характеристики фотоанодов с нанесенными пленками Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в темновых условиях и при облучении видимым светом мощностью 100 мВт см^{-2} в 0.1 М растворе КОН и в растворе 0.1 М КОН + 39.2 мМ MeOH. Как видно из рисунка, при

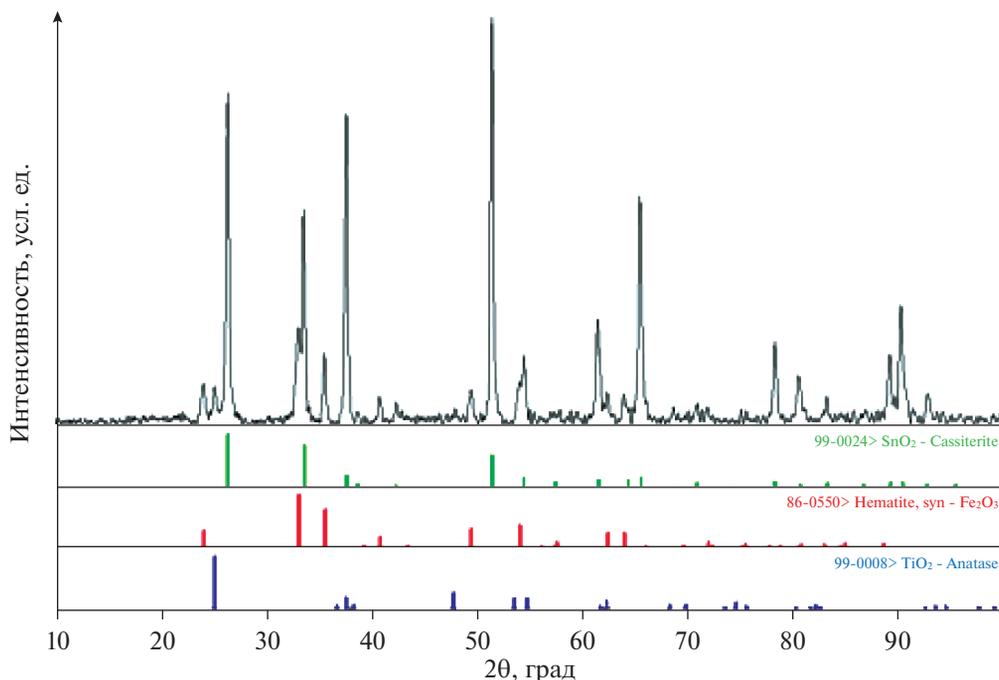


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$.

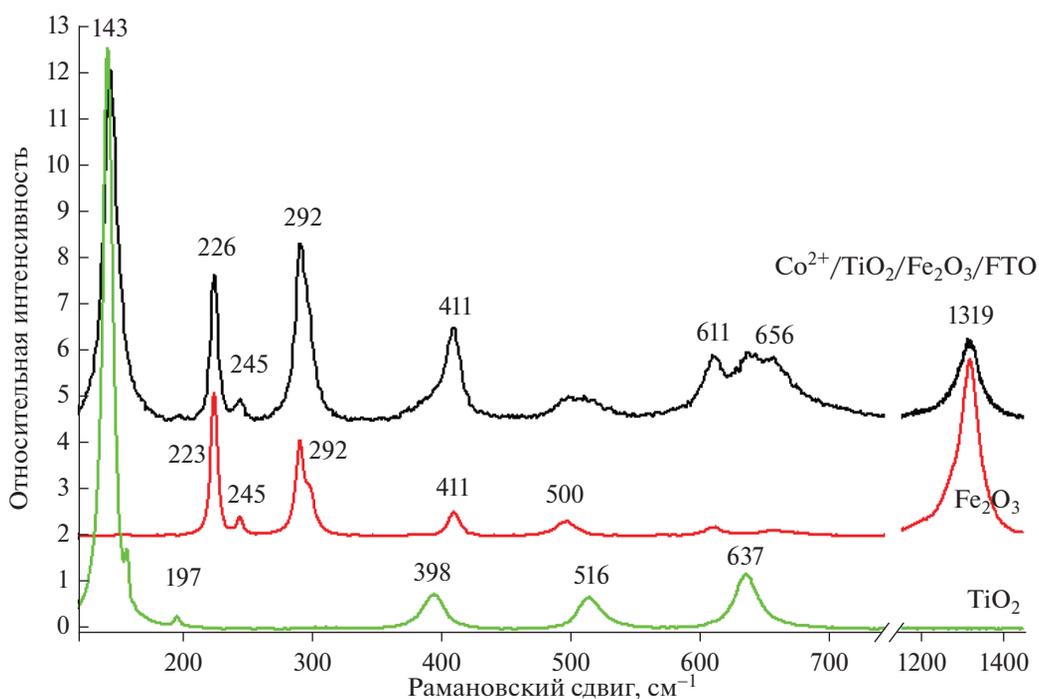


Рис. 2. Рамановский спектр образца пленки $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$. (Для сравнения приведены спектры для TiO_2 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

освещении фотоанодов наблюдается значительный фототок по сравнению с i, E -кривой, снятой в темновых условиях. Как следует из рис. 3, облучение исследованных фотоанодов имитатором солнечного света сопровождается абсорбцией

света в УФ и видимой части спектра в интервале длин волн 390–600 нм. Энергия кванта в этой области спектра больше ширины запрещенной зоны исследованных полупроводниковых материалов, что приводит к генерации пары элект-

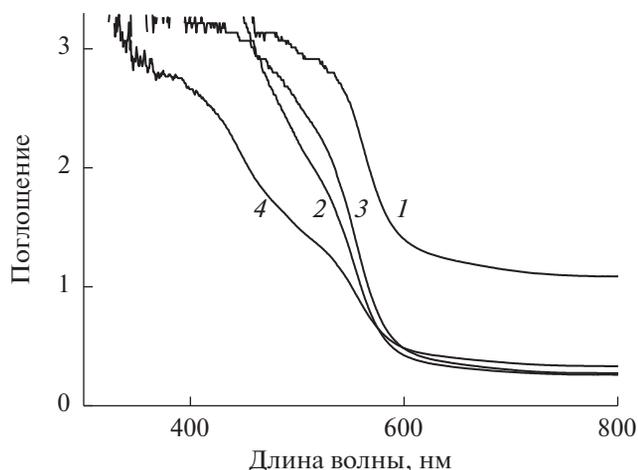


Рис. 3. Спектры поглощения пленочных фотоанодов: (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (2) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (3) $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (4) $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$.

трон/дырка ($e_{\text{cb}}/h_{\text{vb}}$) с переходом электронов в зону проводимости и появлением в валентной зоне положительно заряженных дырок. Дырки, генерируемые на поверхности как модифицированных, так и немодифицированных гематитовых пленок, являются сильными окислителями и при достаточно положительных потенциалах электрода способны инициировать фотоэлектрохимический процесс окисления воды и метанола [5, 6, 17, 18], что и вызывает появление фототока (рис. 5а–5г). Однако из-за относительно невысоких значений ширины запрещенной зоны только часть фотовозбужденных дырок переходит в раствор, остальная их часть рекомбинирует с электронами как в объеме полупроводника, так и на его поверхности. Фотовозбужденные дырки могут переходить на акцепторы в растворе как непосредственно из валентной зоны, так и через поверхностные состояния (ПС), локализованные на межфазной границе полупроводник/раствор, на которых протекает также рекомбинация фотовозбужденных дырок с электронами из зоны проводимости.

Абсорбция света пленками Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда в приповерхностном слое электрода и к снижению поверхностного потенциального барьера (изгиб зон). По мере смещения потенциала в положительную сторону изгиб зон вверх увеличивается, и электрическое поле более эффективно разделяет электроны и дырки [17, 18], а рекомбинационные потери в реакциях фотоэлектроокисления воды и метанола снижаются [5, 6, 17–20]. Это приводит к росту фототока по мере перехода от

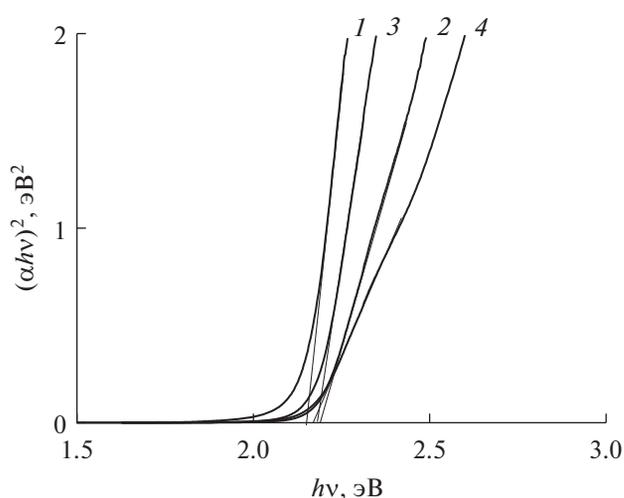


Рис. 4. Зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$ для пленочных фотоанодов: (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (2) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (3) $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (4) $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$.

отрицательных потенциалов к положительным (рис. 5а–5г).

Из сопоставления рис. 5а и 5б видно, что при модифицировании Fe_2O_3 титаном бестоковый потенциал электрода в 0.1 М водном растворе КОН сдвигается в отрицательную сторону, что указывает на дополнительное, по сравнению с Fe_2O_3 , накопление электронов в зоне проводимости и дырок – в валентной зоне. Сдвиг бестокового потенциала и связанное с ним увеличение изгиба зоны проводимости и валентной зоны при переходе от Fe_2O_3 к $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ повышает фотоэлектрокаталитическую активность фотоанода в реакции электрофотолиза воды (рис. 5б). Полученный результат согласуется с выводами работ [17, 18]. Кроме того, похожие явления мы наблюдали при модификации поверхности TiO_2 индием, висмутом и свинцом [21, 24–27]. Из сопоставления рис. 5б с рис. 5в и 5г видно, что дополнительная модификация пленки $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ кобальтом несколько увеличивает (рис. 5в), а модификация висмутом немного подавляет (рис. 5г) электрокаталитический эффект при электрофотолизе воды. Снижение электрокаталитического эффекта в реакции электрофотолиза воды на $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ -фотоаноде коррелирует с пониженной абсорбцией света для этого образца (см. рис. 3).

Добавка 39.2 мМ метанола в фоновый раствор приводит к дополнительному сдвигу бестокового потенциала в отрицательную сторону при облучении каждого из исследованных фотоанодов (рис. 5а–5г). Такое поведение фотоэлектродов может быть связано с тем, что, как будет показано ниже, в присутствии метанола снижается ско-

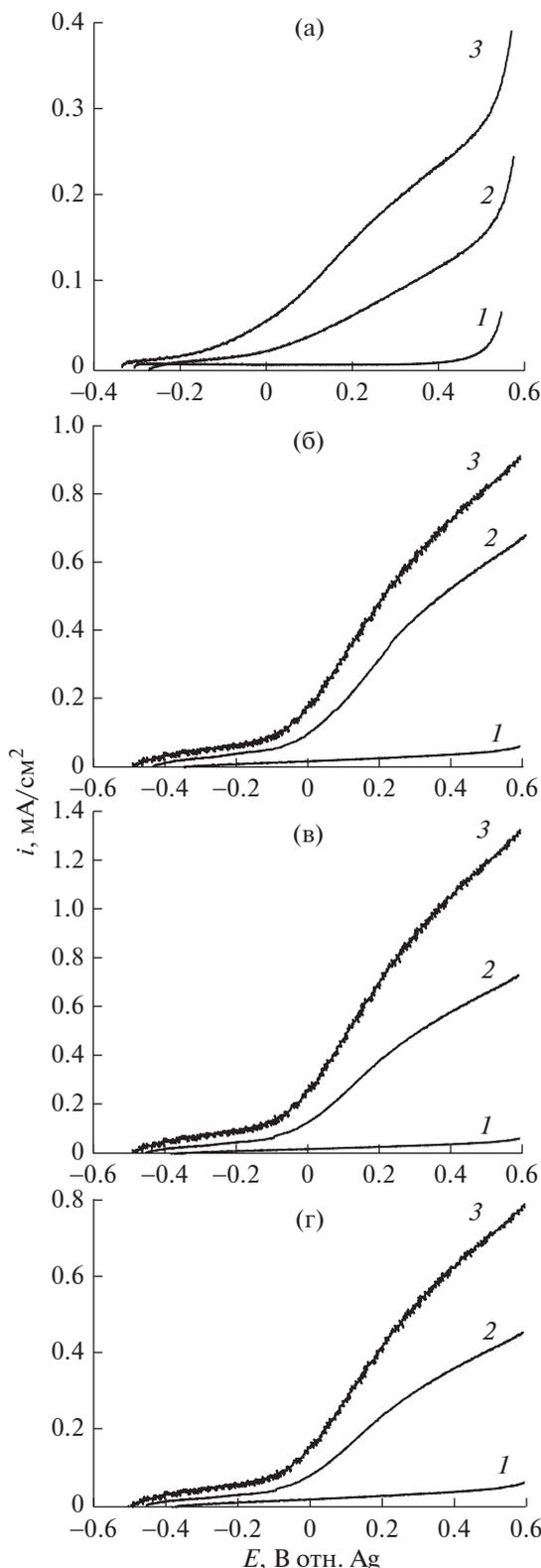


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики пленочных фотоанодов (а) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (б) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (в) $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ и (г) $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, полученные в темновых условиях (1) и при освещении фотоанодов видимым светом мощностью 100 мВт см^{-2} в водных растворах 0.1 М KOH (2) и $0.1 \text{ М KOH} + 39.2 \text{ мМ MeOH}$ (3).

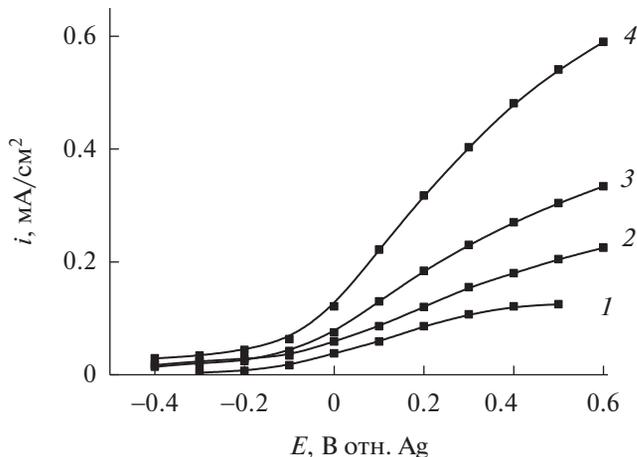


Рис. 6. Парциальные вольт-амперные характеристики пленочных фотоанодов (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (2) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$, (3) $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ и (4) $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ в реакции фотоэлектроокисления MeOH из водного раствора $0.1 \text{ М KOH} + 39.2 \text{ мМ MeOH}$ при освещении видимым светом мощностью 100 мВт см^{-2} .

рость рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда (e_{cb}/h_{vb}). При сдвиге потенциала в положительную сторону токи фотоэлектроокисления метанола на пленках Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (кривые 3 на рис. 5а–5г) значительно превышают фоновые фототоки, связанные с электрофотолизом воды. Аналогичные результаты были получены нами при исследовании фотоэлектроокисления метанола на диоксиде титана, модифицированном висмутом, свинцом и индием [21, 24–27].

На рис. 6 приведены парциальные вольт-амперные зависимости, для реакции фотоэлектроокисления метанола из водного раствора $0.1 \text{ М KOH} + 39.2 \text{ мМ MeOH}$ на исследованных образцах пленочных фотоанодов. Эти зависимости были определены вычитанием соответствующих вольт-амперных кривых, полученных в $0.1 \text{ М KOH} + 39.2 \text{ мМ MeOH}$ и в 0.1 М KOH (рис. 5а–5г). Приведенные на рис. 6 парциальные кривые связаны только с фотоэлектрокаталитическим окислением метанола. Из рисунка видно, что фотоэлектрокаталитическая активность модифицированных пленок зависит от природы модифицирующей добавки и возрастает в ряду: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Тот факт, что дополнительное легирование $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ кобальтом (рис. 5б и 5в) слабо влияет на фотолиз воды, но существенно ускоряет фотоокисление метанола, указывает на повышенную селективность $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ -фотоанода по отношению к реакции фотоэлектроокисления метанола.

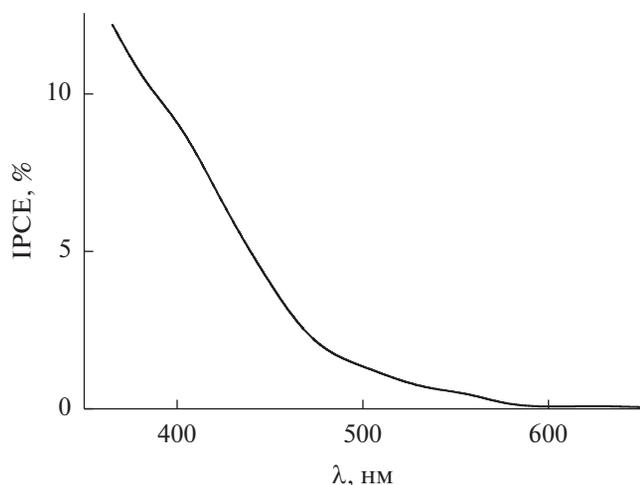


Рис. 7. Спектр IPCE для фотоанода $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ в водном растворе 0.1 М КОН + + 39.2 мМ МеОН.

Оценка рекомбинационных потерь при фотоэлектроокислении метанола

На рис. 7 приведена зависимость квантовой эффективности (IPCE) пленки $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в реакции окисления метанола и воды от длины волны монохроматического света. Из сопоставления рис. 7 и 3 видна хорошая корреляция спектра IPCE с соответствующим спектром поглощения для данного образца (рис. 3). Важным фактором,

понижающим значения IPCE, является рекомбинация фотоиндуцированных зарядов как в объеме, так и на поверхности (в том числе на ПС) полупроводника. Рекомбинационные потери при фотоэлектроокислении воды и метанола на исследованных пленочных фотоанодах оценивали с помощью метода модуляционной спектроскопии фототока (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS)) [28–31]. Для записи IMPS-зависимостей использовали монохроматическое излучение в видимой области с длиной волны 428 нм, обеспечивающее достаточно высокое значение IPCE.

На рис. 8 приведены IMPS-кривые для фотоанодов с пленками $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Регистрируемые IMPS-кривые, в целом, зависят от ряда факторов, в том числе от химической природы легирующих компонентов пленки, величины приложенного потенциала, состава электролита. На примере фотоанода $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ в 0.1 М КОН при потенциале 0 В (рис. 8, кривая 1) видно, что вследствие значительной поверхностной рекомбинации, фототок (точка пересечения кривой IMPS с осью X при низких частотах (НЧ)) составляет небольшую долю от тока генерации дырок (точка пересечения кривой IMPS с осью X при высоких частотах (ВЧ)). Ток генерации представляет собой выраженный в электрических единицах поток фотовозбужденных неосновных носителей заряда из объема полупроводника к его поверхности (т.е., ток при отсутствии поверх-

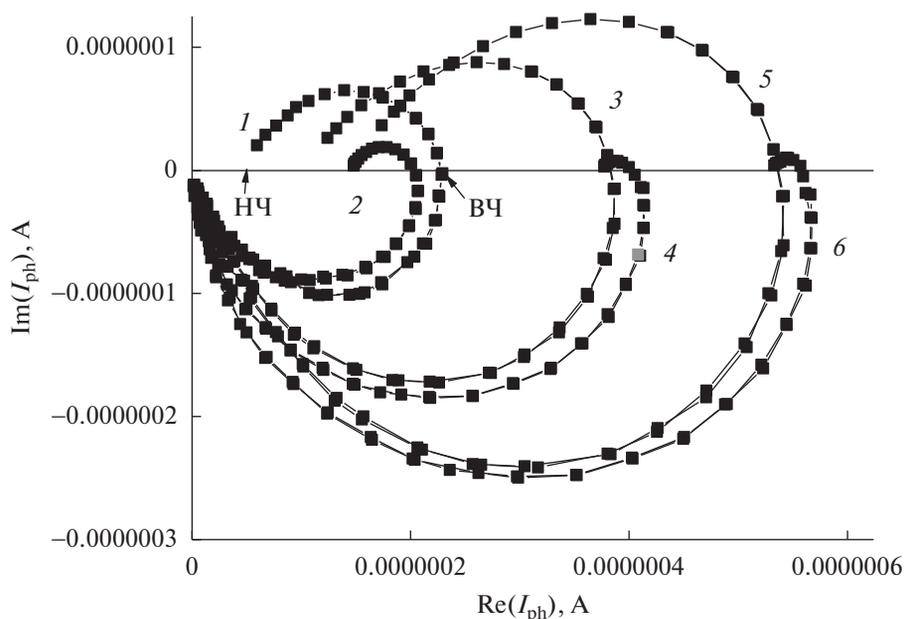


Рис. 8. IMPS-зависимости для пленочного фотоанода $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ при потенциале 0 В (1, 2) и 0.15 В (3, 4), а также для пленочного фотоанода $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ при потенциале 0.15 В (5, 6) в 0.1 М КОН (1, 3, 5) и в 0.1 М КОН + + 39.2 мМ МеОН (2, 4, 6). Освещение монохроматическим светом 428 нм. Мощность освещения 12 мВт см^{-2} .

ностной рекомбинации дырок). Введение в раствор 39.2 ммольа MeOH слабо влияет на ток генерации фотоиндуцированных носителей заряда в пленке $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ВЧ-предел IMPS на рис. 8, кривая 2), но значительно снижает рекомбинационные потери на поверхности фотоэлектрода из-за превалирующего участия фотоиндуцированных дырок в процессе фотоэлектрохимического окисления метанола. Это видно по сближению ВЧ- и НЧ-пределов IMPS (рис. 8, кривая 2). Сдвиг потенциала $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ фотоанода в положительную сторону до 0.15 В улучшает эффективность разделения фотоиндуцированных пар (e_{cb}/h_{vb}), что проявляется через увеличение тока генерации дырок (ВЧ-предел IMPS на рис. 8, кривая 3). Это приводит также к некоторому росту фототока в 0.1 М КОН (сдвиг НЧ-предела IMPS на рис. 8, при переходе от кривой 1 к кривой 3), хотя из-за значительных рекомбинационных потерь большая часть фотоиндуцированных зарядов, выходящих на поверхность пленки $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, по-прежнему теряется (рис. 8, кривая 3). Введение 39.2 ммольа MeOH значительно подавляет рекомбинационные процессы на поверхности пленки $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 8, кривая 4). В результате почти весь поток фотоиндуцированных дырок из объема к границе раздела полупроводник/раствор участвует в фотоокислении метанола, а фототок значительно увеличивается и приближается к току генерации (сближение ВЧ- и НЧ-пределов IMPS на рис. 8, кривая 4).

Модифицирование $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ кобальтом увеличивает ток генерации дырок, что видно по росту ВЧ-предела IMPS на рис. 8 при переходе от кривой 3 к кривой 5. В 0.1 М КОН это приводит к относительно небольшому увеличению фототока (НЧ-предел IMPS на рис. 8, кривая 5) из-за значительных рекомбинационных потерь. В растворе с добавкой 39.2 мМ MeOH практически весь поток фотогенерированных дырок к поверхности фотоанода используется для окисления метанола (сближение ВЧ- и НЧ-пределов IMPS на рис. 8, кривая 6), что сопровождается существенным ростом фототока. Из полученных данных следует, что молекулы метанола в 0.1 М растворе КОН являются значительно более эффективными акцепторами фотоиндуцированных дырок на поверхности пленки $\text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, чем молекулы воды. В целом, результаты, полученные методом IMPS, хорошо согласуются с данными, иллюстрируемыми рис. 5 и 6, и объясняют их.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что фотокаталитические свойства тонкопленочного гематитового фотоэлектрода, полученного золь–гель-методом, в ре-

акции деградации метанола из водного раствора улучшаются при модифицировании его поверхности титаном, кобальтом и висмутом, при этом фотоэлектрокаталитическая активность возрастает в ряду: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Bi}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Co}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Такое модифицирование поверхности гематита повышает эффективность переноса заряда через границу раздела фотоанод/раствор метанола при облучении имитатором солнечного света как за счет увеличения тока генерации носителей заряда, так и за счет снижения рекомбинационных потерь, поскольку молекулы метанола в 0.1 М растворе КОН, являясь более эффективными акцепторами фотоиндуцированных дырок по сравнению с молекулами воды, подавляют рекомбинационные процессы на поверхности модифицированных фотоанодов. Показано, также, что модифицирование Fe_2O_3 одновременно титаном и кобальтом обеспечивает повышенную селективность фотоанода по отношению к реакции фотоэлектроокисления метанола из водного раствора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 14.1. “Углеродная энергетика: химические аспекты” и частично в рамках госзаданий ИФХЭ РАН (Тема 47.23) и ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bessegato, G.G., Guaraldo, T.T., and Zanoni, M.V.B., Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructure electrodes. Chapter 10. In: *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*; Aliokhazraei, M., Ed.; IntechOpen: London, UK, 2014, p. 271. <https://doi.org/10.5772/58333>
2. Peleyeju, M.G. and Arotiba, O.A., Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2018, vol. 4, p. 1389. <https://doi.org/10.1039/C8EW00276B>
3. Mishra, M. and Chun, D., $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a photocatalytic material: A review, *Appl. Catal., A.*, 2015, vol. 498, p. 126. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>
4. Zhang, M., Pu, W., and Pan, S., Photoelectrocatalytic activity of liquid phase deposited $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films under visible light illumination, *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 648, p. 719. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.026>

5. Mesa, C.A., Kafizas, A., Francas, L. Pendlebury, S.R., Pastor, E.Ma.Y, Formal, F.L., Mayer, M.T., Grätzel M., and Durrant, J.R., Kinetics of Photoelectrochemical Oxidation of Methanol on Hematite Photoanodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, p. 11537. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05184>
6. Iervolino, G., Tantis, I., Sygellou, L., Vaiano, V., Sannino, D., and Lianos, P., Photocurrent increase by metal modification of Fe₂O₃ photoanodes and its effect on photoelectrocatalytic hydrogen production by degradation of organic substances, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 400, p. 176. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.173>
7. Souza, F.L. and Leite, E.R., *Latest Advances on the Columnar Nanostructure for Solar Water Splitting, Nanoenergy*, Springer Internat. Publ. AG, 2018, p. 141. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62800-4_4
8. Cesar, I., Kay, A., Gonzalez Martinez, J.A., and Grätzel, M., Translucent thin film Fe₂O₃ photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, p. 4582. <https://doi.org/10.1021/ja060292p>
9. Hahn, N.T. and Mullins, C.B., Photoelectrochemical performance of nanostructured Ti- and Sn-doped α -Fe₂O₃ photoanodes, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 6474. <https://doi.org/10.1021/cm1026078>
10. Ingler, W.B., Jr. and Khan, S.U.M., Photoresponse of spray pyrolytically synthesized magnesium-doped iron(III) oxide (α -Fe₂O₃) thin films under solar simulated light illumination, *Thin Solid Films*, 2004, vol. 461, p. 301. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.01.094>
11. Kleiman-Shwarscstein, A., Hu, Y.-S., Forman, A.J., Stucky, G.D., and McFarland, E.W., Electrodeposition of α -Fe₂O₃ doped with Mo or Cr as photoanodes for photocatalytic water splitting, *J. Phys. Chem., C*, 2008, vol. 112, p. 15900. <https://doi.org/10.1021/jp803775j>
12. Watanabe, A. and Kozuka, H., Photoanodic properties of sol-gel-derived α -Fe₂O₃ thin films containing dispersed gold and silver particles, *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, p. 12713. <https://doi.org/10.1021/jp0303568>
13. Schrebler, R.S., Ballesteros, L., Burgos, A. Muñoz, E.C., Grez, P., Leinen, D., Martín, F., Ramos-Barrado, J.R., and Dalchiele, E.A., Electrodeposited Nanostructured α -Fe₂O₃ Photoanodes for Solar Water Splitting: Effect of Surface Co-Modification on Photoelectrochemical Performance, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, (8), p. D500. <https://doi.org/10.1149/1.3599059>
14. Hamd, W., Cobo, S., Fize, J., Baldinozzi, G., Schwartz, W., Reymermier, M., Pereira, A., Fontecave, M., Artero, V., Laberty-Robert, Ch., and Sanchez, C., Mesoporous α -Fe₂O₃ thin films synthesized via the sol-gel process for light-driven water oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2cp42535a>
15. Baratto, C., Lottici, P.P., Bersani, D., Antonioli, G., Gnappi, G., and Montenero, A., Sol-gel preparation of α -Fe₂O₃ thin films: structural characterization by XAFS and Raman, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1998, vol. 13, p. 667. <https://doi.org/10.1023/A:1008694519106>
16. Duret, A. and Gratzel, M., Visible light-induced water oxidation on mesoscopic α -Fe₂O₃ films made by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, p. 17184. <https://doi.org/10.1021/jp044127c>
17. Uribe, J., Osorio, J., Barrero, C., Girata, D., Morales, A., Devia, A., Gómez, M.E., Ramirez, J.G., and Gancedo, J.R., Hematite thin films: growth and characterization, *Hyperfine Interact.*, 2006, vol. 169, p. 1355. <https://doi.org/10.1007/s10751-006-9450-y>
18. Lian, X., Yang, X., Liu, S., Xu, Y., Jiang, Ch., Chen, J., and Wang, R., Enhanced photoelectrochemical performance of Ti-doped hematite thin films prepared by the sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 258, p. 2307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.001>
19. Chen, S., Zeng, Q., Bai, J., Li, J., Li, L., Xia, L., and Zhou, B., Preparation of hematite with an ultrathin iron titanate layer via an in situ reaction and its stable, long-lived, and excellent photoelectrochemical performance, *Appl. Catal. B*, 2017, vol. 218, p. 690. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.012>
20. Zhou, M., Chen, S., Bai, J., Wang, J., Zhang, Y., Zhou, T., Li, J., Shangguan, W., and Zhou, B., Effect of oxygen concentration and distribution on holes transfer and photoelectrocatalytic properties in hematite, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021, vol. 46, p. 7309. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.245>
21. Maslov, D.A., Tsodikov, M.V., Nikolaev, S.A., Kriventsov, V.V., Grinberg, V.A., Emets, V.V., and Mayorova, N.A., Structural features and photoelectrocatalytic properties of bismuth-doped titanium oxides, *Mater. Chem. Phys.*, 2021, vol. 259, p. 123936. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123936>
22. Tauc, J. and Mentel, A., State in the gap, *J. Non-Cryst. Solids*, 1972, vol. 8, p. 569. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9)
23. Chakrabarti, M., Dutta, S., Chattopadhyay, S., Sarkar, A., Sanyal, D., and Chakrabarti, A., Grain size dependence of optical properties and positron annihilation parameters in Bi₂O₃ powder, *J. Nanotech*, 2004, vol. 15, p. 1792. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/12/017>
24. Гринберг, В.А., Емец, В.В., Майорова, Н.А., Маслов, Д.А., Аверин, А.А., Поляков, С.П., Левин, И.С., Цодиков, М.В. Фотоэлектrocatalитическое окисление муравьиной кислоты в видимой области спектра на пленках нанокристаллического диоксида титана, легированного висмутом. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. С. 359. [Grinberg, V.A., Emets, V.V., Maiorova, N.A., Maslov, D.A., Averin, A.A., Polyakov, Levin, I.S., and Tsodikov, M.V., Photoelectrocatalytic oxidation of formic acid in the visible spectral region on films of nanocrystalline titanium oxide doped by bismuth., *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, vol. 55, no. 4, p. 637.] <https://doi.org/10.1134/S2070205119040051> <https://doi.org/10.1134/S0044185619040053>
25. Гринберг, В.А., Емец, В.В., Майорова, Н.А., Маслов, Д.А., Аверин, А.А., Поляков, С.Н., Молчанов, С.П., Левин, И.С., Цодиков, М.В. Фотоэлек-

- трохимическая активность в видимой области спектра наноразмерных пленок диоксида титана, легированного висмутом и свинцом. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. С. 48. [Grinberg, V.A., Emets, V.V., Maiorova, N.A., Maslov, D.A., Averin, A.A., Polyakov, S.N., Molchanov, S.P., Levin, I.S., and Tsodikov, M.V., Photoelectrochemical activity of nanosized titania, doped with bismuth and lead, in visible light region, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, vol. 55, no. 1, p. 55.] <https://doi.org/10.1134/S207020511901012X> <https://doi.org/10.1134/S0044185619010121>
26. Grinberg, V.A., Emets, V.V., Maslov, D.A., Tsodikov, M.V., Mayorova, N.A., Averin, A.A., Fedotov, A.S., Marinova, M., and Simon, P., Photoelectrocatalytic activity of In(III)-modified TiO₂ photoanodes in the visible spectrum region, *New J. Chem.*, 2020, vol. 44, p. 16200. <https://doi.org/10.1039/D0NJ03162C>
27. Гринберг, В.А., Емец, В.В., Цодиков, М.В., Майорова, Н.А., Маслов, Д.А. Фотоэлектрокаталитическая деградация органических соединений на полупроводниковых наноразмерных материалах. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021. Т. 57. С. 381. [Grinberg, V.A., Emets, V.V., Tsodikov, M.V., Mayorova, N.A., and Maslov, D.A., Photoelectrocatalytic Degradation of Organic Compounds on Nanoscale Semiconductor Materials, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2021, vol. 57, no. 4, p. 699.] <https://doi.org/10.1134/S2070205121040109> <https://doi.org/10.31857/S0044185621040100>
28. Peter, L.M., Ponomarev, E.A., and Fermin, D.J., Intensity-modulated photocurrent spectroscopy: reconciliation of phenomenological analysis with multistep electron transfer mechanisms, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 427, p. 79. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)05033-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)05033-4)
29. Peter, L.M., Wijayantha, K.G.U., and Tahir, A.A., Kinetics of light-driven oxygen evolution at α -Fe₂O₃ electrodes, *Faraday Discuss.*, 2012, vol. 155, p. 309. <https://doi.org/10.1039/C1FD00079A>
30. Thorne, E.J., Jang, J.W., Liu, E.Y., and Wang, D., Understanding the Role of Co-Catalysts on Silicon Photocathodes Using Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy, *J. Chem. Sci.*, 2016, vol. 7, p. 3347. <https://doi.org/10.1039/C7CP06533G>
31. Klotz, D., Ellis, D.S., Dotana, H., and Rothschild, A., Empirical in operando Analysis of the Charge Carrier Dynamics in Hematite Photoanodes by PEIS, IMPS and IMVS, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, p. 23438. <https://doi.org/10.1039/C6CP04683E>