

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 544.6:544.52

М. Е. КОЗЫРЕВИЧ¹, Н. В. МАЛАЩЕНОК¹, Е. А. СТРЕЛЬЦОВ¹,
А. В. МАЗАНИК¹, А. И. КУЛАК²ВЛИЯНИЕ РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОЛИТА
НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОИОДИДА ВИСМУТА¹Белорусский государственный университет,²Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 10.02.2015)

Оксиоидид висмута BiOI является полупроводниковым соединением со слоистой структурой, включающей слои $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ и двойные слои Γ^- -анионов [1]. Это соединение обладает высокой фотокаталитической активностью в реакциях окисления органических веществ [2, 3]. Кроме того, электроды на основе BiOI характеризуются выраженной фотоэлектрохимической (ФЭХ) активностью [4] и поглощают значительную часть солнечного спектра (ширина запрещенной зоны $E_g = 1,90$ эВ [4]), что обуславливает перспективность их использования в ФЭХ преобразователях солнечной энергии [5, 6]. Ширина запрещенной зоны наноразмерных частиц BiOI может возрастать до 2,96 эВ [7] вследствие эффектов размерного квантования.

В первых работах, посвященных изучению фотоэлектрохимии оксогалогенидов висмута (BiOCl , BiOBr и BiOI), было показано, что BiOI проявляет свойства полупроводника p -типа проводимости и способен генерировать катодный фототок в иодидном электролите, насыщенном кислородом [4]. Однако при переходе от катодной к анодной поляризации происходила смена направления фототока с катодного на анодный, нетипичная для полупроводников p -типа. Причина инверсии знака фототока не выяснялась ввиду того, что анодный фототок протекал на фоне значительно превосходящего темного тока окисления иодид-ионов.

Подобный эффект изменения направления фототока отмечался и на оксиоидиде висмута n -типа, полученном гидролизом BiI_3 при повышенных температуре и давлении (500 К, 25 бар) [8]. В растворе 0,1 моль/л KNO_3 + 0,01 моль/л KI на n - BiOI электроде протекал анодный фототок, переходящий в катодный фототок небольшой величины при насыщении раствора кислородом. Предполагалось, что существенную роль в процессах переноса фотогенерированных зарядов в данной системе играют поверхностные электронные состояния на границе полупроводник/электролит [8], однако причины изменения направления фототока оставались не выясненными.

Следует отметить, что эффект инверсии знака фототока в ФЭХ системах наблюдался и на других полупроводниках (TiO_2 [9, 10], CdS [11]) и полупроводниковых гетероструктурах: $\text{BiVO}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$, BiVO_4/CuO , $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, TiO_2/CuO [12]. Изучение этого эффекта представляет интерес для создания нового типа электронных логических нанопереклюателей, представляющих альтернативу классическим электронным устройствам на основе монокристаллического кремния.

Основная цель данной работы – изучение эффекта инверсии направления фототока на p - BiOI электродах в ФЭХ системе, содержащей редокс-активную пару (I_3^-/I^- либо $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), и выявление факторов, влияющих на потенциал смены знака фототока.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Электродные по-

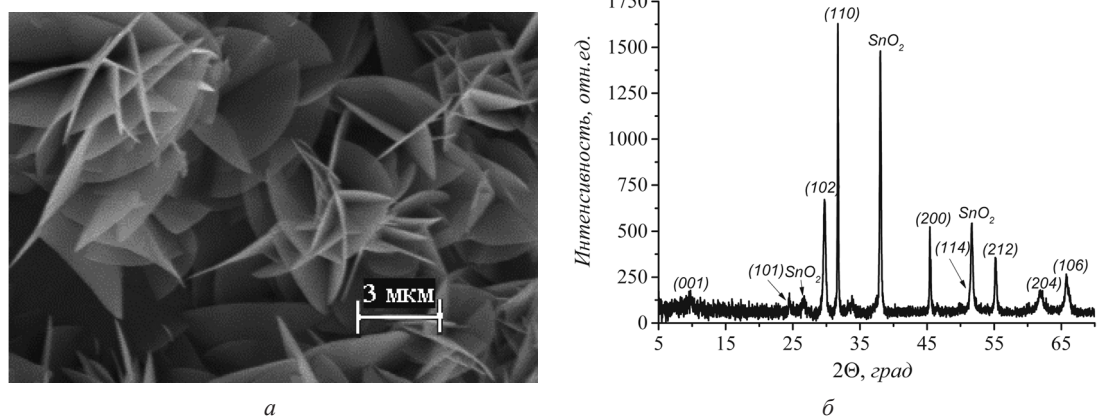


Рис. 1. ЭМ-изображение поверхности (а) и рентгенодифрактограмма (б) электрохимически осажденного оксидида висмута

тенциалы приведены относительно данного электрода сравнения. Поляризационные кривые фототока получали при освещении BiOI электродов синим светодиодом ($\lambda = 465$ нм).

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения (Ni-фильтр) со скоростью развертки 0,5 град/мин. Для сканирующей электронной микроскопии (ЭМ) использовали микроскоп LEO 1455 VP.

Электрохимическое осаждение BiOI на поверхность проводящего ИТО стекла проводили в потенциостатическом режиме при потенциале $E = -0,1$ В из водного раствора $\text{K}[\text{BiI}_4]$ (40 ммоль/л) с добавкой бензохинона (50 ммоль/л) при pH 2,6 (5 мин). Согласно данным электронной микроскопии, в этих условиях средняя толщина слоя BiOI составляет 600 ± 50 нм. Образование BiOI происходит вследствие повышения pH в приэлектродной зоне (преимущественно в результате восстановления бензохинона) с последующим гидролизом иодидного комплекса [13].

Как видно из ЭМ-изображения (рис. 1, а), электрохимически осажденный слой BiOI сформирован протяженными пластинками (единицы мкм) с толщиной 40–60 нм, причем между ними имеется значительное свободное пространство. Эта важная особенность структуры осадка обеспечивает проницаемость его для электролита и свидетельствует о том, что в электрохимической системе поверхность практически любой пластины BiOI имеет непосредственный контакт с электролитом.

Данные рентгенодифракции (рис. 1, б) подтверждают наличие однофазного поликристаллического оксидида висмута со слоистой тетрагональной структурой, типичной для данного соединения [14] с преобладанием ориентаций в (102) и (110). Также на рентгенограмме присутствуют рефлексы от оксида олова, входящего в состав проводящей подложки [15].

При действии квантов света с длиной волны 360–600 нм на поверхность BiOI электрода в растворе индифферентного электролита ($0,5$ моль/дм³ K_2SO_4) на фоне темного тока появляется фототок как анодный, так и катодный, причем его направление совпадает с направлением темного тока. Характерно, что в области катодных поляризаций величина фототока заметно (в 25–32 раза) выше, чем темного, в то время как при анодной поляризации разница между фототоком и темновым током выражена не столь сильно (в 1,6–1,9 раза). Вероятная причина этого различия состоит в том, что протекание катодного фототока определяется преимущественно процессом восстановления растворенного кислорода, а анодного фототока – окислением самого электродного материала – оксогалогенида висмута.

Введение окислительно-восстановительных систем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и I_3^-/I^- в раствор приводит к существенному увеличению фототока (рис. 2, а, б). При этом величина катодного фототока растет с увеличением концентрации окисленной формы ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и I_2), в то время как величина анодного фототока увеличивается с повышением концентрации восстановленной формы ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и I^-).

Следует отметить, что потенциал смены знака фототока (E_{on}) совпадает с равновесным потенциалом соответствующей редокс-системы. При увеличении концентрации как окисленной,

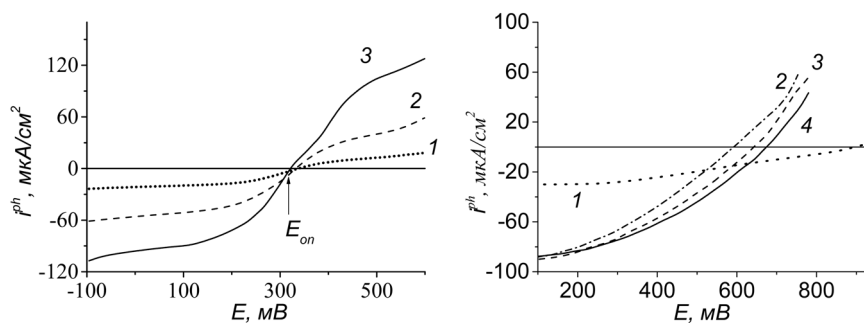


Рис. 2. Поляризационные кривые фототока для BiOI электродов в водном 0,5 моль/дм³ растворе K₂SO₄ с добавлением редокс-пар [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ (а) и I₃⁻/I⁻ (б). Концентрация [Fe(CN)₆]³⁻ и [Fe(CN)₆]⁴⁻, ммоль/дм³: 1 (1), 10 (2), 100 (3); концентрация KI, ммоль/дм³: 0 (1), 30 (2), 50 (3), 75 (4); I₂, ммоль/дм³: 1 (1), 10 (2–4). Интенсивность освещения, мВт/см²: 17 (а), 1 (б)

так и восстановленной компоненты редокс-системы, значение E_{on} остается неизменным (рис. 2, а). При этом абсолютные значения фототока с ростом концентрации компонентов редокс-системы увеличиваются и, кроме того, они возрастают при перемешивании раствора. Это обстоятельство в сочетании с наличием предельных токов на поляризационных кривых (рис. 2, а) свидетельствует о переходе электродного процесса в диффузионно-лимитированный режим как при анодной, так и при катодной поляризации.

Как видно из поляризационных кривых, полученных в растворе I₃⁻/I⁻, увеличение концентрации иодид-анионов (при постоянной концентрации I₂) приводит к уменьшению величины E_{on} (рис. 2, б). В растворе, содержащем только окислитель (I₂), величина E_{on} резко смещается в область более положительных потенциалов ($E_{on} \sim 0,9$ В) и анодный фототок практически не регистрируется.

Протекание фотоиндуцированных электродных процессов на BiOI-электроде в растворах редокс-пар характеризуется достаточно большими значениями квантового выхода, достигающими 30% (при потенциале 250 мВ). Такие высокие значения квантового выхода фототока свидетельствуют об эффективном пространственном разделении фотозарядов в кристаллах BiOI и столь же эффективном последующем вовлечении неравновесных носителей зарядов в поверхностные электродные реакции.

Поскольку ширина запрещенной зоны BiOI (непрямые оптические переходы) составляет около 1,9 эВ [4], красная граница фототока как для фотовосстановительных, так и для фотоокислительных процессов лежит около 650 нм. Характерно, что в окрестностях E_{on} потенциала (± 100 мВ) направление протекания фототока определяется не только потенциалом электрода, но и длиной волны падающего света. Так, в электролите, содержащем 0,5 моль/л K₂SO₄ + 0,05 моль/л KI + 0,01 моль/л I₂, при электродном потенциале +660 мВ при действии света в интервале длин волн 383–620 нм протекает катодный фототок, а при меньших длинах волн – анодный. При потенциале +700 мВ во всем диапазоне длин волн, способных вызвать генерацию фототока, протекает исключительно анодный фототок.

Механизм ФЭХ процессов, наблюдаемых на BiOI электродах, заключается в том, что фотоэлектроны и фотодырки, генерируемые поглощенными квантами света, участвуют в редокс-реакциях: фотодырки валентной зоны захватываются частицами восстановителя (I⁻ либо Fe(CN)₆]⁴⁻) и генерируется анодный фоток, а фотоэлектроны зоны проводимости захватываются электроноакцепторными частицами (I₂ либо Fe(CN)₆]³⁻) и генерируется катодный фототок. Возможность захвата частицами электролита как фотоэлектронов, так и фотодырок связана с особенностями микроструктуры электроосажденных слоев BiOI. Как известно, в случае массивных полупроводников электрическое поле области пространственного заряда (ОПЗ) разделяет фотогенерированные заряды, препятствуя их рекомбинации и определяя направление их транспорта либо в электролит, либо в проводящую подложку. Однако в нашем случае толщина пластинок BiOI достаточно мала (десятки нм) по сравнению с типичными значениями дебаевской длины экранирования в полупроводниках. Поэтому ОПЗ на границе с электролитом является невыраженной

(изменение электростатического потенциала в ней невелико) и не оказывает определяющего влияния на протекание фототока. По этой причине в наноразмерных ФЭХ системах механизм генерации фототока (и соответственно рекомбинационные потери) несколько иной [16]. Здесь на первый план выступает пространственное разделение фотозарядов на поверхности наночастиц путем перехода фотоэлектронов либо фотодырок в электролит. Наблюдаемые высокие значения квантового выхода фототока на **BiOI-электродах, по-видимому, связаны со слоистым строением** полупроводника. Поскольку тонкие пластинчатые кристаллиты BiOI обладают размерами, сопоставимыми со средней толщиной осажденного слоя BiOI, фотогенерированным зарядам на своем пути не требуется преодолевать межкристаллитные гетерограницы, на которых вероятен процесс рекомбинации. Выраженная зависимость фототока от концентрации окислительного и восстановительного компонентов редокс-системы в растворе, а также от перемешивания свидетельствует о «быстрой» кинетике захвата неравновесных носителей зарядов компонентами редокс-системы и, как следствие, диффузионно-лимитированном характере протекания фототока. В данных условиях, как следует из результатов настоящего исследования, величина E_{on} потенциала определяется значением равновесного потенциала окислительно-восстановительной системы $E_{Ox/Red}$. В условиях электрохимической катодной поляризации BiOI-электрода уровень дна зоны проводимости полупроводника принимает более отрицательное значение, чем $E_{Ox/Red}$. Это делает термодинамически невозможным перенос фотоэлектронов во внешнюю цепь, и они захватываются электроноакцепторными частицами в электролите. При анодной поляризации при $E > E_{Ox/Red}$ фотоэлектроны под действием поля переносятся в проводящую подложку, в результате чего анодный фототок становится доминирующим. При условии $E = E_{on} = E_{Ox/Red}$ фототок не регистрируется, так как происходит рекомбинация фотодырок и фотоэлектронов за счет протекания обратимых реакций окисления и восстановления, в результате которых концентрация компонентов в редокс-системе остается неизменной. Данный процесс в условиях равенства катодного и анодного фототока можно рассматривать как рекомбинацию фотогенерированных зарядов с участием компонентов редокс-системы.

Таким образом, из полученных результатов следует, что инверсия направления протекания фототока на BiOI электродах определяется как термодинамическими условиями – изменением положения зоны проводимости BiOI и равновесного потенциала $E_{Ox/Red}$, так и кинетическим фактором – скоростью захвата фотогенерированных носителей тока адсорбированными частицами окислителя или восстановителя. Высокая скорость фотоэлектрохимических реакций обуславливает диффузионно-лимитированное протекание результирующего фототока, величина которого в значительной степени является функцией поверхностных концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-системы. Благодаря специфической структуре BiOI покрытия, состоящего из весьма тонких пластинчатых кристаллитов, обеспечивается контакт их поверхности с реакционной средой (электролитом, содержащим редокс-пару) и высокая эффективность ФЭХ процессов.

Работа выполнена в рамках проекта X13K-023, финансируемого Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований.

Литература

1. Xiao X., Zhang W. D. // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 5866–5870.
2. Cheng H., Huang B., Dai Y. // Nanoscale. 2014. Vol. 6. P. 2009–2026.
3. Liu H., Cao W. R., Su Y., Chen Z., Wang Y. // J. Coll. Interface Science. 2013. Vol. 398. P. 161–167.
4. Poznyak S. K., Kulak A. I. // Electrochim. Acta. 1990. Vol. 35. P. 1941–1947.
5. Zhao K., Zhang Xi, Zhang L. // Electrochem. Commun. 2009. Vol. 11. P. 612–615.
6. Wang K., Jia F., Zhang L. // Mater. Letters. 2013. Vol. 92. P. 354–357.
7. Henle J., Simon P., Frenzel A., Scholz S., Kaskel S. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 366–373.
8. Kwolok P., Szacilowski K. // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 104. P. 448–453.
9. Sprünken H. R., Schumacher R., Schindler R. N. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. Vol. 84. P. 1040–1045.
10. Кулак А. И., Свиридов В. В., Позняк С. К., Макута И. Д., Стрельцов Е. А. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 4. С. 24–31.
11. Podborska A., Gawel B., Pietrzak L., Szymanska I. B., Jeszka J. K., Lasocha W., Szacilowski K. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 13. P. 6774–6784.

12. Long M., Beranek R., Cai W., Kisch H. // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. P. 4621–4626.
13. McDonald K. J., Choi K. S. // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. P. 8553–8557.
14. PDF № 10-445.
15. PDF № 41-1445.
16. Hodes G., Howell I. D. J., Peter L. M. // *J. Electrochem. Soc.* 1992. Vol. 139. P. 3136–3140.

M. E. KOZYREVICH, M. V. MALASHCHONAK, E. A. STRELTSOV, A. V. MAZANIK, A. I. KULAK

THE EFFECT OF THE ELECTROLYTE REDOX POTENTIAL ON PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF BISMUTH OXIODIDE

Summary

Photoelectrochemical behavior of semiconductor bismuth oxiodide BiOI in solutions containing $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ or I_3^-/I^- redox system has been studied. The effect of photocurrent sign inversion with the electrode potential change has been observed. It has been shown that this effect is governed by both thermodynamic conditions (shifting of the conduction band position and equilibrium potential $E_{\text{Ox/Red}}$) and by kinetic factor (the capture rate of photogenerated charged particles by oxidizing or reducing agents). Photoelectrochemical reactions are diffusion-controlled, and photocurrent is a function of the surface concentrations of oxidized and reduced forms of the redox system. Specific structure of BiOI coating consisting of thin plate-like crystallites (40–60 nm thick) provides good contact of its surface with the reaction medium and high efficiency of photoinduced processes.