

М.Е. Козыревич, Н.В.Малашенко,  
Е.А.Стрельцов, д-р хим. наук, проф.  
(Белорусский государственный университет, г. Минск)

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИОДИДА ВИСМУТА**

В последние годы значительное внимание уделяется исследованию фотокаталитических и фотоэлектрохимических (ФЭХ) свойств оксоиодида висмута  $\text{BiOI}$  – слоистого полупроводника, поглощающего значительную часть солнечного спектра (ширина запрещенной зоны  $E_g = 1,90$  эВ). Слоистое строение  $\text{BiOI}$  обусловлено наличием двумерных структур  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ , разделенных двойными слоями  $\Gamma$ -анионов. Особенности кристаллического строения  $\text{BiOI}$  проявляются в том, что при его синтезе химическими и электрохимическими методами формируются пластинчатые кристаллиты (с толщиной порядка нескольких десятков нанометров и протяженностью до единиц микрометров), хаотически ориентированные друг относительно друга.

Цель данной работы заключалась в разработке методик осаждения текстурированных слоев  $\text{BiOI}$  и сравнении их ФЭХ свойств со свойствами фотоэлектродов, в которых полупроводниковый слой образован кристаллитами с хаотической ориентацией.

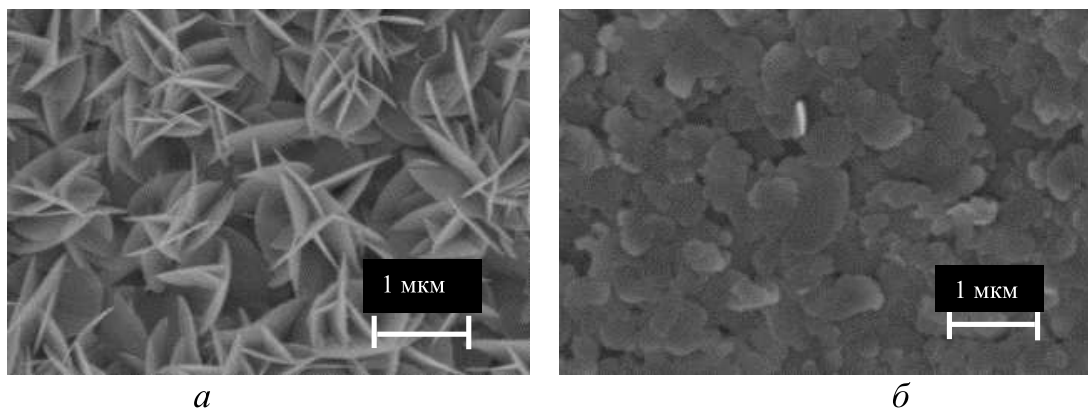
Слои  $\text{BiOI}$  с хаотической ориентацией кристаллитов получались электрохимическим методом, который детально описан нами ранее [1]. Текстурированные слои  $\text{BiOI}$  формировались на поверхности проводящего стекла (ITO) методом электрофоретического осаждения коллоидных частиц  $\text{BiOI}$  в ацетоне. Первоначально готовился водный раствор состава:  $0,25$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  +  $2,5$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{KI}$ . При разбавлении раствора водой в 10 раз образуется суспензия темно-оранжевого цвета. Осадок  $\text{BiOI}$  отделялся центрифугированием и последовательно промывался водой и ацетоном. Навеска оксоиодида массой 10 мг переносилась в ацетон объемом 75 мл и диспергировалась ультразвуком. В результате формировался устойчивый коллоидный раствор. Электрофоретическое осаждение  $\text{BiOI}$  осуществлялось при напряжении 20 В в течении 5 мин. В качестве противоиэлектрода служила стальная пластина. Электроды располагались параллельно друг другу на расстоянии 1,5 см.

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной ячейке с Pt вспомогательным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Электродные потенциалы приведены относительно данного электрода сравнения. Фотополяризационные

кривые получали при освещении BiOI электродов синим монохроматическим светом ( $\lambda=465$  нм,  $J = 10$  мВт/см<sup>2</sup>) со стороны ИТО. Перед проведением ФЭХ измерений электроды прогревали на воздухе при 250 °С 1 час.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) с использованием Cu K $\alpha$  излучения (Ni-фильтр) со скоростью развертки 0,5 град/мин.

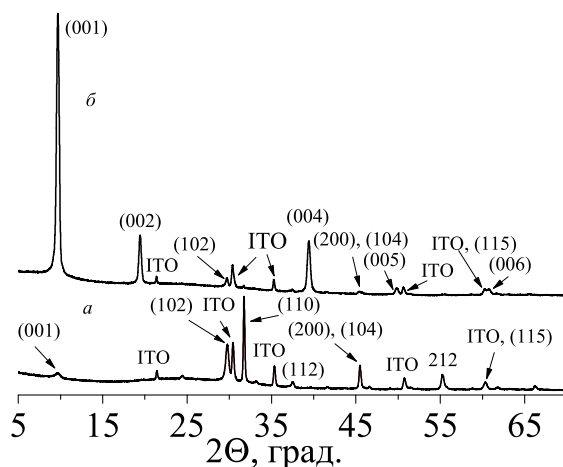
На рисунке 1 представлены ЭМ изображения поверхности слоев BiOI, сформированные электрохимическим (а) и электрофоретическим (б) осаждением. Как видно из ЭМ данных, BiOI, осажденный электрохимически, представляет собой осадок хаотически ориентированных пластинчатых кристаллитов с толщиной 30–50 нм и протяженностью до 1 мкм. Между кристаллитами имеются значительные промежутки, которые заполняются раствором.



**Рисунок 1 - ЭМ изображения поверхности слоев BiOI с хаотическим (а) и ориентированным (б) расположением кристаллитов**

Для BiOI, осажденного электрофоретически, микроструктура осадка существенно отличается – пластинчатые кристаллиты укладываются преимущественно параллельно поверхности подложки, формируя плотноупакованную структуру, в которой отсутствуют значительные промежутки между пластинками.

Анализ рентгеновских дифрактограмм, представленных на рисунке 2, свидетельствует о существенном усилении интенсивности рефлексов (001) в случае BiOI, осажденного электрофоретически. Это позволяет утверждать, что формируется текстура, в которой пластинчатые кристаллиты BiOI располагаются параллельно друг другу и плоскости подложки.

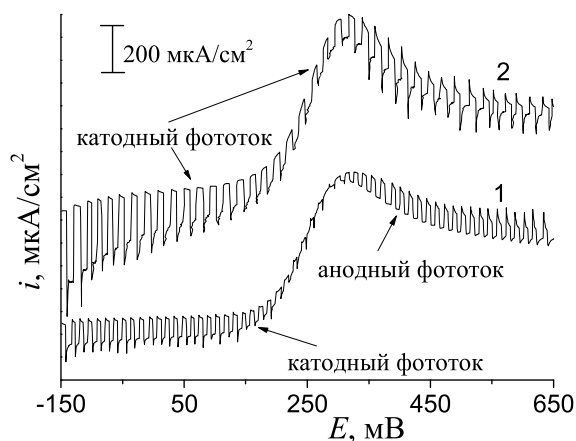


**Рисунок 2 - Рентгеновские дифрактограммы слоев BiOI, сформированных электрохимическим (а) и электрофоретическим (б) осаждением**

Фотополяризационные кривые для BiOI электродов с различной микроструктурой осадка представлены на рисунке 3. ФЭХ поведение электродов рассмотрено в растворе, содержащем обратимую редокс-систему  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Сопоставление фотополяризационных кривых позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, если для хаотически ориентированных кристаллитов при анодной поляризации происходит смена знака фототока (катодный фототок уменьшается и при  $E > +0,3 \text{ В}$  начинает регистрироваться анодный фототок), то для электрода, представляющего собой слой текстурированного BiOI, переключения фототока не происходит. В последнем случае регистрируется только катодный фототок. Во-вторых, для текстурированного BiOI, величина фототока приблизительно в 1,5–2 раза больше. Это свидетельствует о более эффективном разделении фотозарядов и уменьшении рекомбинационных процессов.

Причина наблюдаемых различий в ФЭХ поведении, может быть связана со следующими обстоятельствами. В отличие от массивных полупроводников, где область пространственного заряда разделяет фотогенерированные заряды, препятствуя их рекомбинации и определяя направление их транспорта, скачок потенциала в направлении, перпендикулярном плоскости пластин BiOI, ограничен их малой толщиной. В результате этого соответствующее поле не оказывает определяющего влияния на протекание фототока. В BiOI с хаотической ориентацией кристаллитов разделение фотозарядов на поверхности нанопластинок зависит от соотношения вероятностей перехода фотозарядов в электролит, которое определяется как термодинамическим

фактором (электродным потенциалом), так и кинетическим фактором – скоростью захвата фотозарядов частицами окислителя или восстановителя. Тип ФЭХ поведения определяется тем, какие заряды переходят в раствор: если компонентами электролита захватываются фотодырки – регистрируется анодный фототок, если фотоэлектроны – катодный фототок.



**Рисунок 3 - Фотополяризационные кривые при прерывистом освещении светом ( $\lambda=465$  нм)  $\text{BiOI}$  электродов, с хаотическим (1) и ориентированным (2) расположением кристаллитов. Раствор:  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0,01 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .**

При текстурировании осадка и расположении пластинчатых кристаллитов параллельно друг другу и плоскости подложки, формируются их плотноупакованные агрегаты. Кристаллиты имеют достаточно тесный контакт друг с другом и подложкой. Кроме того уменьшается площадь их контакта с электролитом. В этом случае доминирующим становится процесс переноса электронов в раствор, а ФЭХ поведение полупроводника соответствует  $p$ -типу проводимости. Таким образом, в работе продемонстрирована возможность управления типом ФЭХ поведения  $\text{BiOI}$ , за счет ориентации (образования текстуры) пластинчатых кристаллитов слоистого полупроводника.

*Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект X15ИИД-014.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1 М.Е. Kozyrevich, М.В. Malashchonak, А.В. Mazanik, Е.А. Streltsov, А.І. Kulak, С. Bhattacharya Photocurrent switching effect on layer-type  $\text{BiOI}$  electrodes: influence of redox system, light wavelength and thermal treatment // *Electrochimica Acta*. –2016. –Vol.190. –P.612-619.