

фотоэлектрохимическом (ФЭХ) процессе электронов из внешней цепи за счет резкого уменьшения сопротивления пленки полупроводника при ее освещении. Цель данной работы заключалась в дальнейшем выяснении механизма эффекта ГКЭГКФ, а также исследовании фотокоррозионной устойчивости пленок ОСВ в водных растворах, содержащих редокс-системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и I_3^-/I^- .

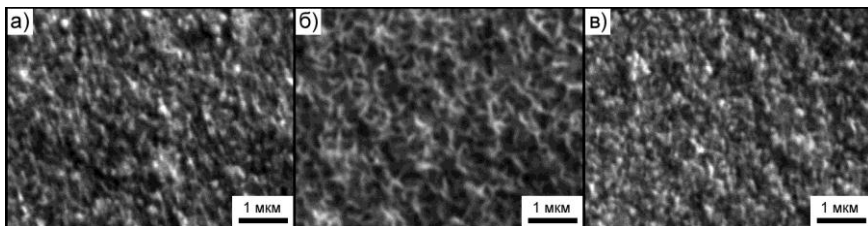


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности пленок оксосульфида висмута: а) исходный образец; б), в) после протекания ФЭХ процесса в растворах: 0,025 М I_2 + 0,05 М KI + 0,1 М K_2SO_4 (б) и 0,05 М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,05 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,1 М K_2SO_4 (в).

Потенциостатическая поляризация электродов при $E = -0,2$ В (отн. потенциала разомкнутой цепи) 30 мин в условиях освещения ($\lambda = 465$ нм, $I = 0,15$ мВт/см²)

Как видно из рисунка, микроструктура поверхности фотоэлектродов, после протекания ФЭХ процесса, остается практически неизменной. Высокая фотокоррозионная устойчивость подтверждается неизменностью рентгеновских дифрактограмм и спектров комбинационного рассеяния исходных образцов и образцов, подвергшихся ФЭХ процессу.

Список литературы

1. Е. А. Bondarenko [et al.]. Advanced Materials (2017) 29 : 40.

Влияние добавки золя SnO_2 в растворы электрохимического осаждения меди, цинка, никеля на процессы электрокристаллизации металлов

А. О. Конаков¹, Т. Н. Воробьева^{1,2}, А. В. Волкова¹,
А. М. Мальтанова², Н. Шарнагл³

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²НИИ Физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

³Центр материалов и поверхностных исследований, Гештрахт, Германия
e-mail: artjom7777@rambler.ru

Электрохимическое осаждение металлов из коллоидных электролитов – перспективный, но малоизученный способ регулирования структуры

покрытий. В отличие от покрытий, осаждаемых из электролитов-суспензий, содержащих ультрадисперсные частицы алмаза, корунда, оксида вольфрама и др., наночастицы оксидов в золе, обладая высокой поверхностной энергией, равномерно адсорбируются на растущей поверхности, хорошо зарастают выделяющимся на катоде металлом, модифицируя структуру растущих покрытий. Показано, что введение мизерных количеств золя диоксида олова ($\sim 0,5$ г/дм³) в слабощелочные пирофосфатные электролиты меднения, цинкования, никелирования в определенных условиях электроосаждения позволяет получать особо мелкозернистые плотные покрытия с повышенной защитной способностью [1–3]. Причины такого влияния золя как универсальной блескообразующей добавки в электролиты неясны.

В данной работе выявлена природа влияния золя SnO_2 , введенного в слабощелочные пирофосфатные растворы электрохимического осаждения меди, цинка, никеля, на процессы электрокристаллизации металлов, для чего проведен анализ предыдущих публикаций авторов [1–5] и новых экспериментальных данных о стабилизации золя в электролитах и поведении наночастиц диоксида олова на катоде в процессах роста покрытий.

Золь SnO_2 с размером наночастиц 2–5 нм получали методом аммиачного гидролиза $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с последующим диализом [1]. Ранее было показано, что наночастицы золя, судя по данным рентгено- и электронографического исследования [4] аморфны, а по данным ИК-спектроскопии [5] состоят из ядра (SnO_2) и оболочки $\text{SnO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$. Несмотря на аморфное состояние, они обладают фотокаталитической активностью, обеспечивая восстановление золота(III) из раствора золотохлористоводородной кислоты под действием УФ-облучения [4]. Недавно нами был также обнаружен эффект фотоиндуцированного восстановления ионов меди в присутствии сульфосалицилат-ионов, которые, по-видимому, могут выполнять функцию акцептора фотодырок.

Установлено, что золь устойчив в слабощелочных растворах в присутствии стабилизирующих пирофосфат-ионов. Показано, что наночастицы SnO_2 имеют отрицательный заряд и его наибольшая по абсолютному значению величина достигается при pH 9,2 (рис. 1), что определяет выбор соответствующих электролитов для электрохимического осаждения металлов в присутствии добавки золя. Стабильность наночастиц золя по отношению к агрегации и коагуляции, а также положительное влияние золя на микроструктуру покрытий зависят также от содержания SnO_2 в электролитах (оптимально 0,25–0,50 г/дм³).

В процессах электровосстановления ионов металлов происходит адсорбция наночастиц золя на поверхности катода и растущего покрытия, что вызывает смещение электродного потенциала начала восстановления в

область больших (менее отрицательных) значений [2]. Кроме того, адсорбирующиеся наночастицы играют роль центров электрокристаллизации, изменяя механизм зародышеобразования и способствуя образованию мелкозернистых особо плотных пленок металла [1–3].

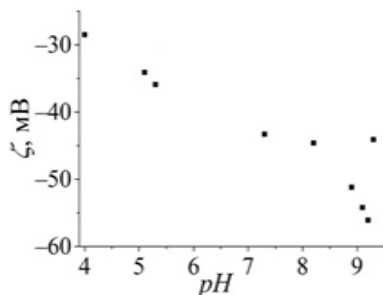


Рис. 1. Зависимость дзета-потенциала золя SnO_2 от pH электролита

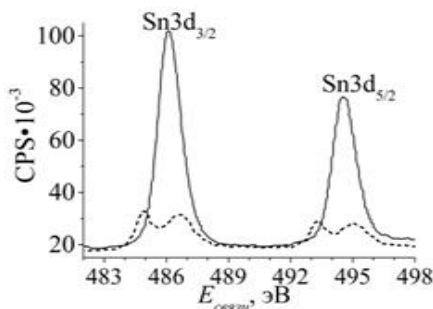


Рис. 2. РФЭС-спектр Sn 3d поверхности никелевого покрытия до (сплошная линия) и после (пунктир) ионного травления

По данным элементного анализа содержание включаемого в осаждаемые покрытия SnO_2 крайне мало ($< 1\%$), что обусловлено не только малой концентрацией золя в электролите, но и вытеснением диоксида олова на поверхность покрытий в процессе электрокристаллизации. Это подтверждают результаты РФЭС-исследования, свидетельствующие, как правило, о большем содержании олова именно на внешней поверхности покрытий. Так, в спектре поверхности никелевого покрытия обнаруживаются пики $\text{Sn } 3d_{5/2}$ и $\text{Sn } 3d_{3/2}$ с энергией связи [6], соответствующей SnO_2 (рис. 2). После ионного травления покрытия на глубину в несколько нанометров интенсивность поглощения уменьшается и в спектре появляется максимум, соответствующий олову в нулевой степени окисления, что указывает на возможное электровосстановление олова(IV) в наночастицах, включенных в приповерхностный слой металла.

Все эти факты свидетельствуют об электрокаталитическом действии адсорбированных наночастиц золя.

Список литературы

1. Т. Н. Воробьева, А. О. Конаков, Д. И. Насонова. Сб. ст. Свиридовские чтения. Минск: БГУ (2016) 12 : 76.
2. Т. Н. Воробьева, А. О. Конаков, Е. В. Костенко [и др.]. Сб. ст. Свиридовские чтения. Минск: БГУ (2017) 13 : 225.

3. Т. Н. Воробьева, А. О. Конаков. Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия (2017) 2 : 36.
4. А. М. Мальтанова, Т. Н. Воробьева, С. К. Позняк. Сб. ст. Свиридовские чтения. Минск: БГУ (2013) 9 : 104.
5. А. О. Konakov, T. N. Vorobyova, H. M. Maltanova. 4-th Int. Sci. Conf. "Advances in Synthesis and Complexing": Moskow, RUDN (2017) 2. : 105.
6. J. Fang [et al.]. RSC Advances (2013) 3 : 18791.

BiOBr фотоэлектроды с различной скоростью переноса электронов и дырок в раствор: эффект укладки пластинчатых кристаллитов и природы редокс-системы

М. Е. Козыревич, Н. В. Малащенко, Е. А. Стрельцов

Белорусский государственный университет, e-mail: mkozyrevich@gmail.com

В последнее десятилетие оксогалогениды висмута BiOX (где X = Cl, Br, I) привлекают значительное внимание, прежде всего, в качестве перспективных полупроводниковых фотокатализаторов [1, 2]. Широкое использование BiOX в фотокатализе связано с возможностью получения порошков с чрезвычайно развитой поверхностью, экологическим фактором (отсутствием токсичности соединений), а также легкостью синтеза (большинство способов получения BiOX основаны на гидролизе солей висмута). При фотокатализе в основном используются порошки (значительно реже пленки или слои). В водном растворе, каждая полупроводниковая частица выступает в виде короткозамкнутого фотоэлектрохимического (ФЭХ) элемента, на котором протекают сопряженные анодные (окислительные) и катодные (восстановительные) процессы с участием фотогенерированных зарядов. Фотодырки, а также различные активные частицы и молекулы ($\text{OH}^\cdot$, O_2^- , $\text{NO}_2^\cdot$, H_2O_2 и др.) окисляют загрязняющие воду органические вещества вплоть до CO_2 .

Чтобы обеспечить эффект фотокатализа, необходимо, в первую очередь, получить «отдельную» наночастицу с высокой ФЭХ активностью. Если фотокатализ с использованием BiOX посвящено огромное количество работ (причем число таких публикаций продолжает непрерывно расти), то направлению, связанному с использованием BiOX в солнечных ячейках, уделено значительно меньше внимания. Такой дисбаланс, связан со следующими обстоятельствами. В солнечном элементе, в отличие от короткозамкнутого, необходимо обеспечить *направленное* движение фотозарядов через BiOX фотоэлектрод, представляющий собой слой, случайным образом упакованных и хаотично