

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, Т. N. Vorobyova, Н. М. 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 (ОН·, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub>·, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и др.) окисляют загрязняющие воду органические вещества вплоть до CO<sub>2</sub>.

Чтобы обеспечить эффект фотокатализа, необходимо, в первую очередь, получить «отдельную» наночастицу с высокой ФЭХ активностью. Если фотокатализу 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

контактирующих между собой кристаллитов. Оксогоалогениды висмута  $\text{BiOX}$  обладают слоистым строением со следующим расположением атомных слоев:  $[\text{X}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{X}]$ , при котором каждый атом висмута окружен 4 атомами кислорода и 4 атомами галогена. Указанные атомы связаны прочными ковалентными связями, в то время как между слоями из атомов галогенов действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса. Поэтому легче всего получают пластинчатые кристаллиты с плоскостями  $\{001\}$ , поверхность которых образована атомами галогена. Яркое выраженное слоистое строение  $\text{BiOX}$  способствует проявлению сильной анизотропии свойств. В частности, установлено, что электропроводность параллельно плоскости  $\{001\}$  значительно выше, чем в перпендикулярном направлении.

Цель данной работы заключалась в исследовании зависимости ФЭХ поведения (величины и знака фототока)  $\text{BiOBr}$  фотоэлектродов в водных растворах, содержащих различные редокс-системы, от степени текстурирования полупроводника и ориентации пластинчатых кристаллитов относительно проводящей подложки. В качестве последней использовали проводящие стекла на основе оксида индия–олова (*indium–thin oxide* – ИТО). Для получения слоев  $\text{BiOBr}$  нами были использованы два метода.

По первому методу проводили электрохимическое осаждение  $\text{BiOBr}$  на поверхность ИТО из водного раствора состава: 0,1 М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  + 2 М  $\text{KBr}$  + 50 мМ 1,4-бензохинона (рН 2,16). Процесс осуществляли в потенциостатическом режиме при  $E = -0,1$  В (отн.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{нас}}$ ). Образование слоя  $\text{BiOBr}$  происходило вследствие повышения рН в приэлектродной зоне катода (в результате восстановления 1,4-бензохинона), с последующим гидролизом комплекса  $[\text{BiBr}_4^-]$ . По второму способу предварительно получали коллоид  $\text{BiOBr}$  в ацетоне. Для этого готовили водный раствор состава: 0,1 М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  + 2 М  $\text{KBr}$  (рН 2,11). При разбавлении дистиллированной водой образовывалась суспензия беложелтого цвета, которую декантировали, полученный порошок промывали дистиллированной водой и диспергировали в ацетоне (10 мг  $\text{BiOBr}$  на 75 мл ацетона) ультразвуком до коллоидного состояния. Электрофоретическое осаждение коллоидных частиц  $\text{BiOBr}$  проводили при напряжении 20 В на аноде.

Слои  $\text{BiOBr}$ , полученные двумя методами, характеризуются разной укладкой пластинчатых кристаллитов и ФЭХ поведением: электрохимические слои генерируют анодный фототок, а электрофоретические – катодный (рис.). Показано, что скорости перехода фотозарядов в раствор и соседние кристаллиты определяются состоянием поверхности  $\text{BiOBr}$ , природой редокс-системы и ориентацией пластинчатых кристаллитов друг относительно друга и ИТО.

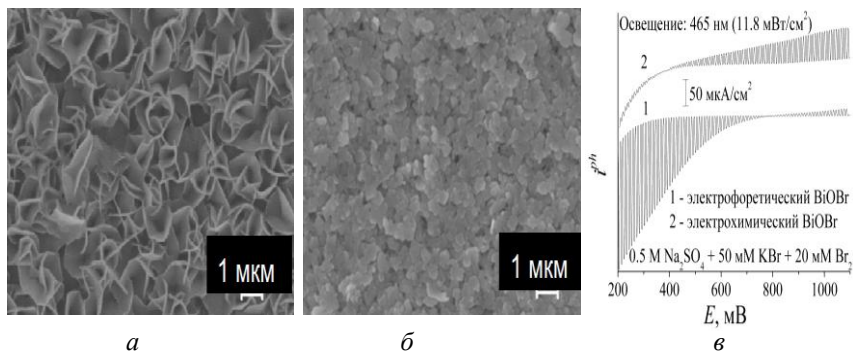


Рис. Электронно-микроскопические изображения (*а*, *б*) поверхности слоев BiOBr и поляризационные кривые (*в*) электродов, сформированных электрохимическим (*а*) и электрофоретическим осаждением (*б*) при периодическом освещении

#### Список литературы

1. Jie Li [et al.]. *Nanoscale* (2014) 6 : 8478.
2. LiqunYe [et al.]. *Environ. Sci.: Nano* (2014) 1 : 90.

## Термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах

Д. П. Милешко

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия,  
*e-mail: mileskho.leon@yandex.ru*

Впервые термодинамическая оценка действия легирующих добавок, содержащихся в танталовом аноде, была проведена Ю. П. Шишкиным [1]. В классической электрохимии оценка возможности участия ионов в электродных реакциях производится по величине стандартного электродного потенциала (СЭП). Определение СЭП для электродов, отделенных анодными оксидами смешанных составов от многокомпонентных электролитов, содержащих органический растворитель с добавками воды, является сложной проблемой, которая до сих пор не решена. Кроме того, так как электродный потенциал системы анод – анодный оксид зависит от активности индивидуальных ионов, то он не имеет определенного термодинамического значения. Поскольку же анодные реакции протекают на межфазных границах, то применение классического подхода представляется неправомерным.