

УДК 544.032.6, 544.653.2

DOI: 10.15372/KhUR2024558

EDN: YBDTYL

Влияние пористой структуры SnO_2 на его оптические и фотоэлектрохимические свойства в водных и водно-метанольных растворах

Е. Н. ГРИБОВ, Е. И. КОШЕВОЙ, А. Н. КУЗНЕЦОВ, Д. В. КОЗЛОВ, В. Н. ПАРМОН

*Институт катализа СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: gribov@catalysis.ru*

(Поступила 21.11.23; после доработки 04.12.23; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Оксид олова – широкозонный полупроводниковый материал, который часто используется в реакциях фотоокисления органических соединений. Однако связь между энергетическими и фотоэлектрокаталитическими свойствами в окислении малых органических молекул еще недостаточно исследованы. В данной работе с использованием гидротермального, золь-гель, а также темплатного методов синтезирована серия оксидов олова. В качестве темплатов применены полистирольные сферы размерами 250 нм, а также цетилтриметилламмоний бромид. Методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и диффузного отражения исследованы структура и поверхностный состав образцов, оптические и энергетические характеристики. Фотоэлектрохимическими методами определены потенциалы зоны проводимости и валентной зоны и исследованы фототоки в водных и водно-метанольных растворах в зависимости от поляризации электрода. Показано, что метод приготовления (золь-гель или гидротермальный) не влияет на положение энергетических зон, в то время как использование темплата при синтезе приводит к увеличению среднего диаметра пор в образцах и повышению значений фототоков в присутствии метанола. Установлено, что для темплатных образцов величина фототоков в водно-метанольной смеси возрастает с ростом потенциала валентной зоны. Образец, приготовленный гидротермальным методом с использованием темплата, показал наиболее высокие значения фототоков как в фоновом электролите (17.3 мкА/см^2), так и в присутствии метанола (26 мкА/см^2), по сравнению с образцом, приготовленным без использования темплата в электролите с добавкой (7.6 мкА/см^2) и без добавки метанола (7.8 мкА/см^2).

Ключевые слова: оксид олова, фотоэлектрокатализ, валентная зона, зона проводимости, метанол

ВВЕДЕНИЕ

Оксид олова является широкозонным полупроводником, который часто используется в качестве катализатора фотоокисления различных органических соединений [1]. Широкое применение в качестве фотокатализаторов обусловлено высокими значениями стабильности материала, окислительного потенциала, коррозионной стойкости, а также нетоксичности и экономической

эффективности [2]. Среди множества разных методов приготовления оксида олова (SnO_2) наиболее распространены и широко используются золь-гель и гидротермальный методы [1]. Пористая структура материала оказывает значительное влияние на его фотокаталитические свойства. Одним из способов создания пор в материале является использование темплата при синтезе материала. Полученные таким образом материалы показывали более высокую актив-

ность в реакциях фотоокисления красителей [3, 4]. Надо отметить, что не только развитая пористая структура, но и средний размер пор играют большую роль в увеличении активности фотокатализаторов. Так, установлено, что фототоки возрастают при увеличении диаметра пор в образце [5, 6]. С другой стороны, эффективность полупроводниковых материалов в каталитических реакциях восстановления и окисления определяется потенциалами зон проводимости и валентной зоны соответственно, которые могут зависеть от пористой структуры. Определение потенциала зоны проводимости, как было показано нами в [7], корректно проводить с применением фотоэлектрохимических методов с добавкой жертвенного агента для исключения влияния процессов рекомбинации. Действительно, часто используемый метод Мотта-Шоттки имеет множество недостатков и может приводить к существенному разбросу получаемых значений потенциала прямой зоны и зоны проводимости. Анализ литературных данных показал для SnO_2 значение потенциала 0.342 ± 0.378 В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ) [8]. С другой стороны, использование метода прерывистого освещения с добавкой жертвенного агента для определения зоны проводимости оксидов олова практически не рассмотрено в литературе.

Механизм реакции фотоокисления органических соединений при освещении светом характеризуется образованием пероксидных частиц как путем восстановления кислорода электронами зоны проводимости, так и окислением воды фотоиндуцированными дырками валентной зоны. Кроме того, может происходить прямое окисление субстрата дырками валентной зоны [1]. Таким образом, определение каталитической способности фотоиндуцированных дырок в реакциях окисления органических соединений недостаточно изучено. Использование фотоэлектрохимических методов имеет несколько преимуществ. Во-первых, можно значительно снизить влияние рекомбинации [9, 10], поскольку при анодной поляризации возникает направленный поток электронов на противозлектрод [11, 12]. Во-вторых, проведение экспериментов в инертной атмосфере исключает образование пероксидных частиц с участием электронов зоны проводимости. В-третьих, измеряемые значения фототока напрямую показывают активность дырок в реакциях окисления. Кроме того, использование набора различных фотоэлектрохимических методов позволяет корректно определять потенциалы прямой зоны [7]. Таким образом, исследование

фотоэлектрокаталитических свойств полупроводниковых материалов в реакциях фотоиндуцированного окисления органических соединений остается актуальной задачей.

Цель данной работы – исследование влияния метода синтеза (золь-гель и гидротермальный синтез с добавками и без добавок темплата) на физико-химические и фотоэлектрохимические свойства материалов; изучение пористой структуры материалов на основе оксидов олова и влияния текстурных характеристик на положение энергетических зон и их активность в реакции фотоэлектроокисления в водных и водно-метанольных растворах; определение методом прерывистого освещения с добавкой жертвенного агента (метанола) потенциалов зон проводимости и уровней валентной зоны; установление взаимосвязи между полученными значениями потенциалов и величинами фототока в реакции фотоэлектроокисления метанола в качестве модельного субстрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для эксперимента были использованы следующие реактивы: хлорид олова(IV) (квалификация “ч.”, Реахим), хлорид олова(II) (квалификация “ч.”, Реахим), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, квалификация “тех.”, Sigma-Aldrich), этанол (квалификация “х. ч.”, Реахим), соляная кислота (квалификация “ос. ч.”, Сигма Тек), 30 % раствор аммиака (квалификация “ос. ч.”, База № 1 Химреактивов), изопропанол (квалификация “ос. ч.”, Реахим), ацетон (квалификация “ос. ч.”, Реахим), раствор нафиона в этаноле 5 мас. % (Sigma-Aldrich), деионизованная вода (удельное сопротивление 18 МОм · см), полистирольные (ПС) микросферы диаметра 250 ± 30 нм в виде водной суспензии (латекс). Синтез ПС был осуществлен ранее согласно [13].

Синтез образцов

Приготовлена серия образцов SnO_2 с использованием методов: золь-гель без темплата (S) и с темпломатом (ST и STT), гидротермальный без темплата (H) и с темпломатом (HT).

Для получения образца S в 100 мл колбе к 60 мл деионизованной воды добавляли 1.2 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при перемешивании (600 об/мин) до образования желтовато-белого осадка. Затем к раствору приливали 0.8 мл HCl (37 %), нагревали до 90 °C и выдерживали в течение 20 ч

при непрерывном перемешивании, затем охлаждали до комнатной температуры. Осадок центрифугировали, промывали однократно этанолом и трижды деионизованной водой, сушили на воздухе при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение ночи. Порошок прокаливали при $400\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в муфельной печи (скорость нагрева $3.3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) и выдерживали при заданной температуре в течение 3 ч с последующим самопроизвольным охлаждением.

Образец Н получали следующим образом. В колбе на 100 мл в водно-спиртовой раствор с pH 11 (50 мл этанола + 49 мл деионизованной воды + 1 мл 0.1 М NaOH) при перемешивании добавляли 2.256 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре и переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. Автоклав нагревали в электрической печи при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Желтый осадок отделяли центрифугированием, затем промывали однократно этанолом и трижды деионизованной водой, сушили при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. Прокаливание осуществляли аналогично образцу S.

Образец НТ синтезировали с использованием суспензии микросфер ПС. Для этого в 100 мл колбе к 40 мл суспензии с концентрацией ПС 30 мг/мл добавляли последовательно 50 мл этанола, 9 мл деионизованной воды и 1 мл 0.1 М NaOH. При перемешивании добавляли 2.256 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и через 1 ч переносили в автоклав, который нагревали в электрической печи при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Желтый продукт после центрифугирования отделяли от водной фазы и дважды промывали толуолом (экстракция полистирола). Водную фазу, содержащую SnO_2 , промывали однократно этанолом и трижды деионизованной водой, затем сушили при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. Прокаливание порошка проводили на воздухе в печи со скоростью нагрева $3.3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $400\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержкой при заданной температуре в течение 3 ч с последующим самопроизвольным охлаждением.

Образцы ST и STT синтезировали согласно методике, представленной в работе [6]. Для образца ST 20 мл латекса с концентрацией ПС 43.5 мг/мл смешивали с 20 мл 96% этанола. Добавляли по каплям 10 мл SnCl_4 при охлаждении снегом и перемешивании. Через 20 мин добавляли 14 мл раствора NH_3 (конц.) по 1 мл для осаждения диоксида олова. Осадок центрифугировали и редиспергировали трижды в этаноле. Полученный образец прокаливали в токе кислорода, ступенчато повышая температуру

до $450\text{ }^\circ\text{C}$, выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Для образца STT суспензию 20 г ПС и 1 г ЦТАБ в 30 мл 96 % этанола смешивали с 30 мл латекса, содержащего ПС 43.5 мг/мл, к смеси добавляли по каплям 10 мл SnCl_4 . Спустя 30 мин к раствору добавляли NH_3 (конц.) до нейтрального значения pH. Далее смесь центрифугировали и редиспергировали трижды в этаноле. Полученный образец прокаливали в токе кислорода, ступенчато повышая температуру до $530\text{ }^\circ\text{C}$, выдерживали при этой температуре в течение 3 ч.

Физико-химические методы исследования

Исследование методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили с помощью дифрактометра Thermo ARL X'tra (Швейцария) с применением линейного детектора Mythen2R 1D (Destris, Швейцария) на излучении CuK_α ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$). Съемка проводилась в диапазоне углов $10\text{--}80^\circ$ по 2θ с шагом 0.02° со скоростью $2^\circ/\text{мин}$. Значение средней области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали как среднее значение по двум пикам при 27 и 34° по формуле Шеррера: $D = \lambda / (\beta \cos(\theta))$, где β – ширина пика на полувысоте, без учета инструментального уширения. Анализ пористой структуры осуществляли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К с использованием анализатора удельной поверхности ASAP 2400 (Micrometrics). Оксидные образцы предварительно вакуумировали при 573 К при остаточном давлении $1.33 \cdot 10^{-1}$ Па. Спектры РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) были получены на фотоэлектронном спектрометре SPECS с использованием немонохроматизированного излучения AlK_α ($h\nu = 1486.6\text{ эВ}$, 150 Вт). Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области (СДО) регистрировали с помощью спектрофотометра Cary 300 UV-Vis (Agilent Technologies Inc., США). Запись спектров комбинационного рассеяния (КР) проводили с использованием спектрометра LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon, Франция) совмещенного с оптическим микроскопом Olympus BX41, аргоновым лазером (длина волны 488 нм) и CCD-детектором Symphony (Horiba Jobin Yvon) в геометрии обратного рассеяния.

Фотоэлектрохимические методы исследования

Фотоэлектрохимические эксперименты проводили при комнатной температуре в электролите (1 М Na_2SO_4) с помощью потенциостата Autolab PG302N (Metrohm Autolab, Нидерланды).

ды) со встроенным анализатором частотного отклика. В роли источника освещения использовали фотодиод с максимумом излучения при 370 нм. Ртуть-сульфатный и платиновый электроды применяли в качестве электрода сравнения и противоиэлектрода соответственно. Для рабочего электрода использовали токопроводящее стекло на основе фторированного оксида олова (FTO), на которое наносили фотокатализаторы путем добавления капель суспензии с последующей сушкой вначале при 60, затем при 150 °С для получения равномерного и стабильного слоя. Суспензию готовили из образца фотокатализатора (10 мг) и нафiona (0.01 мг) в 1 мл деионизированной воды. Перед нанесением суспензию обрабатывали в ультразвуке в течение 10 мин. Во всех образцах масса нанесенного фотокатализатора составляла ~1.5 мг/см². Перед экспериментами катализаторы, нанесенные на FTO, тренировали на воздухе под действием УФ-света в течение 30 мин для окисления органических примесей. Перед каждым экспериментом потенциал ртуть-сульфатного электрода калибровали относительно ОВЭ и далее все потенциалы пересчитывались относительно ОВЭ. Измерения фототоков в отсутствие и присутствии метанола проводили при разных потенциалах ячейки относительно ОВЭ (рН 7). Потенциал зоны проводимости ($E_{зп}$) определяли с использованием метода прерывистого освещения с добавкой жертвенного агента (метанола), как предложено в работах [14, 15]. Потенциал сканировали со скоростью 1 мВ/с и освещением

при 370 нм при чередовании световой и темновой фаз по 3 с. Потенциал зоны проводимости определяли по значению, при котором фототок исчезал. Фототоки окисления метанола снимали при заданном потенциале в диапазоне 0.4–1.6 В относительно ОВЭ. Проводили 5 циклов “освещение/темнота” по 30 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Текстульные свойства образцов приведены в табл. 1. Образцы характеризуются невысокой удельной поверхностью (38–67 м²/г) и объемом пор в диапазоне 0.076–0.156 см³/г. Интересно отметить, что образцы, синтезированные с использованием темплата имеют более высокие значения диаметра пор (12–111 нм) по сравнению с образцами, приготовленными без темплат (5.1–5.4 нм), что должно улучшить их каталитические свойства [5]. По данным метода РФА все образцы представляют единственную фазу касситерита (рис. 1, а). Для образцов, приготовленных с использованием темплата, наблюдаются более высокие значения ОКР (см. табл. 1). Данные метода КР-спектроскопии также подтверждают наличие единственной фазы касситерита в образцах (см. рис. 1, б), которая характеризуется наличием полос при 350 (A_{2g}), 621 (A_{1g}) и 767 (B_{2g}) см⁻¹ [16, 17]. Широкая полоса в диапазоне 400–600 см⁻¹ характерна для наноразмерных частиц, а тонкая структура пиков, отмеченная звездочками, относится к поверхностным фоновым модам наноразмерных образцов [18–20]. По данным РФЭС, поверхность образцов характеризуется наличием олова (Sn^{4+}) и кислорода (см. рис. 1, в и г соответственно). Энергии связи для олова в образцах составили 486.9–487.0 эВ ($Sn3d_{5/2}$) и 495.3–495.4 эВ ($Sn3d_{3/2}$), что соответствует энергиям связи в SnO_2 [21, 22]. В кислородной области положение пика в области энергий связи 530.8–530.9 эВ характерно для всех образцов, что согласуется с литературными данными [22, 23]. Разложение компонентов показывает наличие решеточных кислородных групп, соответствующих полосе при 530.8 эВ (82–87 %) [22–24], и гидроксильных групп и/или хемосорбированного кислорода при 532.2 эВ (13–18 %) [25, 26].

Из данных СДО (рис. 2, а) построены графики Таука (см. рис. 2, б) с использованием уравнения для прямых переходов (1) и определены значения ширины запрещенной зоны для образцов:

ТАБЛИЦА 1

Текстульные свойства синтезированных образцов и размеры ОКР

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм	$D_{ОКР}$, нм
S	67.4	0.091	5.4	4.2
ST	47.7	0.093	12	5.9
STT	38.4	0.156	111	10.8
H	59.3	0.076	5.1	3.9
HT	50.5	0.126	13	8.7

Примечания. 1. Здесь и далее в табл. 2 обозначения образцов, полученных разными методами: S и H – золь-гель и гидротермального синтеза соответственно; ST и HT – золь-гель и гидротермального синтеза с использованием темплата (полистирольных микросфер) соответственно; STT – золь-гель с использованием темплатов (полистирольных микросфер и цетилтриметиламмоний бромид). 2. $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность образцов, измеренная по методу БЭТ; $V_{пор}$ – общий удельный объем пор; $D_{пор}$ – средний диаметр пор; $D_{ОКР}$ – значение средней области когерентного рассеяния (ОКР).

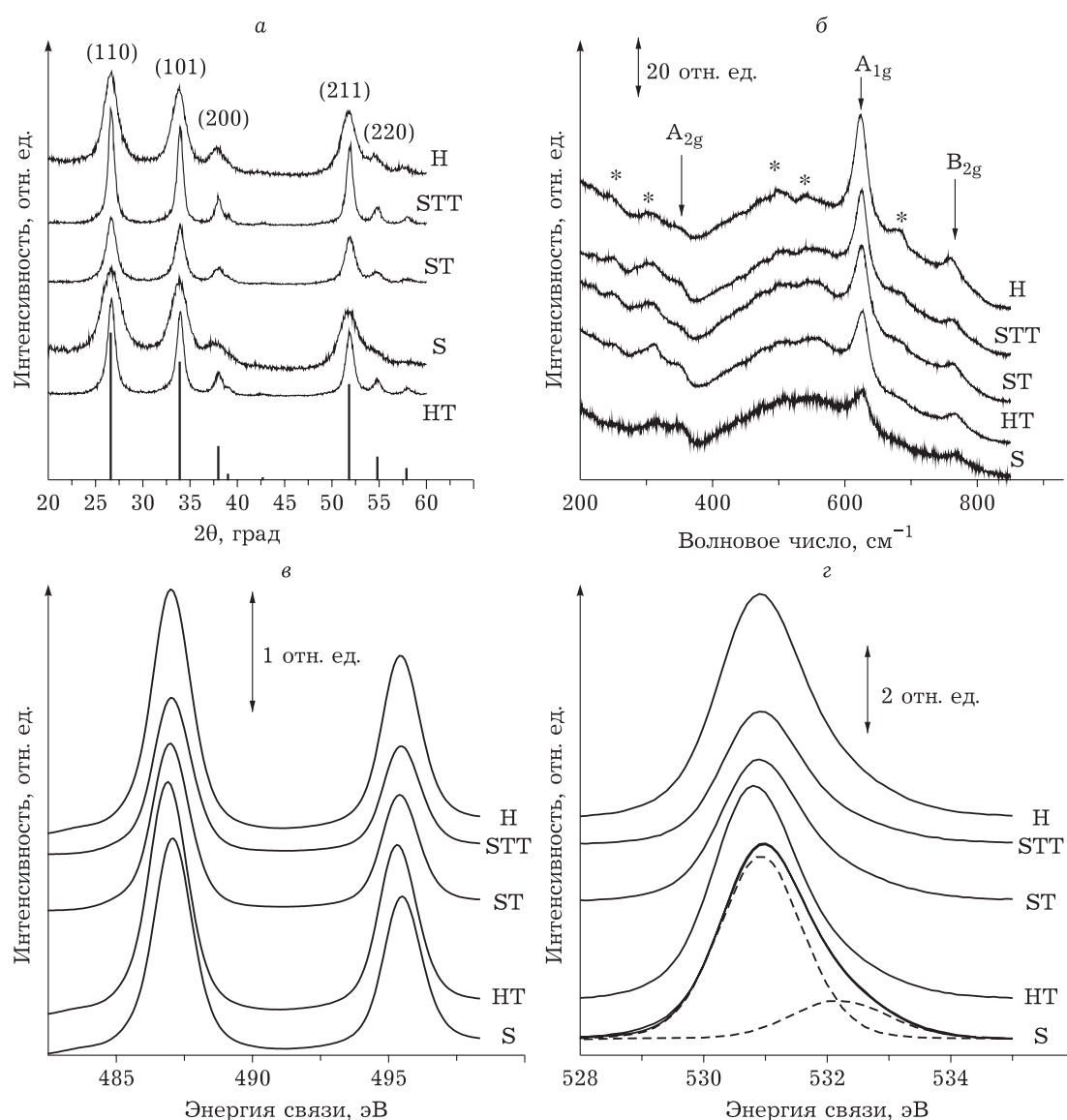


Рис. 1. Данные РФА (а) и спектры КР (б) исследованных образцов (стрелками показаны колебания решетки SnO_2 , звездочки означают фоновые колебания), спектры РФЭС в области энергий связи $\text{Sn}3d$ (в) и $\text{O}1s$ (г, с разложением линии на компоненты). Здесь и далее на рис. 2–5 обозначения образцов, полученных методами: S и H – золь-гель и гидротермального синтеза соответственно; ST и HT – золь-гель и гидротермального синтеза с использованием темплатов (полистирольных микросфер) соответственно; STT – золь-гель с использованием темплатов (полистирольных микросфер и цетилтриметиламмоний бромид).

$(F(R)h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ (1)
 где $F(R)$ – значения коэффициента диффузного отражения, преобразованного методом Кубелка–Мунка; A – константа; h – постоянная Планка, Дж·с; ν – частота падающего света, Гц; E_g – ширина запрещенной зоны, эВ.

Одними из наиболее важных параметров полупроводниковых фотокатализаторов являются потенциалы валентной зоны ($E_{\text{ВЗ}}$) и зоны проводимости ($E_{\text{ЗП}}$), которые определяют активность катализаторов в окислительно-восстановитель-

ных процессах. В работе использовали несколько методов определения $E_{\text{ЗП}}$ в присутствии и в отсутствие жертвенного агента (метанола), включающие в себя метод Мота–Шоттки, зависимость потенциала разомкнутой цепи от интенсивности освещения и метод прерывистого освещения. Здесь мы представим только последний метод (см. рис. 2, в), который приводит к более корректным результатам, как нами было показано ранее [7]. Из полученных данных рассчитаны потенциалы $E_{\text{ЗП}}$ и E_g (см. рис. 2, в и б соответ-

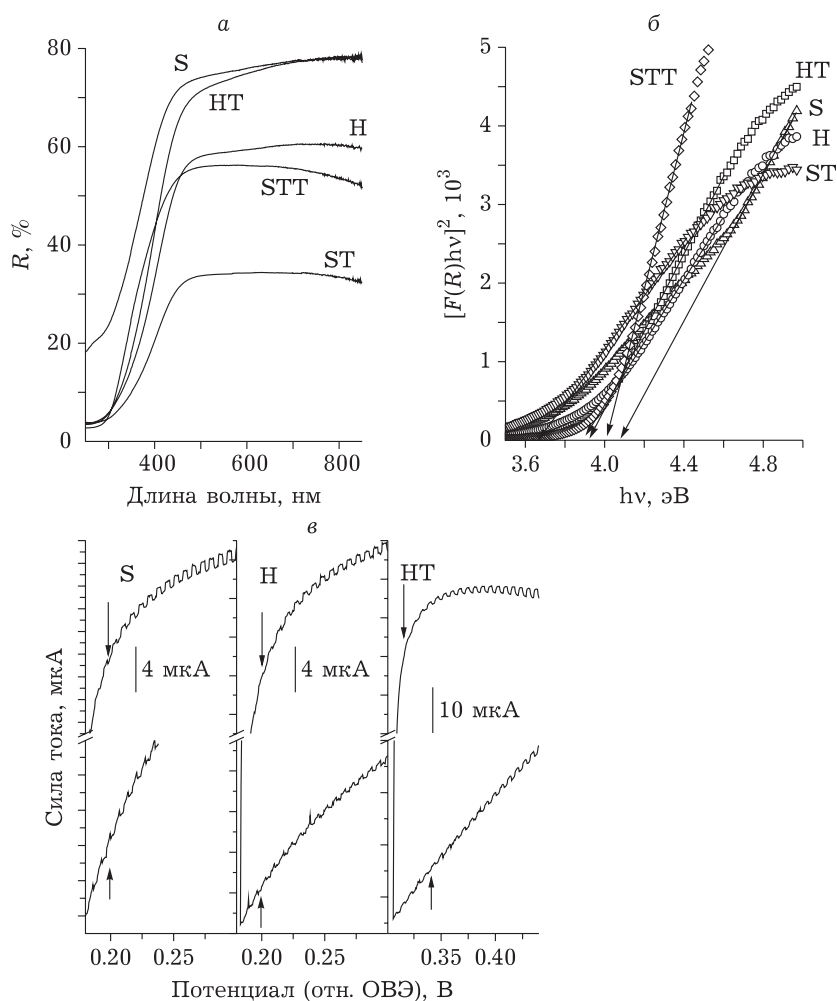


Рис. 2. а – Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области образцов фотокатализаторов; б – графики Таука для прямых переходов; в – кривые циклической вольтамперометрии при прерывистом освещении (стрелками показаны потенциалы, при которых фототок исчезает для анодной (сверху) и катодной (снизу) ветвей). Условия съемки: электролит (1 М Na_2SO_4 + 1 М MeOH), скорость развертки потенциала 1 мВ/с, световая и темновая фазы по 3 с. R – коэффициент диффузного отражения, $F(R)$ – функция Кубелка–Мунка. Обозначения образцов см. рис. 1. Здесь и далее в рис. 3–5: отн. ОВЭ – значение потенциала относительно обратимого водородного электрода.

ственно), а также $E_{\text{ВЭ}}$, определенный как сумма первых двух значений (табл. 2).

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что использование гидротермального и золь-гель методов (образцы S и H) не оказывает значительного влияния на свойства образцов, которые характеризуются близкими значениями ОКР, удельной поверхности, диаметра пор и ширины запрещенной зоны. В то время как, образцы с добавками темплата (образцы ST, STT и HT) характеризуются более высокими значениями диаметра пор и ОКР по сравнению с образцами S и H. Увеличение диаметра пор свидетельствует о возрастании количества мезопор в образцах. В то же время для

этих образцов наблюдаются разные значения E_g (от 3.67 до 4.08 эВ), которые являются типичными для SnO_2 [27, 28].

Значения $E_{\text{ЗП}}$ варьируются в пределах от 0.06 до 0.17 В относительно ОВЭ, что находится в соответствии с диапазоном значений 0.342 ± 0.378 В относительно ОВЭ, приведенных в литературе [8]. Необходимо отметить, что практически все значения $E_{\text{ЗП}}$ для SnO_2 , представленные в литературе, определяли в основном методом Мотта–Шоттки без использования жертвенного агента. Этот метод имеет множество недостатков [8], приводящих к повышенным значениям потенциала, вследствие закрепления энергии Ферми на уровне дефектных центров [7]. Метод приго-

товления не влияет на потенциал $E_{\text{ЗП}}$, тогда как добавки темплата приводят к его изменению.

Каталитические свойства образцов исследованы в реакциях фотоэлектроокисления воды и метанола в качестве модельного органического субстрата. На рис. 3 представлена зависимость фототока от времени в фоновом электролите и с добавкой метанола при потенциале 1.4 В относительно ОВЭ. Значения фототоков от времени не меняются, что свидетельствует о стабильности образцов (см. рис. 3, а и б). В электролите фототок падает в ряду НТ (17.3 мкА/см^2) > ST (12.1 мкА/см^2) > остальные образцы (7.6 мкА/см^2). При добавлении метанола ряд активностей немного меняется, но самым активным остается образец НТ : НТ (26 мкА/см^2) > STT (14.4 мкА/см^2) > S = ST (10.5 мкА/см^2) > H (7.8 мкА/см^2). Интересно отметить, что при добавлении метанола фототок для образцов S , НТ и STT возрастает, тогда как для образцов H и ST практически не меняется. Это может быть связано с различием в адсорбционных свойствах образцов.

Зависимость фототоков от приложенного потенциала представлена на рис. 4. Из полученных данных видно, что в диапазоне потенциалов 1–1.6 В относительно ОВЭ ряд активности образцов остается таким же, как был получен при потенциале 1.4 В относительно ОВЭ, где

ТАБЛИЦА 2

Потенциалы зоны проводимости ($E_{\text{ЗП}}$), валентной зоны ($E_{\text{ВЗ}}$) и ширина запрещенной зоны (E_g) для исследуемых образцов

Образец	$E_{\text{ЗП}}$ отн. ОВЭ, В	E_g , эВ	$E_{\text{ВЗ}}$ отн. ОВЭ, В
S	0.2	3.92	4.12
ST	0.17*	3.67	3.84
STT	0.06*	4.0	4.06
H	0.23	3.9	4.1
НТ	0.32	4.08	4.4

Примечания. 1. Отн. ОВЭ – значение потенциала относительно обратимого водородного электрода. 2. Обозначения образцов см. табл. 1.

* Значения $E_{\text{ЗП}}$ были измерены ранее и опубликованы в работе [6].

наиболее активными являются образцы НТ и ST в электролите, а НТ и STT в растворе метанола. При увеличении потенциала фототок в электролите возрастает и стабилизируется для всех образцов с заметным максимумом при 1 В относительно ОВЭ для образца НТ . В растворе метанола для всех образцов наблюдается постоянный рост фототока вплоть до потенциала 1.6 В относительно ОВЭ, что может указывать на отсутствие диффузионных ограничений. Интересно отметить, что наибольший эффект добавки метанола наблюдается при 0.6 В относительно

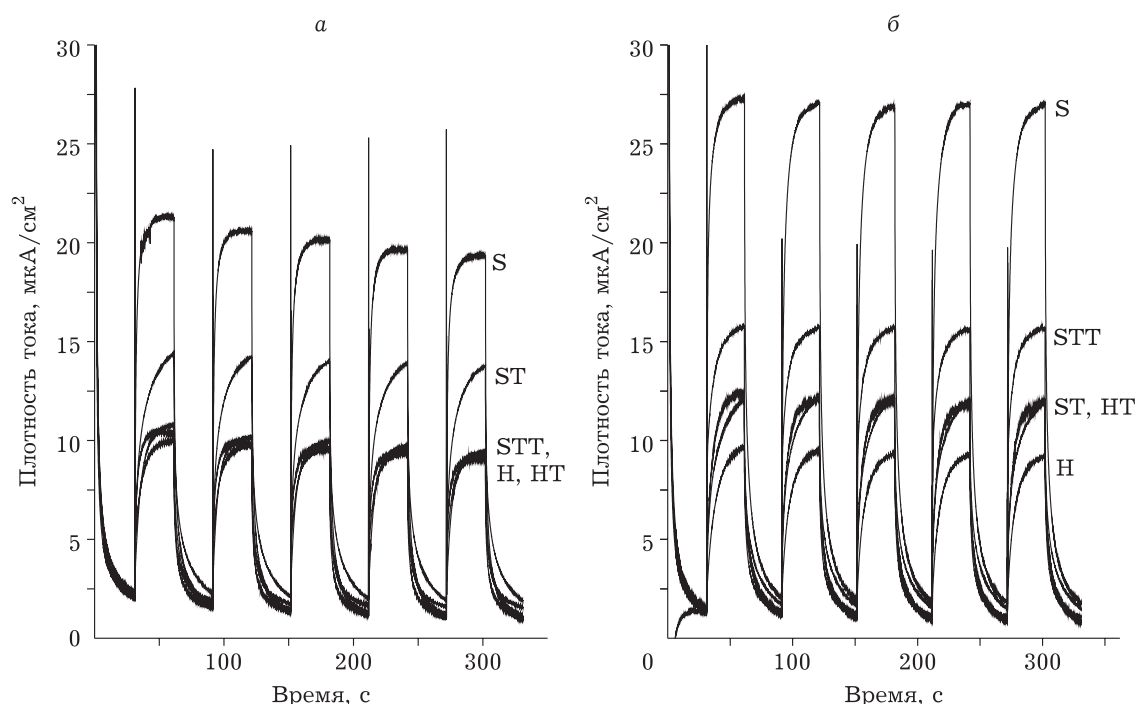


Рис. 3. Зависимость плотности тока от времени при потенциале 1.4 В отн. ОВЭ в электролите ($1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) (а) и с добавлением метанола ($1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M MeOH}$) (б). Длина волны 370 нм, темновая фаза – 30 с, световая фаза – 30 с. Обозначения см. подписи к рис. 1 и 2.

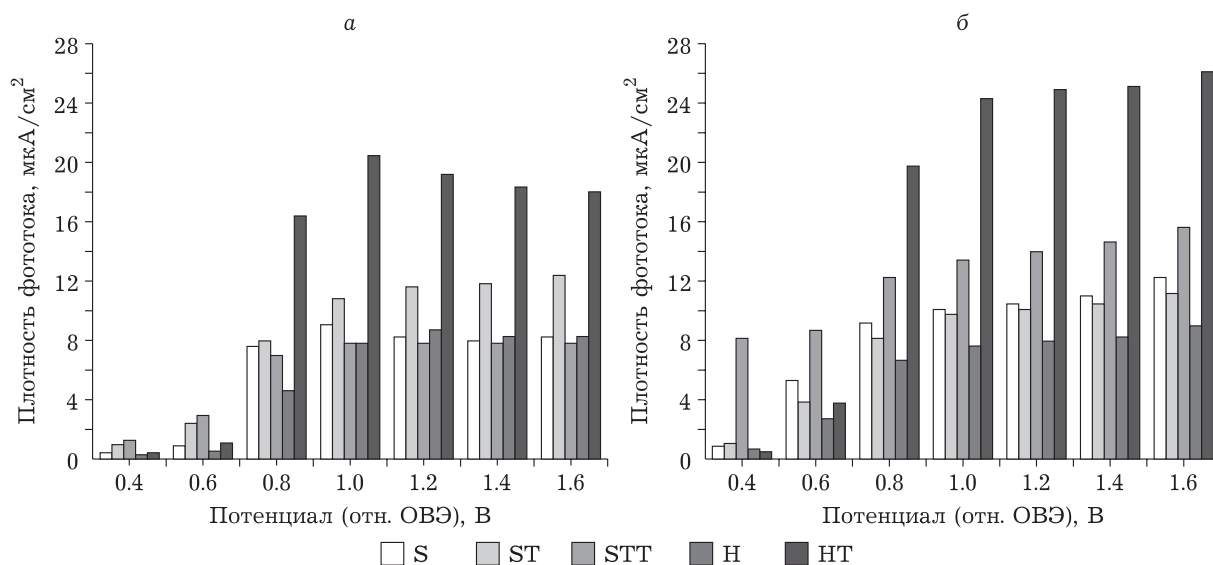
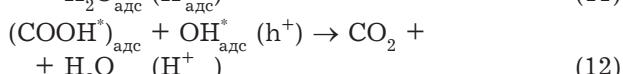
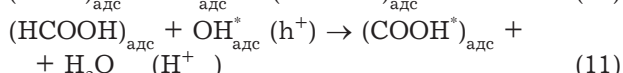
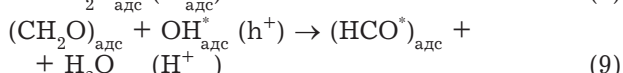
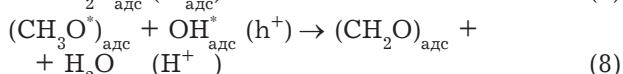
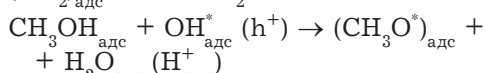
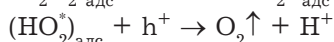
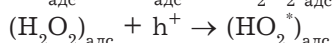
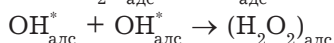
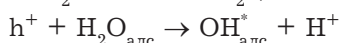
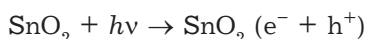


Рис. 4. Зависимость фототока от потенциала в электролите (1 М Na₂SO₄) (а) и с добавлением метанола (1 М Na₂SO₄ + 1 М MeOH) (б). Длина волны освещения 370 нм. Обозначения см. подписи к рис. 1 и 2.

ОВЭ, при этом фототок возрастает в несколько раз для всех образцов.

Согласно литературным данным, добавки метанола в качестве донора электронов широко используют для повышения выхода водорода в реакциях фоториформинга [29]. Механизм заключается в эффективном улавливании фотоиндуцированных дырок, что приводит к резкому снижению рекомбинации и повышению количества свободных электронов, которые участвуют в образовании водорода из воды [30]. Возможные механизмы фотоэлектроокисления воды [31, 32] и метанола [33] приведены в уравнениях (3)–(6) и (7)–(12) соответственно:



Реакция электроокисления идет с участием фотоиндуцированных дырок (h^+), поскольку электрод поляризован и электроны переносятся на противозлектрод, где происходит реакция (13) выделения водорода. В фоновом электролите образуются гидроксильные радикалы, которые последовательно превращаются в пероксид водорода и кислород. Реакция фотоэлектроокисления метанола на SnO₂ практически не рассмотрена в литературе, но полагают, что она протекает по такому же механизму, как и на TiO₂ [31]. В предположении, что при освещении метанол окисляется с участием дырок на поверхности диоксида титана, потенциал которых определяется $E_{\text{ВЗ}}$ образца, можно заключить, что логарифм фототока может линейно зависеть от потенциала валентной зоны по уравнению Тафеля. В [34] показана линейная зависимость скорости выделения водорода при освещении TiO₂ из спиртовых растворов от $\exp(-(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{ВЗ}}))$, где $E_{\text{ок}}^0$ – потенциал окисления субстрата, а $E_{\text{ВЗ}}$ – потенциал валентной зоны образца. На рис. 5 представлена зависимость логарифма фототока от $E_{\text{ВЗ}}$. Видно, что для образцов ST, STT и HT, синтезированных с использованием темплата, фототоки резко возрастают и линейно зависят от $E_{\text{ВЗ}}$. Рост фототоков при увеличении диаметра пор наблюдался в других исследованиях и был приписан снижению влияния массопереноса [5, 6]. Однако $E_{\text{ВЗ}}$ также играет большую роль, поскольку у образцов S и ST фототоки близки, несмотря на различие в величинах диаметра пор. Авторами [35] исследованы

фототоки окисления воды на пленках SnO_2 , полученных магнетронным распылением. Было показано, что фототоки зависят от ориентации граней кристаллитов и концентрации носителей заряда. К сожалению, в данной работе не приведены значения зонных потенциалов, которые оказывают существенное влияние на фотоэлектродохимические характеристики. В нашей работе оценки концентрации носителей заряда, которые могут играть важную роль [35, 36], были получены из наклона кривых Мотта–Шоттки для образцов ST, STT и HT и имели близкие значения. В работах [36, 37] показано, что фототок окисления воды зависит от толщины пленки с выраженным максимумом. В наших экспериментах толщина образца поддерживалась одинаковой, что позволяет сравнивать фототоки образцов. Влияние других параметров (интенсивность освещения, степень поглощения света, адсорбционная способность материала и др.) на полученные в наших экспериментах фототоки, предположительно, было одинаковым. Влияние $E_{\text{вз}}$ на фототоки электроокисления органических соединений на SnO_2 в литературе практически не рассматривалось. Тем не менее, полученные данные показывают, что для сравнения фототоков электроокисления, измеренных на разных образцах, кроме вышеперечисленных параметров, необходимо также учитывать влияние положения валентной зоны, которая определяет потенциал дырки, участвующей в окислении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована серия образцов SnO_2 с использованием гидротермального и золь-гель метода и исследовано влияние добавок темплата (полистирольные сферы и цетилтриметиламмония бромид) на физико-химические и фотоэлектродохимические свойства образцов. Исследованы фототоки в электролите окисления воды и метанола при разной поляризации электрода в диапазоне 0.4–1.6 В относительно ОБЭ. Показано, что использование темплатного метода синтеза приводит к значительному росту диаметра пор от 5 до 10–100 нм, изменению потенциалов валентной зоны в пределах 3.9–4.4 В относительно ОБЭ и к значительному росту фототоков электроокисления метанола от ~8 до ~26 мкА/см^2 . Среди образцов, полученных темплатным методом, наблюдается линейная зависимость логарифма фототока в водно-метанольной смеси от потенциала валентной зоны при заданном значении потенциала поляризации. Полученный результат позволит предсказывать фотоэлек-

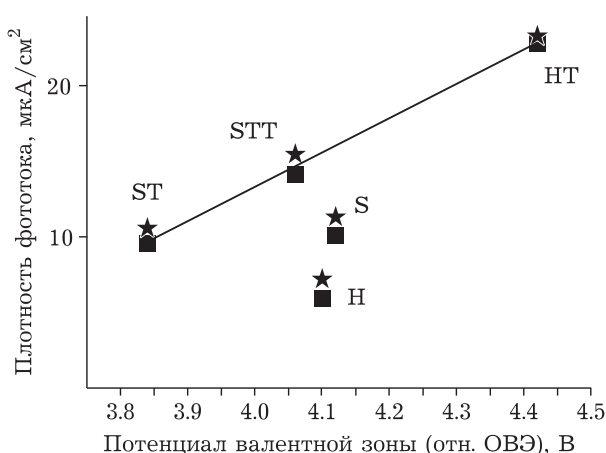


Рис. 5. Зависимость плотности фототока от потенциала валентной зоны образцов. Эксперименты проводили в электролите (1 М Na_2SO_4 + 1 М MeOH) при потенциалах 1 В (■) и 1.4 В (★) отн. ОБЭ. Обозначения см. подписи к рис. 1 и 2.

трокаталитические свойства материалов с использованием измеренных энергетических и оптических характеристик (ширина запрещенной зоны и потенциал зоны проводимости). Образец, синтезированный гидротермальным методом с добавкой полистирольных микросфер, показывает наиболее высокие фототоки окисления как в чистом электролите, так и с добавкой метанола (17 и 26 мкА/см^2 соответственно при 1 В относительно ОБЭ) при поляризации электрода в диапазоне 0.8–1.6 В относительно ОБЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-20208) и Новосибирской области (соглашение № р-21 от 06.04.2022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mishra S. R., Ahmaruzzaman M. Tin oxide based nanostructured materials: synthesis and potential applications // *Nanoscale*. 2022. Vol. 14, No. 5. P. 1566–1605.
- Sun C., Yang J., Xu M., Cui Y., Ren W., Zhang J., Zhao H., Liang B. Recent intensification strategies of SnO_2 -based photocatalysts: a review // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 427. Art. 131564.
- Karunakaran C., Sakthi Raadha S., Gomathisankar P. Microstructures and optical, electrical and photocatalytic properties of sonochemically and hydrothermally synthesized SnO_2 nanoparticles // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 549. P. 269–275.
- Park J. T., Lee C. S., Kim J. H. One-pot synthesis of hierarchical mesoporous SnO_2 spheres using a graft copolymer: enhanced photovoltaic and photocatalytic performance // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, No. 59. P. 31452–31461.
- Zaraska L., Gawlak K., Gurgul M., Chlebda D. K., Socha R. P., Sulka G. D. Controlled synthesis of nanoporous tin oxide layers with various pore diameters and their photoelectrochemical properties // *Electrochim. Acta.* 2017. Vol. 254. P. 238–245.

- 6 Gribov E., Koshevoy E., Chikunova Iu., Parmon V. Template-assisted SnO_2 : synthesis, composition, and photoelectrocatalytic properties // *Catalysts*. 2023. Vol. 13, No. 1. Art. 168.
- 7 Koshevoy E., Gribov E., Polskikh D., Lyulyukin M., Solovyeva M., Cherepanova S., Kozlov D., Selishchev D. Photoelectrochemical methods for determination of flat-band potential in semiconducting photocatalysts: a comparison study // *Langmuir*. 2023. Vol. 39, No. 38. P. 13466–13480.
- 8 Patel M. Y., Mortelliti M. J., Dempsey J. L. A compendium and meta-analysis of flatband potentials for TiO_2 , ZnO , and SnO_2 semiconductors in aqueous media // *Chem. Phys. Rev.* 2022. Vol. 3, No. 1. Art. 011303.
- 9 Le Formal F., Pastor E., Tilley S. D., Mesa C. A., Pendlebury S. R., Grätzel M., Durrant J. R. Rate law analysis of water oxidation on a hematite surface // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, No. 20. P. 6629–6637.
- 10 Kandiel T. A. Mechanistic investigation of water oxidation on hematite photoanodes using intensity-modulated photocurrent spectroscopy // *J. Photochem. Photobiol., A*. 2020. Vol. 403. Art. 112825.
- 11 Zhang M., Yuan S., Wang Z., Zhao Y., Shi L. Photoelectrocatalytic properties of Cu^{2+} -doped TiO_2 film under visible light // *Appl. Catal., B*. 2013. Vol. 134–135. P. 185–192.
- 12 Jiang D., Zhao H., Zhang S., John R. Comparison of photocatalytic degradation kinetic characteristics of different organic compounds at anatase TiO_2 nanoporous film electrodes // *J. Photochem. Photobiol., A*. 2006. Vol. 177, No. 2–3. P. 253–260.
- 13 Parkhomchuk E. V., Semeyskaya V. S., Sashkina K. A., Okunev A. G., Lysikov A. I., Parmon V. N. Synthesis of polystyrene beads for hard-templating of three-dimensionally ordered macroporosity and hierarchical texture of adsorbents and catalysts // *Top. Catal.* 2017. Vol. 60, No. 1–2. P. 178–189.
- 14 Beranek R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO_2 -based nanomaterials // *Adv. Phys. Chem.* 2011. Vol. 2011. Art. 786759.
- 15 Hankin A., Bedoya-Lora F. E., Alexander J. C., Regoutz A., Kelsall G. H. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls // *J. Mater. Chem. A*. 2019. Vol. 7, No. 45. P. 26162–26176.
- 16 Babu B., Talluri B., Gurugubelli T. R., Kim J., Yoo K. Effect of annealing environment on the photoelectrochemical water oxidation and electrochemical supercapacitor performance of SnO_2 quantum dots // *Chemosphere*. 2022. Vol. 286. Art. 131577.
- 17 Zaraska L., Gawlak K., Wiercigroch E., Malek K., Kozieł M., Andrzejczuk M., Marzec M. M., Jarosz M., Brzózka A., Sulka G. D. The effect of anodizing potential and annealing conditions on the morphology, composition and photoelectrochemical activity of porous anodic tin oxide films // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 319. P. 18–30.
- 18 Ilka M., Bera S., Kwon S.-H. Influence of surface defects and size on photochemical properties of SnO_2 nanoparticles // *Materials*. 2018. Vol. 11, No. 6. Art. 904.
- 19 Kar A., Olszówka J., Sain S., Sloman S.-R. I., Montes O., Fernández A., Pradhan S. K., Wheatley A. E. H. Morphological effects on the photocatalytic properties of SnO_2 nanostructures // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 810. Art. 151718.
- 20 Liu L. Z., Wu X. L., Gao F., Shen J. C., Li T. H., Chu P. K. Determination of surface oxygen vacancy position in SnO_2 nanocrystals by Raman spectroscopy // *Solid State Commun.* 2011. Vol. 151, No. 11. P. 811–814.
- 21 Luque P. A., Nava O., Soto-Robles C. A., Chinchillas-Chinchillas M. J., Garrafa-Galvez H. E., Baez-Lopez Y. A., Valdez-Núñez K. P., Vilchis-Nestor A. R., Castro-Beltrán A. Improved photocatalytic efficiency of SnO_2 nanoparticles through green synthesis // *Optik*. 2020. Vol. 206. Art. 164299.
- 22 Babu B., Reddy N. I., Yoo K., Kim D., Shim J. Bandgap tuning and XPS study of SnO_2 quantum dots // *Mater. Lett.* 2018. Vol. 221. P. 211–215.
- 23 Sun M., Su Y., Du C., Zhao Q., Liu Z. Self-doping for visible light photocatalytic purposes: construction of $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{SnO}_2:\text{Sn}^{2+}$ nanostructures with tunable optical and photocatalytic performance // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, No. 58. P. 30820–30827.
- 24 Davar F., Salavati-Niasari M., Fereshteh Z. Synthesis and characterization of SnO_2 nanoparticles by thermal decomposition of new inorganic precursor // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 496, No. 1–2. P. 638–643.
- 25 Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Юраков Ю. А., Попов А. Е., Коюда Д. А., Нестеров Д. Н., Спирин Д. Е., Овсянников Р. Ю., Турищев С. Ю. Исследование поверхностных дефектов в нитевидных кристаллах SnO_2 методами XANES и XPS // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, № 1. С. 145–152.
- 26 Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T., Shimomura S., Ouyang F., Tabata K., Yamaguchi Y. Photoemission study of the interaction of a reduced thin film SnO_2 with oxygen // *Surf. Sci.* 1999. Vol. 433–435. P. 226–229.
- 27 Summit R., Marley J. A., Borrelli N. F. The ultraviolet absorption edge of stannic oxide (SnO_2) // *J. Phys. Chem. Solids*. 1964. Vol. 25, No. 12. P. 1465–1469.
- 28 Spencer J. A., Mock A. L., Jacobs A. G., Schubert M., Zhang Y., Tadjer M. J. A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga_2O_3 , Al_2O_3 , In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , CdO , NiO , CuO , and Sc_2O_3 // *Appl. Phys. Rev.* 2022. Vol. 9, No. 1. Art. 011315.
- 29 Fajrina N., Tahir M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44, No. 2. P. 540–577.
- 30 Corredor J., Rivero M. J., Rangel C. M., Gloaguen F., Ortiz I. Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019. Vol. 94, No. 10. P. 3049–3063.
- 31 Al-Hamdi A. M., Rinner U., Sillanpää M. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: a review // *Process Saf. Environ. Prot.* 2017. Vol. 107. P. 190–205.
- 32 Villarreal T. L., Gómez R., González M., Salvador P. A kinetic model for distinguishing between direct and indirect interfacial hole transfer in the heterogeneous photooxidation of dissolved organics on TiO_2 nanoparticle suspensions // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, No. 52. P. 20278–20290.
- 33 Ouyang W., Muñoz-Batista M. J., Kubacka A., Luque R., Fernández-García M. Enhancing photocatalytic performance of TiO_2 in H_2 evolution via Ru co-catalyst deposition // *Appl. Catal., B*. 2018. Vol. 238. P. 434–443.
- 34 Chen W.-T., Chan A., Al-Azri Z. H. N., Dosado A. G., Nadeem M. A., Sun-Waterhouse D., Idriss H., Waterhouse G. I. N. Effect of TiO_2 polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO_2 photocatalysts for H_2 production in alcohol-water mixtures // *J. Catal.* 2015. Vol. 329. P. 499–513.
- 35 Sun M., Gong Z., Zhang Z., Li Y., Xie D., Wu F., Li R. Dependence of photoelectrochemical water splitting for oriented- SnO_2 on carrier behaviors: concentration, depletion and transportation // *Thin Solid Films*. 2021. Vol. 732. Art. 138794.
- 36 Yoon K. H., Nam D. J. Photoelectrochemical behaviour of SnO_2 thin-film electrodes prepared by ultrasonic spray pyrolysis // *J. Mater. Sci.* 1995. Vol. 30, No. 13. P. 3415–3420.
- 37 Knapik A., Syrek K., Kozieł M., Zaraska L. Cathodic deposition of SnO_2 layers on transparent conductive substrates and their photoelectrochemical activity // *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. Vol. 111. P. 380–388.