

УДК 544.022.343.7; 544.653

**ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА****Мурашкина А.А., Рудакова А.В., Михайлов Р.В., Глазкова Н.И., Рябчук В.К.**
*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Санкт-Петербург, e-mail: brigg7@yandex.ru*

В работе представлены результаты исследования влияния допирования алюминием диоксида титана на его чувствительность к видимому свету. Фоточувствительность диоксида титана оценивалась методом измерения спектральных зависимостей фототока в электрохимической ячейке. Electrodes в виде нанесенных на проводящее стекло тонких пленок из номинально чистого и допированного (0,1 масс. % Al) диоксида титана были получены методом погружения в металлоорганический гель. Установлено, что допирование алюминием не приводит к изменению кристаллической структуры (анатаз) и морфологии пленок. Вместе с тем для электродов из допированного диоксида титана в сравнении с контрольным электродом наблюдается, во-первых, увеличение квантовой эффективности фототока в области собственного поглощения и, во-вторых, появляется заметный фотоотклик в области несобственного поглощения в виде широкого пика с максимумом около 500 нм. Появление фотоактивности диоксида титана в видимой области спектра при замещении части ионов Ti^{4+} на Al^{3+} при допировании связывается с образованием дефектов вакансионного типа в анионной подрешетке TiO_2 по механизму компенсации. Рассмотрен возможный механизм фотовозбуждения наведенных допированием дефектов, приводящий к появлению фотоактивности диоксида титана в видимой области спектра.

Ключевые слова: фотоэлектрохимия, диоксид титана, сенсбилизация к видимому свету, допирование**PHOTOELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF TiO_2 -BASED ELECTRODES****Murashkina A.A., Rudakova A.V., Mikhaylov R.V., Glazkova N.I., Ryabchuk V.K.**
Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, e-mail: brigg7@yandex.ru

The effect of aluminum doping on titanium dioxide sensitivity to visible light has been studied. The photosensitivity of titanium dioxide was estimated by measuring of spectral dependencies of photocurrent by the photoelectrochemical cell. Electrodes from nominally pure and doped (0,1 wt. %, Al) supported at conducting glass plates were obtained by dip-coating method using metal-organic gel. No effect of dip-coating on crystalline structure (anatase) and morphology of titanium thin film electrodes were found. At that, two features were observed for doped titanium electrodes: 1) the increase of photocurrent in fundamental absorption band of titanium dioxide and 2) the appearance of photoresponse in extrinsic absorption region. The latter looks as wide band with maximum near 500 nm. The visible light activity of titanium dioxide arising due to the substitution of dopant ions Al^{3+} for lattice Ti^{4+} captions may be explained by formation of compensated defects (oxygen vacancies). The possible mechanism of photoexcitation of doped titanium in visible with generation of photocarriers is discussed.

Keywords: photoelectrochemistry, titanium dioxide, sensitization to visible light, doping

Диоксид титана и композитные материалы, создаваемые на его основе, перспективны как рабочие материалы в фотоэлектрохимических и фотоэлектрохимических устройствах преобразования солнечной энергии в химическую и электрическую энергию [1, 2]. Они применяются также для очистки воды и воздуха, для создания самоочищающихся покрытий, работающих за счет фотокаталитического эффекта и эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности, для разработки фотобактерицидных покрытий и как сенсоры [3–5]. Среди других фотоактивных материалов диоксид титана выделяется расположением энергетических зон относительно редокс-потенциалов воды, химической стойкостью, нетоксичностью и дешевизной. Вместе с тем ширина энергетической щели TiO_2 (примерно 3,0 и 3,2 эВ для модификаций рутила и анатаза соответственно) доста-

точно велика, поэтому только около 4–5% достигающего поверхности Земли солнечного излучения поглощается диоксидом титана в области собственного поглощения с генерацией фотоэлектронов и фотодырок – восстановителей и окислителей в гетерогенных фотохимических реакциях. По этой причине одной из основных проблем повышения эффективности диоксида титана в фотокаталитических и фотоэлектрохимических процессах является его сенсбилизация к видимому свету.

Большинство исследователей вслед за пионерской работой Асаши с соавторами [6] связывают сенсбилизацию при допировании диоксида титана с образованием в его энергетическом спектре «примесных подзон», выражающемся в так называемом «сужении запрещенной зоны», что часто подтверждается результатами теоретических расчетов, в частности – для диоксида

титана, допированного азотом [7]. Согласно альтернативной точке зрения поглощение, возникающее при допировании диоксида титана большинством примесей, обусловлено дефектами, возникающими за счет компенсации примеси. При этом, независимо от природы вводимой примеси, спектры поглощения допированного диоксида титана могут быть описаны как суперпозиция полос поглощения собственных дефектов TiO_2 [8].

Целью данной работы являлось фотоэлектрохимическое исследование фотоактивности диоксида титана, допированного алюминием. Для этого использовались фотоэлектроды с нанесенными на проводящее стекло номинально чистыми и допированными алюминием (0,1 масс.%) слоями диоксида титана. Наш интерес к исследованию фотоактивности диоксида титана, допированного алюминием, вызван обнаружением выраженного фотохромного эффекта на керамических слоях диоксида титана, полученных термоокислением металлического технического титана с содержанием алюминия 0,2–0,5 масс. % [9].

Экспериментальная часть

Образцы (номинально чистый TiO_2 и допированный 0,1 вес.% алюминия) синтезировали методом сжигания металлорганической композиции с использованием изопропоксидов титана и алюминия в качестве исходных компонентов. Изопропоксиды титана и алюминия смешивали в соответствии со стехиометрическим соотношением в среде изопро-

пилового спирта и добавлением лимонной кислоты в качестве комплексообразователя в соотношении: ионы металла/лимонная кислота – 1/3. Полученную гелеобразную массу использовали в качестве основы для нанесения тонкослойных поликристаллических покрытий на проводящее стекло (покрытое смешанным оксидом индия-олова, ИТО-стекло, $R = 15 \text{ Ом}$) методом погружения с использованием дип-коутера Dip Coater Small Single Vessel (Nima Biolin Scientific). Окончательный отжиг и формирование нанесенных на стекло слоев диоксида титана осуществлялись при температуре 500°C в течение 3 часов.

Кристаллическая структура материала электродов определялась методом рентгенофазового анализа (Дифрактометр Bruker «D8 DISCOVER»). Морфологию электродов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Supra 40 VP system).

Электрохимические исследования проводились в трех-электродной ячейке на потенциостате Reference 600 (Gamry Instruments, Inc) с хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым противозлектродом. Исследования зависимости фототока от длины волны проводились с использованием ртутно-ксеноновой Hg-Xe-лампы (1 KВт, Oriel) и монохроматора (МДР-12, ЛОМО).

Результаты исследования и их обсуждение

Согласно рентгенофазовому анализу РФА, тонкослойные электроды состава TiO_2 и 0,1 масс.% Al-TiO_2 после отжига при 500°C кристаллизуются в фазу анатаза.

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности электрода на основе чистого TiO_2 и допированного 0,1 масс.% алюминия.

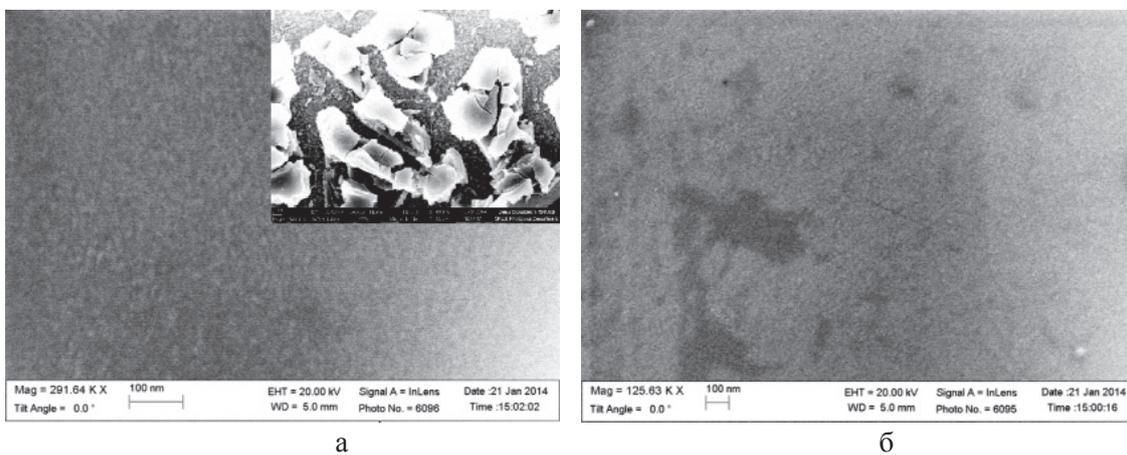


Рис. 1. Микрофотографии поверхности чистого TiO_2 (а) и допированного 0,1 (б) масс.% алюминия электродов

Как видно из рис. 1, поверхность проводящего стекла полностью покрыта слоем полупроводника. В случае допирования 0,1 масс.% Al поверхность электрода неоднородна, однако микрофотографии в более широком масштабе указывают на локальный характер не-

однородного распределения слоя полупроводника. Неоднородность слоя выражена в неравномерном распределении оксидного полупроводника состоящего из более крупных агломератов, полученных при больших скоростях вытягивания (100 мм/мин) (рис. 1, б).

С целью обнаружения эффекта сенсibilизации диоксида титана введением примеси алюминия регистрировались спектральные зависимости фототока при облучении электродов монохроматическим светом, по которым рассчитывались спектральные зависимости квантовых эффективностей $h(\lambda)$:

$$\eta(\lambda) = \left(\frac{dN_e}{dt} / \frac{dN_{ph}}{dt} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где dN_e/dt и dN_{ph}/dt – число фотогенерированных в единицу времени электронов и N_ϕ – число фотонов, падающих на электрод в единицу времени.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости $h(\lambda)$ для электродов с номинально чистым ($x=0$) и допированным алюминием ($x=0,1$) диоксидом титана. Установлено, что во всем спектральном диапазоне зависимость фототока от интенсивности света линейна.

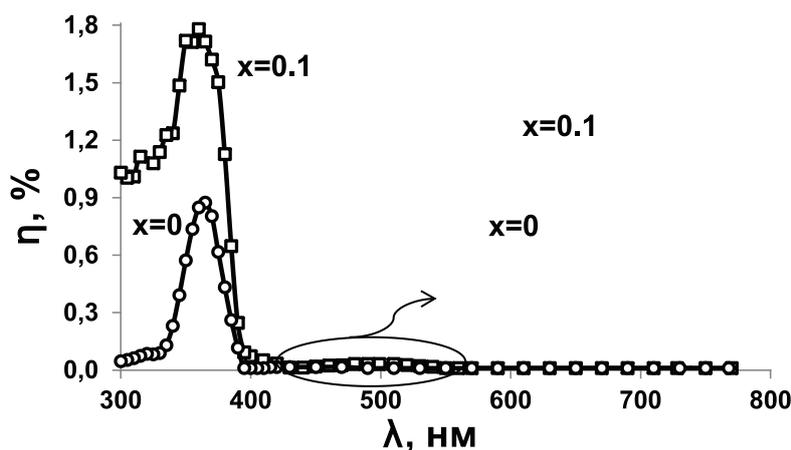


Рис. 2. Зависимость квантовой эффективности фототока от длины волны для электродов на основе TiO_2 .

В области собственного поглощения диоксида титана ($\lambda < 380$ нм) спектральные зависимости квантовой эффективности фототока имеют типичный для диоксидтитановых электродов вид (см., например, [10]). Отметим, что квантовая эффективность допированного алюминием образца при возбуждении в собственной области поглощения диоксида титана оказалась выше, чем квантовая эффективность номинально чистого образца. Аналогичное влияние допирования на фототок при возбуждении в собственной области TiO_2 наблюдалось, например, для нанотрубчатых электродов, полученных методом гидротермального синтеза и допированных азотом [11]. Таким образом, наблюдавшееся нами увеличение квантовой эффективности электродов, возможно, свидетельствует об уменьшении рекомбинационных потерь фотоносителей при допировании алюминием, которое не связано непосредственно с появлением вызванного допированием фотоотклика в несобственной области поглощения.

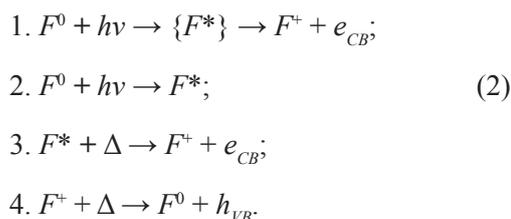
В результате внедрения алюминия в области несобственного поглощения диок-

сида титана появляется дополнительный фотоотклик: широкий пик при 450–550 нм с максимумом примерно 500 нм (2,5 эВ) (рис. 2, вставка).

Известно, что допирование диоксида титана алюминием [12], как и многими другими металлическими и неметаллическими примесями, приводит к появлению заметного, как правило, бесструктурного поглощения в видимой области спектра [9]. Как уже отмечалось выше (Введение), на основании большого числа данных о наведенном допировании различными примесями поглощения в дисперсных образцах диоксида титана авторы работы [9] выделили ряд полос поглощения с максимумами при примерно 2,9; 2,5 и 2,0 эВ. Эти полосы были отнесены к собственным дефектам. Такими дефектами в TiO_2 могут быть центры окраски F-типа, т.е. анионные вакансии с одним (F^+ -центры) или двумя (F^0 -центры) локализованными электронами.

Как следует из рис. 2 (вставка), широкий пик при примерно 500 нм в зависимости $h(\lambda)$ близки по положению максимума к одной из полос поглощения (AB2

в обозначениях авторов [9]), приписанной F-центрам. Действительно, при замещении ионов титана Ti^{4+} на ионы алюминия Al^{3+} в решетке диоксида титана можно ожидать образования компенсирующих анионных вакансий, которые при захвате электронов образуют F-центры окраски. При расположении уровней основного и возбужденного состояний F-центров внутри энергетической щели или возбужденного состояния F-центра в зоне проводимости) возможна генерация фотоэлектронов и фотодырок по следующей схеме [9]:



Здесь стадия 1 описывает процесс фотоионизации F^0 -центра при поглощении фотона ($h\nu$) с образованием электрона в зоне проводимости (e_{CB}), а стадии 2 и 3 – т.н. фототермическую ионизацию F -центра, при которой на стадии 2 образуется возбужденное состояние (F^*) центра, энергетический уровень которого расположен в запрещенной зоне под зоной проводимости. На стадии 3 за счет энергии термического возбуждения (Δ) происходит ионизация F -центра. В любом случае при фотовозбуждении F -центра фотонами с энергией меньшей ширины энергетической щели ($E_{hn} < E_g$) образуются свободные электроны и F^g -центры. Последние, в свою очередь, могут в результате термического возбуждения захватывать электрон валентной зоны (стадия 4) с образованием свободной дырки (h_{VB}) в валентной зоне. В целом процессы, представленные на схеме (2), качественно описывают парную генерацию свободных фотоносителей с регенерацией поглощающего свет F -центра, что эквивалентно фотовозбуждению диоксида титана в собственной области поглощения.

Заключение

При допировании диоксида титана алюминием появляется фоточувствительность (поглощение) в видимой области спектра, которую можно связать с появлением дефектов вакансионного типа в кислородной подрешетке по механизму компенсации при замещении ионами Al^{3+} катионов Ti^{4+} в диоксиде титана. Один из максимумов спектральных зависимостей квантовой эффективности фототока располагается вблизи 500 нм ($\approx 2,5$ эВ). По положению этот максимум соответ-

ствует известной полосе поглощения собственных дефектов (максимум при 2,55 эВ, полуширина – примерно 0,5 эВ) [8], которая характерна для диоксида титана, допированного различными примесями. Таким образом, полученные результаты подтверждают гипотезу авторов работы [8] о том, что фотоактивность допированного диоксида титана в видимой области спектра обусловлена поглощением света собственными дефектами. Роль вводимой примеси при этом сводится к увеличению их числа и, возможно, к стабилизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ – МК-2233.2014.3 и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) – проект 13-03-00620 А. Авторы выражают благодарность ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Наноконструирование фотоактивных материалов» СПбГУ.

Список литературы

1. Nakata K., Ochiai T., Murakami T., Fujishima, A. Photoenergy conversion with TiO2 photocatalysis: New materials and recent applications // *Electrochim. Acta.* – 2012. Vol. 84. – P. 103–111.
2. Fujishima, A., Zhang X., Tryk D.A. TiO2 photocatalysis and related surface phenomena // *Surf. Sci. Rep.* – 2008. – Vol. 63. – P. 516–582.
3. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis // *Surf. Sci. Rep.* – 2011. – Vol. 66. – P. 185–29.
4. Robertson P., Robertson J., Bahnemann D. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis // *J. of Hazardous Materials.* – 2012. – Vol. 211–212. – P. 161–173.
5. Chen X., Mao S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107, № 7. – P. 2891–2959.
6. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides // *Science.* – 2001. – Vol. 293. – P. 269–271.
7. Livraghi S., Paganini M. C., Giamello E., Selloni A., Di Valentin C., Pacchioni G.-F. Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 15666–15671.
8. Kuznetsov V.N., Serpone N. On the Origin of the Spectral Bands in the Visible Absorption Spectra of Visible-Light-Active TiO₂ Specimens Analysis and Assignments // *Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – P. 15110–15123.
9. Kuznetsov V.N., Ryabchuk V.K., Emeline A.V., Mikhaylov R.V., Rudakova A.V., Serpone N. Thermo- and Photo-stimulated Effects on the Optical Properties of Rutile Titania Ceramic Layers Formed on Titanium Substrates // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25. – P. 170–177.
10. Wang G., Ling Y., Wang H., Lu X., Li Y. Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting // *J. of Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2014. – Vol. 19. – P. 35–51.
11. Hoang S., Guo S.W., Hahn N.T., Bard A.J., Mullins C.B. Visible light driven photoelectrochemical water oxidation on nitrogen-modified TiO₂ nanowires // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12. – P. 26–32.
12. Cheng-Yen Tsai, Tien-Ho Kuo, Hsing-Cheng His. Fabrication of Al-Doped TiO₂ Visible-Light Photocatalyst for Low-

Concentration Mercury Removal // *Int. J. of Photoenergy*. – 2012. – Vol. 2012. – Article ID 874509. 8 p.

References

1. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides // *Science*. 2001. Vol. 293. pp. 269–271
2. Chen X., Mao S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chem. Rev.*, 2007, Vol. 107, no 7, pp. 2891–2959.
3. Cheng-Yen Tsai, Tien-Ho Kuo, Hsing-Cheng His, *Int. J. of Photoenergy*, Vol. 2012, Article ID 874509, 8 p.
4. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena // *Surf. Sci. Rep.* 2008. Vol. 63. pp. 516–582.
5. Henderson A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis // *Surf. Sci. Rep.* 2011. Vol. 66. pp. 185–29.
6. Hoang S., Guo S.W., Hahn N.T., Bard A.J., Mullins C.B., *Nano Lett.*, 2012, Vol. 12, pp. 26–32.
7. Kuznetsov V. N., Serpone N. On the Origin of the Spectral Bands in the Visible Absorption Spectra of Visible-Light-Active TiO₂ Specimens Analysis and Assignments // *Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. pp. 15110–15123.
8. Kuznetsov V.N., Ryabchuk V.K., Emeline A.V., Mikhaylov R.V., Rudakova A.V., Serpone N. Thermo- and Photo-stimulated Effects on the Optical Properties of Rutile Titania Ceramic Layers Formed on Titanium Substrates // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25. pp. 170–177.
9. Livraghi S., Paganini M. C., Giamello E., Selloni A., Di Valentin C., Pacchioni G.-F. Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. pp. 15666–15671.
10. Nakata K., Ochiai T., Murakami T., Fujishima, A. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol.84. pp. 103–111.
11. Robertson P., Robertson J., Bahnemann D. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis // *J. of Hazardous Materials.* 2012. Vol. 211–212. pp. 161–173.
12. Wang G., Ling Y., Wang H., Lu X., Li Y Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting // *J. of Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2014. Vol. 19. pp. 35–51.

Рецензенты:

Цыганенко А.А., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой «Общая физика – 2» физического факультета, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург;
 Емелин А.В., д.ф.-м.н., зам. заведующего лабораторией «Фотоактивные нанокompозитные материалы», Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 01.10.2014.