

# Получение и свойства электродов на основе тонких пленок композитных материалов вида $\text{BiFeO}_3/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ для фотоэлектрохимического разложения воды

© А.Б. Никольская<sup>1</sup>, С.С. Козлов<sup>1</sup>, О.В. Алексеева<sup>1</sup>, О.К. Карягина<sup>1</sup>, Е.К. Косарева<sup>2</sup>,  
В.И. Петрова<sup>1</sup>, Л.Л. Ларина<sup>1</sup>, О.И. Шевалеевский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

E-mail: anickolskaya@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2025 г.

В окончательной редакции 22 июля 2025 г.

Принято к публикации 28 июля 2025 г.

Получены и исследованы тонкие пленки композитных материалов вида  $\text{BiFeO}_3/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ , где  $\text{BiFeO}_3$  представляет собой соединение, обладающее свойствами мультиферроика, а соединение  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  относится к классу двойных перовскитов. На основе этих материалов созданы фотоаноды для получения „зеленого“ водорода путем фотоэлектрохимического разложения воды. Показано, что композиты вида  $\text{BiFeO}_3/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  с содержанием  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  50 mass% обладают улучшенными в сравнении с  $\text{BiFeO}_3$  фотокаталитическими свойствами, и их использование в качестве фотоанодов позволяет повысить эффективность получения водорода в процессе электролиза воды.

**Ключевые слова:** зеленый водород, электролиз воды, электроды, композитные материалы.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.24.62100.8077

Ключевой задачей современной мировой энергетики является переход к ресурсосберегающим технологиям и широкому внедрению возобновляемых источников энергии [1]. Одним из наиболее перспективных и экологически безопасных энергоносителей считается „зеленый“ водород, который генерируется в процессе электролиза воды под действием энергии солнечного излучения [2]. В связи с этим важной задачей является разработка высокоэффективных электролитических систем разложения воды, а также поиск новых материалов высокой проводимости, устойчивых к водной среде, для их электродов [3]. Необходимыми для этой цели параметрами обладают мультиферроики, которые характеризуются не только высокой скоростью переноса носителей зарядов, но и высокой эффективностью их разделения под воздействием внешнего электрического поля [4]. Особенный интерес представляет химически стабильное соединение со структурой перовскита  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), так как его легко синтезировать простыми методами из недорогостоящих материалов [5]. Однако фотокаталитические свойства данного материала ограничивают эффективность генерации „зеленого“ водорода в процессе электролиза воды [5,6]. Данная проблема может быть решена путем создания новых видов композитных материалов на основе BFO с улучшенными фотоэлектрическими и каталитическими свойствами [6].

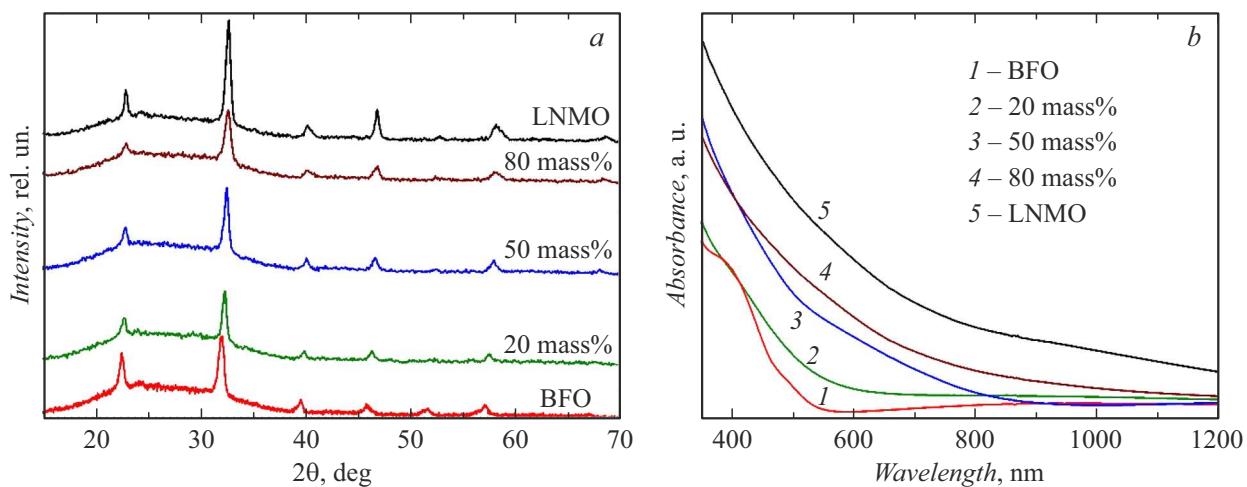
В настоящей работе были получены и исследованы тонкие пленки композитных материалов вида BFO/LNMO, где LNMO — соединение со структурой  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ , относящееся к классу двойных перовскитов и характеризующееся высокой светочувствительностью.

Также выбор LNMO был обусловлен значительно более узкой запрещенной зоной ( $\sim 1$  eV), большим значением времени жизни носителей зарядов и более высокой стабильностью.

Тонкие пленки BFO, LNMO и BFO/LNMO с различным содержанием LNMO (20, 50, 80 mass%) были синтезированы методом „мягкой химии“. Соответствующие прекурсоры —  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — в стехиометрических количествах растворяли в смеси 2-этоксистанола и уксусной кислоты (объемное соотношение 4:1). Полученные растворы наносили на поверхность подложки методом центрифугирования (spin-coating) при 3000 грт в течение 30 s с последующим отжигом в течение 3 h в муфельной печи при 600 °C. Толщина полученных слоев составляла 300–400 nm.

Для исследования структурных, морфологических и оптических свойств тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO в качестве подложки использовались непроводящие стекла (float glass). Для создания электродов и исследования фотокаталитических свойств изучаемые пленки наносились на стеклянные подложки, покрытые проводящим слоем FTO (оксид олова  $\text{SnO}_2$ , додиранный ионами фтора  $\text{F}^-$ ) и тонким слоем из наночастиц  $\text{TiO}_2$ .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (Россия). Оптические данные получались на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 с интегрирующей сферой ISR-3100 (Япония). Морфология поверхности образцов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии



**Рис. 1.** Дифрактограммы (a) и спектры оптического поглощения (b) тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO с различным содержанием LNMO (20, 50 и 80 mass%).

(ACM) с использованием микроскопа NTEGRAL Prima (NT-MDT, Россия). Измерение эффективности процесса электролиза воды под действием света с использованием разработанных электродов проводилось методом вольтамперометрии с линейной разверткой в электрохимической ячейке с платиновым противоэлектродом. В качестве электролита использовался 1 М KOH. Запись вольт-амперных характеристик осуществлялась на измерительной системе 4200-SCS (Keithley, США) с использованием имитатора солнечного излучения Abet 10500 (Abet Technologies, США) в стандартных условиях освещения AM1.5G (1000 W/m<sup>2</sup>).

Фазовый состав синтезированных тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO с различным содержанием LNMO (20, 50, 80 mass%) был подтвержден данными PCA. Соответствующие дифрактограммы приведены на рис. 1, a, положение идентифицируемых пиков хорошо коррелирует с литературными данными [7]. Для композитных материалов BFO/LNMO предполагается сосуществование кристаллических фаз BFO и LNMO в объеме пленки.

На рис. 1, b приведены спектры поглощения для тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO, синтезированных на непроводящих стеклянных подложках. На основании этих данных по формуле Тауца для прямых переходов [8] были вычислены значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  (табл. 1). Видно, что поглощение света в тонкой пленке BFO наблюдается в узком диапазоне видимого спектра, что ограничивает возможности

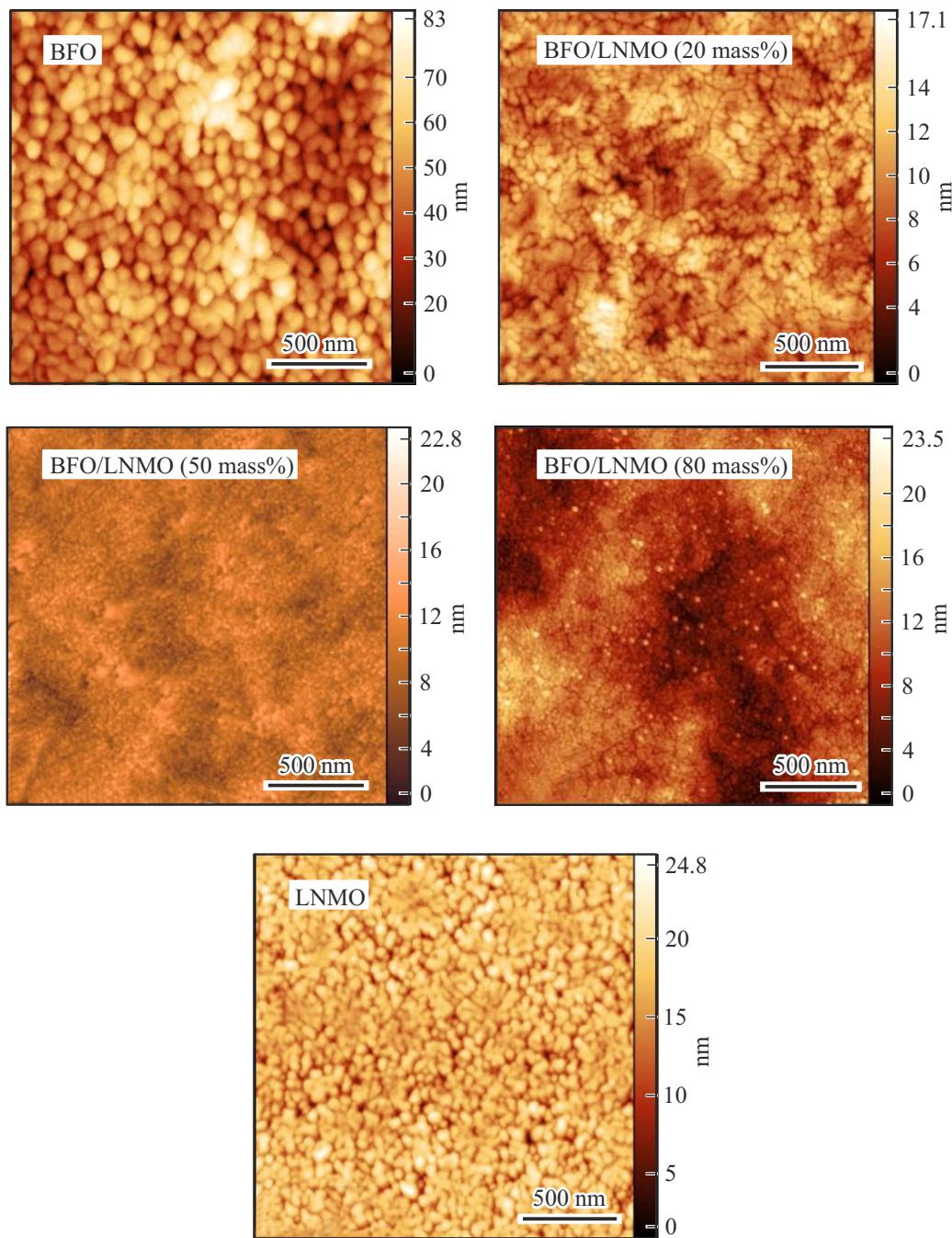
применения этого материала в фотокатализе. Однако с увеличением содержания фазы LNMO в композитном образце BFO/LNMO величина  $E_g$  уменьшается вплоть до 1.5 eV, что значительно повышает долю поглощаемого света в видимом диапазоне. Полученные данные демонстрируют возможность оптимизации оптических характеристик композитных пленок BFO/LNMO путем изменения их состава, что открывает перспективы для разработки новых материалов с улучшенными фотокаталитическими свойствами.

Морфологические характеристики тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO на непроводящих стеклянных подложках были изучены методом ACM. На рис. 2 представлены ACM-изображения поверхности всех исследуемых образцов. Видно, что во всех случаях были получены непрерывные пленки, размер частиц в которых варьировался в пределах 10–70 nm. С повышением содержания LNMO до 50 mass% поверхность композитных пленок становится более однородной: уменьшаются размер частиц и количество промежутков между ними. Для образца BFO/LNMO (80 mass%) однородность снова нарушается, что подтверждается расчетами на основе ACM-данных, учитывающих величины среднеквадратичной шероховатости поверхности  $S_q$  и среднего размера частиц  $d$  (табл. 2). По мере увеличения содержания LNMO в образцах указанные параметры сначала существенно снижаются (в 7–8 раз) и в случае образца BFO/LNMO (50 mass%) достигают минимума, а затем снова повышаются.

Суммируя полученные выше данные, можно сделать вывод, что включение фазы LNMO в слой BFO и варьирование их соотношения позволяют регулировать оптические и структурные свойства образца на их основе. Также следует отметить, что предложенный в настоящей работе метод синтеза тонких пленок композитных материалов BFO/LNMO позволяет получать высококачественные тонкие нанослои с минимальным

**Таблица 1.** Значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  (в eV) для тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO

BFO	BFO/LNMO			LNMO
	20 mass%	50 mass%	80 mass%	
2.8	2.4	1.7	1.5	1.1



**Рис. 2.** ACM-изображения поверхности тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO.

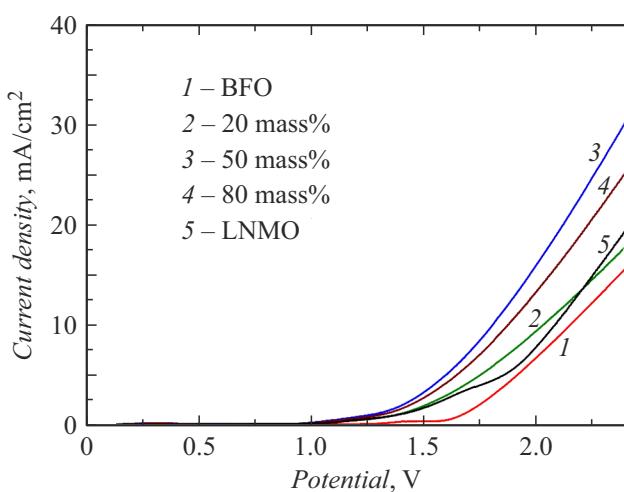
размером частиц (до 16 nm). Этот метод оказался более эффективным и менее трудоемким по сравнению с часто используемым в литературе золь-гель-методом [7].

На рис. 3 приведены вольтамперограммы процесса электролиза воды под действием света с использованием разработанных фотоанодов. Для электродов на основе тонких пленок BFO/LNMO (50 mass%) наблюдалась наиболее высокая эффективность электролиза. Полученные результаты можно объяснить наиболее оптимальными оптоэлектронными и морфологическими свойствами пленки BFO/LNMO в данном случае.

В результате проведенных исследований было установлено, что синтезированные композитные материалы BFO/LNMO и фотоаноды на их основе могут быть успешно использованы в электролитических системах для генерации „зеленого“ водорода. Было показано, что разработанные композиты вида BFO/LNMO в сравнении с соединением BFO обладают улучшенными структурными свойствами и характеризуются более узкой запрещенной зоной, что позволяет существенно повысить выход водорода в процессе электролиза. Наилучшие результаты были получены с использованием фотоанода

**Таблица 2.** Среднеквадратичная шероховатость поверхности  $S_q$  и средний диаметр частиц  $d$  для тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO

Содержание LNMO, mass%	$S_q$ , nm	$d$ , nm
0	$11.6 \pm 0.9$	$130 \pm 1$
20	$2.3 \pm 0.7$	$67 \pm 1$
50	$1.7 \pm 0.4$	$16.7 \pm 0.3$
80	$3.0 \pm 0.9$	$37.9 \pm 0.5$
100	$2.1 \pm 0.1$	$87 \pm 2$



**Рис. 3.** Вольтамперограммы для фотоанодов на основе тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO с различным содержанием LNMO (20, 50 и 80 mass%) в ходе процесса электролиза воды в 1 M растворе KOH.

на основе композитного материала BFO/LNMO, в котором количественное содержание обоих соединений находилось в равных долях (1:1).

### Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИБХФ РАН (номер госрегистрации проекта 125020401357-4).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] D. Gayen, R. Chatterjee, S. Roy, Int. J. Environ. Sci. Technol., **21** (5), 5285 (2024). DOI: 10.1007/s13762-023-05380-z
- [2] A.K. Worku, D.W. Ayele, D.B. Deepak, A.Y. Gebreyohannes, S.D. Agegnehu, M.L. Kolhe, Adv. Energy Sust. Res., **5** (5), 2300273 (2024). DOI: 10.1002/aesr.202300273
- [3] T. Ikuerowo, S.O. Bade, A. Akinmoladun, B.A. Oni, Int. J. Hydrot. Energy, **76**, 75 (2024). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.139
- [4] L. Liu, H. Huang, Chem. Eur. J., **28** (16), e202103975 (2022). DOI: 10.1002/chem.202103975
- [5] Y. Nassereddine, M. Benyoussef, B. Asbani, M. El Marssi, M. Jouiad, Nanomaterials, **14** (1), 51 (2023). DOI: 10.3390/nano14010051
- [6] T. Zhou, T. Zhai, H. Shen, J. Wang, R. Min, K. Ma, G. Zhang, Chemosphere, **339**, 139678 (2023). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139678
- [7] M.S. Sheikh, D. Ghosh, T.K. Bhowmik, A. Dutta, S. Bhattacharyya, T.P. Sinha, Mater. Chem. Phys., **244**, 122685 (2020). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.122685
- [8] Ł. Haryński, A. Olejnik, K. Grochowska, K. Siuzdak, Opt. Mater., **127**, 112205 (2022). DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112205