

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. Никольская¹, С.С. Козлов¹, О.В. Алексеева¹, О.К. Карягина¹, Е.К. Косарева²,
В.И. Петрова¹, Л.Л. Ларина¹, О.И. Шевалеевский¹

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

² 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 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 BiFeO_3 фото-каталитическими 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 BiFeO_3 (BFO), так как его легко синтезировать простыми методами из недорогих 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 (~ 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-этоксиэтанола и уксусной кислоты (объемное соотношение 4:1). Полученные растворы наносили на поверхность подложки методом центрифугирования (spin-coating) при 3000 rpm в течение 30 с 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 SnO_2 , допированный ионами фтора F^-) и тонким слоем из наночастиц TiO_2 .

Рентгеноструктурный анализ (PCA) 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

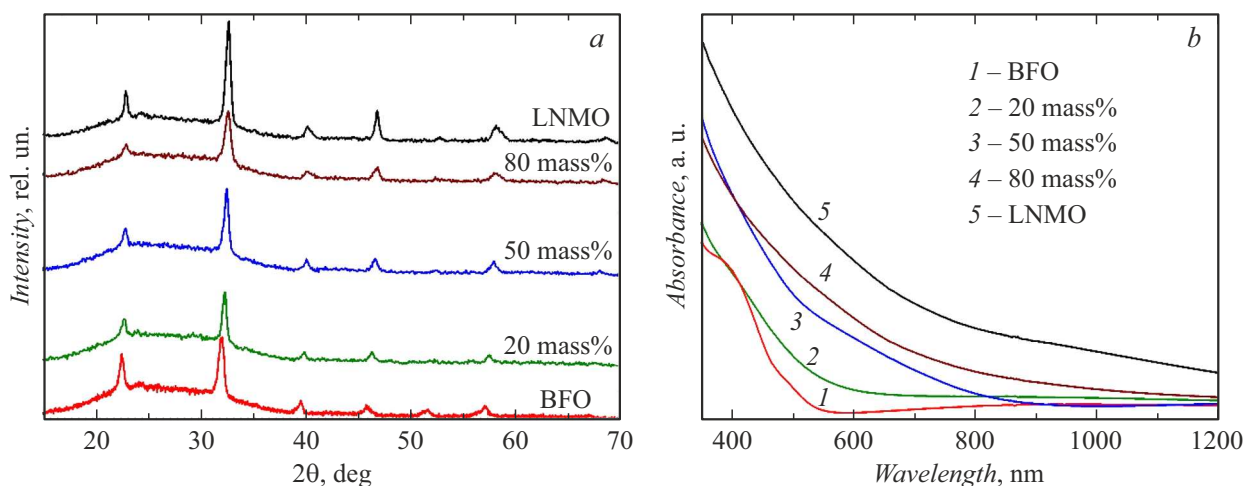


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и спектры оптического поглощения (b) тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO с различным содержанием LNMO (20, 50 и 80 mass%).

(ACM) с использованием микроскопа NTEGRA 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 противэлектродом. 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/m²).

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, а, 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

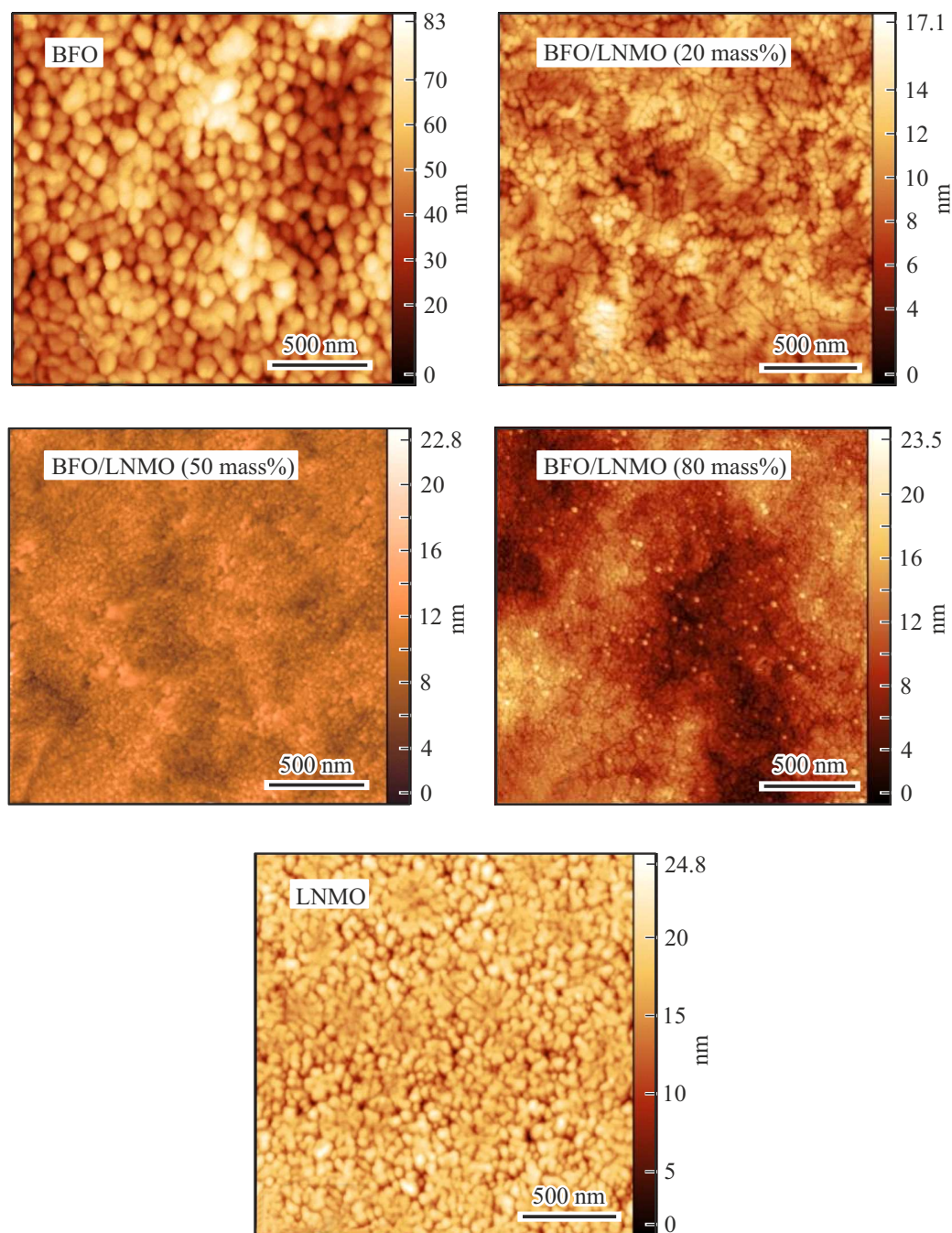


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO.

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 ± 0.9	130 ± 1
20	2.3 ± 0.7	67 ± 1
50	1.7 ± 0.4	16.7 ± 0.3
80	3.0 ± 0.9	37.9 ± 0.5
100	2.1 ± 0.1	87 ± 2

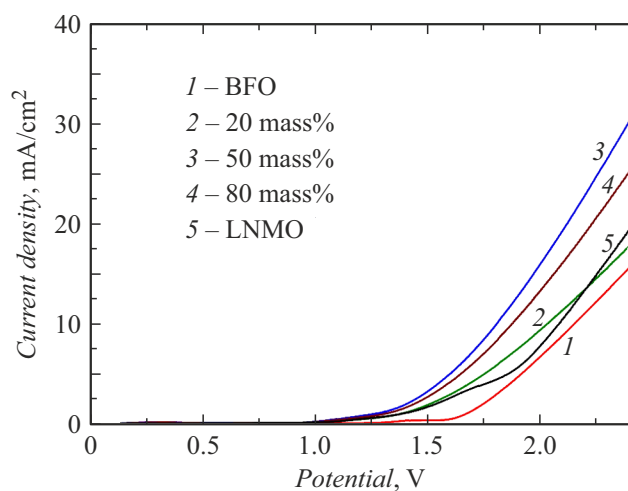


Рис. 3. Вольтамперограммы для фотоанодов на основе тонких пленок BFO, LNMO и BFO/LNMO с различным содержанием LNMO (20, 50 и 80 mass%) в ходе процесса электролиза воды в 1 М растворе KOH.

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. Hydrog. 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. Bhat-tacharyya, 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