

EDN: VUSFMS

УДК 541.145: 541.138

Synthesis and Activation of TiO₂ Photonic Crystal Structures for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting

Tatyana A. Kenova^{*a},
Nikolay A. Zos'ko^a, Maxim V. Pyatnov^{b, c},
Aleksandr S. Aleksandrovsky^{b, c}, Nikolay G. Maksimov^a,
Anatoly M. Zhizhaev^a and Oxana P. Taran^{a, c}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"*

^b*L.V. Kirensky Institute of Physics SB RAS
Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"*

^c*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 24.11.2023, received in revised form 12.02.2024, accepted 14.02.2024

Abstract. TiO₂ photonic crystal nanostructure films are anodically synthesized with pulsed and stepwise voltage changes. The obtained photonic structures were activated by cyclic voltammetry in 0.5M Na₂SO₄. The photoelectrochemical activity of the electrodes was studied in the water splitting reaction in the wavelength range 360–700 nm. Activation leads to a change in the band gap energy, a red shift in the IPCE spectrum and an increase in its values in the studied wavelength range.

Keywords: photonic-crystal TiO₂ nanostructures, TiO₂ photonic crystals activation, photoelectrochemical activity, water splitting.

Acknowledgment. The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation and the Krasnoyarsk Regional Fund for Support of Scientific and Scientific-Technical Activities No. 22–22–20078, <https://rscf.ru/project/22–22–20078> / using the equipment of the Krasnoyarsk regional Center for Collective use of the FITC KNC SB RAS.

Citation: Kenova T. A., Zos'ko N. A., Pyatnov M. V., Aleksandrovsky A. S., Maksimov N. G., Zhizhaev A. M., Taran O. P. Synthesis and activation of TiO₂ photonic crystal structures for enhanced photoelectrochemical water splitting. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(1), 27–38. EDN: VUSFMS



Получение и активация TiO_2 фотонно-кристаллических структур для повышения эффективности реакции фотоэлектрохимического разложения воды

Т. А. Кенова^а, Н. А. Зосько^а,
М. В. Пятнов^{б, в}, А. С. Александровский^{б, в},
Н. Г. Максимов^а, А. М. Жижаев^а, О. П. Таран^{а, в}
^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» |
^бИнститут физики им. Л. В. Киренского СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Наноструктурированные фотонно-кристаллические пленки TiO_2 анодно синтезированы при импульсном и ступенчатом изменениях напряжения. Полученные фотонные структуры активированы методом циклической вольтамперометрии в 0,5М Na_2SO_4 . Фотоэлектрохимическая активность электродов исследована в реакции разложения воды в области длин волн 360–700 нм. Активация приводит к изменению энергии запрещенной зоны, красному сдвигу спектра IPCE и увеличению его значений в исследованном диапазоне длин волн.

Ключевые слова: фотонно-кристаллические TiO_2 наноструктуры, активация TiO_2 фотонных кристаллов, фотоэлектрохимическая активность, разложение воды.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности № 22–22–20078, <https://rscf.ru/project/22–22–20078/> с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Кенова Т. А., Зосько Н. А., Пятнов М. В., Александровский А. С., Максимов Н. Г., Жижаев А. М., Таран О. П. Получение и активация TiO_2 фотонно-кристаллических структур для повышения эффективности реакции фотоэлектрохимического разложения воды. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(1). С. 27–38. EDN: VUSFMS

Введение

Фотоэлектрохимическое разложение воды является одним из наиболее привлекательных процессов для преобразования и сохранения солнечной энергии в виде водорода, поскольку протекает с раздельным выделением H_2 и O_2 [1, 2]. Разработка эффективных и стабильно работающих фотоэлектродов для этого процесса является важной задачей. Несмотря на низкую теоретическую эффективность преобразования солнечной энергии в водород (< 1,2 %) из-за высокой запрещенной зоны (3,2 эВ для анатаза), TiO_2 является одним из наиболее перспективных фотокатализаторов благодаря своей коррозионной стойкости, химической и оптической

стабильности, низкой стоимости и нетоксичности [3]. Стратегии улучшения поглощения фотонов и уменьшения рекомбинации носителей заряда имеют ключевое значение для повышения фотоактивности TiO_2 . Одним из способов увеличения фотоактивности TiO_2 является создание O_2 -дефицитных наноструктур диоксида титана [4, 5]. Восстановительная обработка TiO_2 приводит к образованию Ti^{3+} и/или кислородных вакансий, которые создают локализованные состояния в запрещенной зоне, тем самым увеличивая абсорбцию в видимой части спектра, и увеличивают плотность доноров, что ведет к росту электронной проводимости [6]. Наряду с высокотемпературной обработкой в атмосфере H_2 , которая приводит к образованию так называемого черного TiO_2 [7], для увеличения эффективности фотоконверсии используется также электрохимическое восстановление при потенциалах выделения водорода [8, 9]. В работах [10, 11] нами был предложен новый подход в использовании циклической вольтамперометрии (ЦВА) как способа повышения активности наноструктурированных анодных пленок TiO_2 в реакции фотоэлектрохимического разложения воды.

В последние годы существенно вырос интерес к исследованию фотонно-кристаллических TiO_2 наноматериалов для повышения эффективности преобразования солнечной энергии. Многочисленные исследования TiO_2 фотонных кристаллов (ФК) с различной структурой (инверсные опалы [12], периодическая бамбукообразная структура [13–16], нанотрубки с иерархическим верхним слоем [17, 18]) для фотокаталитических процессов показали существенное увеличение фотоактивности, что, по мнению авторов, связано с эффектом медленных фотонов, который наблюдается при совпадении границ фотонной запрещенной зоны и области поглощения материала ФК.

Массивы нанотрубок TiO_2 , полученные анодным окислением Ti фольги при периодическом изменении напряжения или тока, имеют упорядоченную структуру и обладают свойствами ФК благодаря периодической модуляции диэлектрической проницаемости, что определяет формирование фотонной запрещенной зоны, положение и ширина которой зависят от внутреннего диаметра, толщины стенок нанотрубок и расстояния между ними [19–21]. Использование переменного импульса высокого и низкого напряжения в процессе анодирования позволяет получать периодическую бамбукообразную структуру нанотрубок. При этом регулированием величины и длительности импульса можно изменять положение фотонной запрещенной зоны с целью использования эффекта медленных фотонов для усиления оптического поглощения [19]. В этой связи сочетание электрохимической активации с эффектом медленных фотонов может стать многообещающим способом улучшения эффективности сбора света и разделения зарядов в полупроводнике, увеличивая тем самым фотоотклик анодов.

В данной работе TiO_2 фотонно-кристаллические наноструктуры ($\text{TiO}_2\text{ФК}$) были электрохимически синтезированы при различных режимах анодирования и активированы методом ЦВА. Фотоэлектрохимическая активность полученных образцов TiO_2 в реакции разложения воды была исследована в широком диапазоне длин волн ближнего УФ и видимого спектра.

Экспериментальная часть

Процесс получения нанотрубчатых плёнок ($\text{TiO}_2\text{НТ}$) был ранее описан нами в работе [10]. Фотонные кристаллы ($\text{TiO}_2\text{ФК}$) были получены при помощи метода двустадийного анодирования титановой фольги (99,9 %, толщина 80 мкм) во фторидсодержащем электролите на основе

этиленгликоля с содержанием 2 об.% H_2O (см. схему, рис. 1). Полученные на первой стадии TiO_2HT удаляли, подложку промывали, сушили и использовали для повторного анодирования в том же электролите при различных режимах. При использовании переменного импульса высокого и низкого напряжения ($\text{TiO}_2\text{FK1}$) его величина менялась от $U_{\text{в}} = 90 \text{ В}$ ($\tau = 1 \text{ мин}$) до $U_{\text{н}} = 40 \text{ В}$ ($\tau = 15 \text{ мин}$) $\tau_{\text{общ}} = 180 \text{ мин}$ (см. рис. 2а). Образцы $\text{TiO}_2\text{FK2}$ были получены при ступенчатом увеличении напряжения от 30 до 40 В. Продолжительность каждой ступени – 30 мин (см. рис. 2д). После окончания анодирования плёнки сушили на воздухе и затем прокачивали в муфельной печи при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч (набор температуры $3 \text{ }^\circ\text{C мин}^{-1}$), для перевода TiO_2 в фазу анатаза. Образцы были активированы методом ЦВА в 0,5 М водном растворе Na_2SO_4 и обозначены как $\text{TiO}_2\text{HT-A}$, $\text{TiO}_2\text{FK1-A}$ и $\text{TiO}_2\text{FK2-A}$. Циклирование потенциала ($v = 100 \text{ мВ с}^{-1}$) в количестве 60 циклов проводили в интервале от $-1,5 \text{ В}$ до 2 В . Все потенциалы в статье приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас.}}$, $E^0 = 0,197 \text{ В}$) (хсэ).

Морфологию поверхности и структуру нанопленок TiO_2 анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S 5500 с FEG (FESEM). Фотоэлектрокаталитическую активность и электрические свойства образцов измеряли при помощи потенциостата/гальваностата/FRA BIOLOGIC VSP-300 (Bio-Logic SAS, Clarix, France). Эксперименты проводили в термостатируемом фотореакторе с трёхэлектродной конфигурацией и разделением катодного и анодного пространства мембраной Nafion 212. Аналит – раствор 1 М КОН, катализатор – раствор 0,5 М H_2SO_4 . Перед каждым экспериментом камеры реактора продували аргоном в течение 30 мин для удаления растворенного кислорода. Титановая подложка с синтезированными на ней нанотрубками или ФК (видимая площадь поверхности 2 см^2) и платиновая спираль служили анодом и катодом соответственно. Фототок, отнесенный к единице мощности излучения диода, измеряли в диапазоне длин волн от красного до ближнего УФ (UV-A). Измерения электрохимического импеданса (ЭИС) проводили в области потенциалов от -1 до 1 В (хсэ) при частоте 1 кГц .

Результаты и обсуждение

Образцы фотонно-кристаллических структур TiO_2 были получены в процессе двухэтапного электрохимического анодирования (рис. 1) с использованием импульсного и ступенчатого потенциостатического режима изменения напряжения.

Морфологические особенности поверхности и структура по толщине пленки полученных образцов фотонных кристаллов TiO_2 представлены на рис. 2. Анализ изображений микроструктуры (рис. 2в, вид сверху (вставка)), полученных со сканирующего электронного микроскопа, показал, что образцы $\text{TiO}_2\text{FK1}$, синтезированные при модуляции напряжения, обладают однородной пористой наноструктурой, которая совпадает с морфологией массива TiO_2HT (рис. 2ж, вставка). Это связано с тем, что образцы были обработаны в УЗДН-2Т (Россия) для удаления верхнего слоя навала нанотрубок, так называемого nanograss [22]. Средние значения внутреннего диаметра и толщины стенок нанотрубок составили $(60 \pm 5) \text{ нм}$, 10 нм и $(80 \pm 10) \text{ нм}$, $15\text{--}20 \text{ нм}$ для $\text{TiO}_2\text{FK1}$ и TiO_2HT соответственно.

Из изображений поперечного сечения пленок TiO_2 (рис. 2в, ж) видно, что на Ti фольге сформированы высокоупорядоченные перпендикулярно ориентированные матрицы, при этом

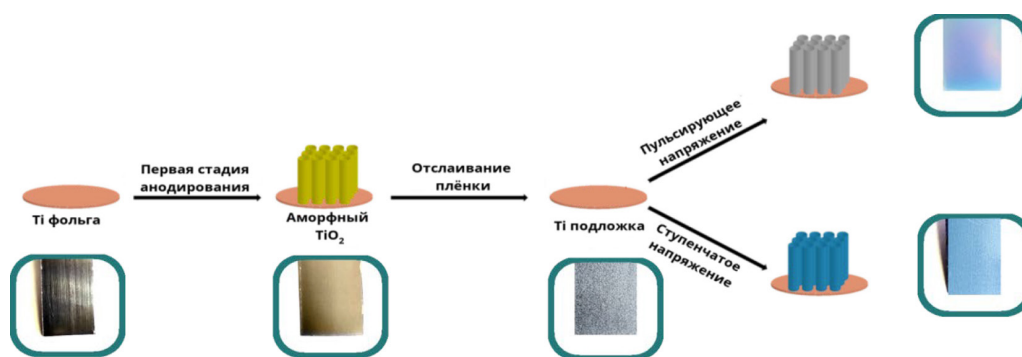
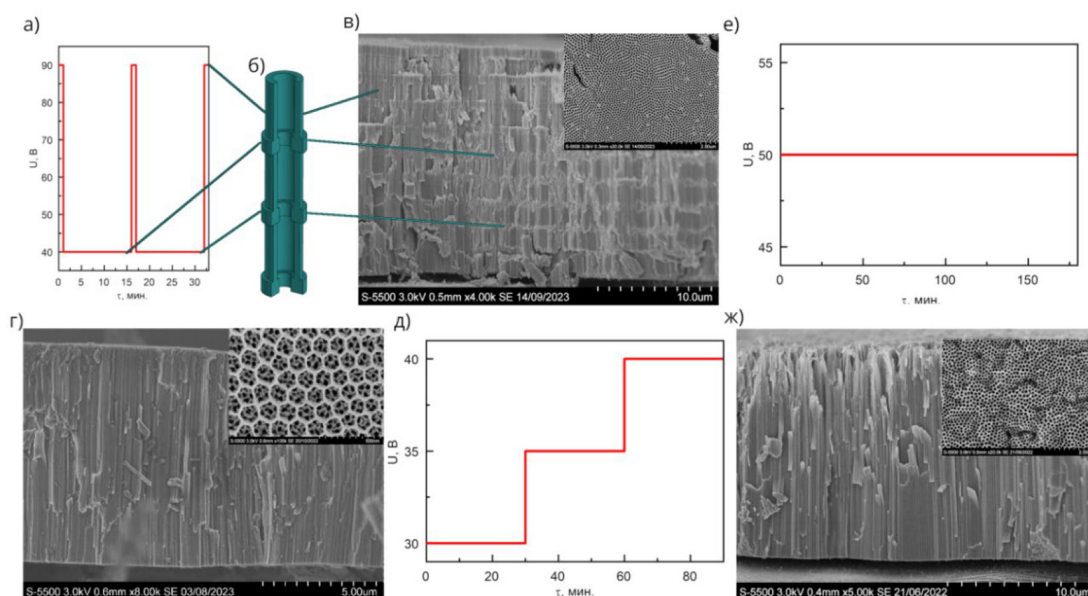


Рис. 1. Схема двустадийного анодирования для синтеза фотонных кристаллов

Fig. 1. Scheme of two-step anodization synthesis of photonic crystals

Рис. 2. SEM-изображения образцов $\text{TiO}_2\text{ФК}$ и $\text{TiO}_2\text{НТ}$, синтезированных при напряжении: в) импульсном г) ступенчатом и ж) постоянном; а), д), е) графики изменения напряжения во времени; вставка – вид сверхуFig. 2. SEM images of TiO_2PC and TiO_2NT samples synthesized at voltage: c) pulsed d) stepwise and g) constant; a), e), f) graphs of voltage changes over time; insert – top view

использование импульсного напряжения приводит к образованию периодической бамбукообразной структуры вдоль осевого направления нанотрубок (рис. 2ж). Длина нанотрубок находилась в пределах (15 ± 1) мкм и (19 ± 1) мкм для $\text{TiO}_2\text{ФК1}$ и $\text{TiO}_2\text{НТ}$ соответственно. Пленка $\text{TiO}_2\text{ФК2}$, полученная при ступенчатом увеличении напряжения, представляет собой иерархическую структуру, состоящую из верхнего слоя гексагональных наноклец, наподобие инверсных опалов, и нижнего слоя нанотрубок (рис. 2ж). Средний внутренний диаметр колец и толщина слоя нанотрубок составляли (145 ± 10) нм и (9 ± 1) мкм.

Оптические свойства исходных и активированных фотонно-кристаллических наноструктур оценивали на основании спектров диффузного отражения (рис. 3а). Ширина запрещённой

зоны для непрямого межзонного перехода определялась с помощью модифицированной функции Кубелки-Мунка (ФКМ), имеющей вид:

$$\text{ФКМ} = \left(\frac{(1 - R(E))^2}{2R(E)} E \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где $R(E)$ – коэффициент отражения, E – энергия фотона. Зависимость указанной функции от энергии фотона приведена на рис. 3б, а значения ширины запрещённой зоны для непрямого межзонного перехода – в табл. 1.

Диффузное отражение позволяет судить о поглощении, если объект однородный, и рассеяние есть медленная функция длины волны. При наличии фотонной структуры по спектру диффузного отражения достаточно трудно судить о поглощении. Уменьшение диффузного отражения должно пониматься как увеличение поглощения, но это возможно либо за счёт увеличения коэффициента поглощения на единицу толщины, либо за счёт того, что излучение, вместо того чтобы диффузно отразиться, проникло глубже и поглотилось.

Спектры диффузного отражения наноструктур, синтезированных в условиях модуляции напряжения, существенно отличаются от спектров образца, полученного при постоянном напряжении. Анализ зависимости ФКМ от энергии фотона показал, что образцы с фотонно-кристаллической структурой сильно отличаются от нанотрубок, однородных по толщине, по поведению ФКМ выше энергии запрещённой зоны.

Активация образцов $\text{TiO}_2\text{ФК1}$ и $\text{TiO}_2\text{НТ}$ приводит к дополнительной модификации ФКМ в сторону уменьшения её эффективного значения при высоких энергиях фотонов, но практически не влияет на поведение образца $\text{TiO}_2\text{ФК2}$. В видимой части спектра для всех наноструктур наблюдается некоторое увеличение поглощения.

Электрохимическое поведение электродов на основе фотонно-кристаллических наноструктур в реакции разложения воды до и после процесса активации было изучено с помощью метода линейной развертки потенциала от $-1,0$ до $1,5$ В при скорости 10 мВ с^{-1} . Вольтамперные зависимости снимали в диапазоне длин волн 360 – 700 нм на всех исследуемых образцах.

Зависимости фотоотклика исходных и активированных электродов от потенциала при длинах волн 400 и 500 нм приведены на рис. 4а, б. Для исходных электродов плотность тока достигала максимального значения при потенциалах $-0,65$ – $-0,50$ В при 400 нм и $-0,60$ – $-0,25$ В при 500 нм и оставалась постоянной в исследованной области потенциалов. Более высокая активность в реакции разложения воды наблюдалась у образца $\text{TiO}_2\text{ФК1}$, как в видимом, так и в UV-A диапазоне, причем при 500 нм плотность тока была в 2 и 5 раз выше, чем для $\text{TiO}_2\text{НТ}$ и $\text{TiO}_2\text{ФК2}$, соответственно. При сдвиге потенциала в анодном направлении электроны, захва-

Таблица 1. Ширина запрещённой зоны для непрямого межзонного перехода TiO_2 наноструктур [23]

Table 1. Band gap width for an indirect interband transition of TiO_2 nanostructures [23]

Электроды	Неактивированные			Активированные		
	$\text{TiO}_2\text{НТ}$	$\text{TiO}_2\text{ФК1}$	$\text{TiO}_2\text{ФК2}$	$\text{TiO}_2\text{НТ-А}$	$\text{TiO}_2\text{ФК1-А}$	$\text{TiO}_2\text{ФК2-А}$
E_{bg} , эВ	3,05	3,19	3,05	3,00	3,12	3,00

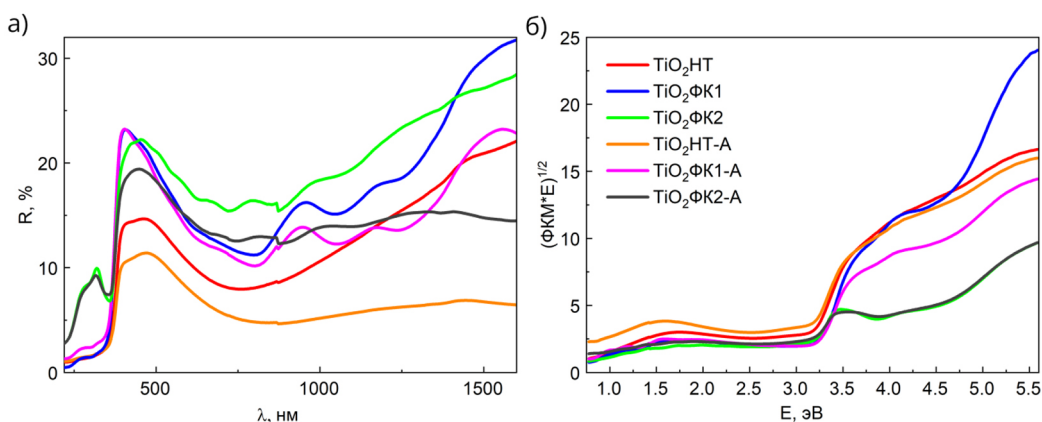


Рис. 3. Спектры диффузного отражения (а) и функция Кубелки-Мунка (б) для исходных и активированных TiO_2 наноструктур

Fig. 3. Diffuse reflection spectra (a) and Kubelka-Munk function (b) for initial and activated TiO_2 nanostructures

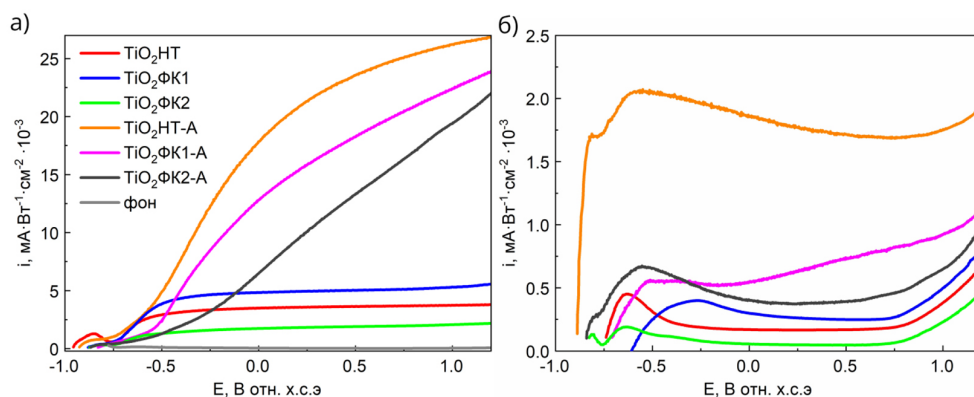


Рис. 4. Вольтамперометрия TiO_2 наноструктур до и после активации методом ЦВА с линейной развёрткой потенциала 10 mV s^{-1} при длине волны, нм: а) 400; б) 500

Fig. 4. Voltammetry of TiO_2 nanostructures before and after activation by the CV method with a linear potential scan 10 mV s^{-1} at a wavelength, nm: a) 400; b) 500

ченные поверхностными состояниями (Ti-OH), будут извлекаться через доступные состояния зоны проводимости во внешнюю цепь, а дырки перемещаться к поверхности и вступать в реакцию с раствором электролита, что сопровождается ростом фототока. Максимальное значение плотности тока (тока насыщения) будет достигнуто при потенциале, когда все поверхностные состояния будут истощены. Дальнейшее смещение потенциала в положительном направлении практически не влияет на скорость рекомбинации электронно-дырочных пар в области истощения фотоанода [24].

Активация электродов вызывает существенный рост фотоактивности электродов, при этом наибольшие значения фототока были зарегистрированы для образца $\text{TiO}_2\text{HT-A}$ во всем диапазоне используемых длин волн. Стоит отметить, что в области длин волн 400–450 нм насыщенный фототок не достигался даже при большом смещении приложенного потенциала

вплоть до 1 В. Известно, что электрохимическое допирование приводит к образованию дополнительных локализованных состояний Ti^{3+} вблизи уровня Ферми. Эти новые состояния могут выступать в качестве неглубокого донорного уровня, захватывая и стабилизируя фотогенерированные электроны, и способствовать, таким образом, разделению электронно-дырочных пар. Кроме того, после активации TiO_2 уровень Ферми смещен в зону проводимости из-за присутствия кислородных вакансий [25], что приводит к повышенным фотоэлектрохимическим характеристикам. В то же время избыточные состояния могут служить также центрами рекомбинации носителей заряда, что приводит к снижению фототока [25].

Для определения концентрации доноров (N_D) в исследуемых TiO_2 наноструктурах был проведен анализ Мотта-Шоттки (М-Ш) на основе результатов измерений ЭИС, выполненных в темноте. Плотность носителей заряда N_D определяется по уравнению:

$$N_D = - \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0} \right) \left(\frac{d \left(\frac{1}{C^2} \right)}{d(E)} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где, $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$, $\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12}$ и $\epsilon = 48$ для анатаза TiO_2 [8].

Данные по плотности носителей зарядов в исходных и активированных фотонно-кристаллических структурах были рассчитаны с помощью программного обеспечения EC–Lab Software, V11.43 и представлены в табл. 2.

Согласно расчетам, после активации методом ЦВА плотность носителей зарядов для всех исследуемых электродов увеличилась приблизительно на пять порядков, что коррелирует с данными по фототокам. Увеличенная плотность доноров повышает электропроводность и скорость переноса зарядов в TiO_2 и на межфазной границе, что приводит к улучшенному их разделению, снижению рекомбинации электронно-дырочных пар и, как следствие, более высокой фотоактивности в реакции разложения воды.

Для характеристики эффективности фотоконверсии при различных длинах волн использовали показатель IPCE (incident photon-to-current efficiency), рассчитанный по формуле (3) при потенциале 0.2В [9]:

$$IPCE = \left(\frac{1240 \cdot I}{\lambda \cdot J_{light}} \right) \cdot 100\%. \quad (3)$$

Во всем измеренном диапазоне длин волн более высокую эффективность показал образец, полученный при использовании импульсного режима изменения напряжения, TiO_2 ФК1 (рис. 5). При этом, как видно из спектров, в UV-A области для всех исходных электродов на-

Таблица 2. Плотность носителей зарядов для исходных и активированных фотонно-кристаллических наноструктур

Table 2. Charge carrier density for initial and activated photonic crystal nanostructures

Электроды	Неактивированные			Активированные		
	TiO_2 НТ	TiO_2 ФК1	TiO_2 ФК2	TiO_2 НТ-А	TiO_2 ФК1-А	TiO_2 ФК2-А
$N_D, \text{см}^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{19}$	$5,3 \cdot 10^{19}$	$1,93 \cdot 10^{19}$	$1,4 \cdot 10^{24}$	$1,1 \cdot 10^{24}$	$0,5 \cdot 10^{24}$

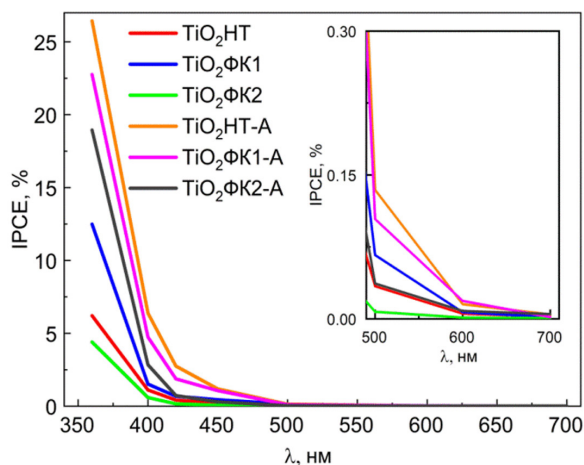


Рис. 5. Спектры IPCE для электродов до и после активации при $E = 0,2$ В (хсэ)

Fig. 5. IPCE spectra for the electrodes before and after activation at $E = 0.2$ V(Ag/AgCl_{sat})

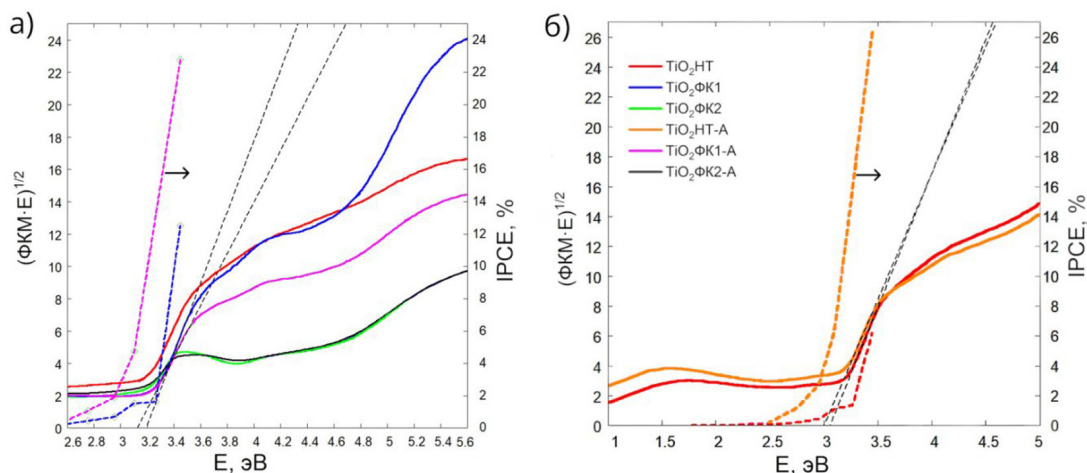


Рис. 6. Функции Кубелки-Мунка (сплошные линии) и IPCE (штриховые линии) для образцов до и после активации: а) $\text{TiO}_2\text{ФК1}$, б) TiO_2HT

Fig. 6. Kubelka-Munk functions (solid lines) and IPCE (dashed lines) for the samples before and after activation: а) TiO_2PC , б) TiO_2NT

блюдался резкий подъем значения IPCE. Аналогичное поведение характерно и для активированных электродов, однако повышенную фотоактивность в этом случае проявил образец $\text{TiO}_2\text{HT-A}$.

Анализ спектров IPCE и функции Кубелки-Мунка при наложении графиков (рис. 6а, б) показал, что активация $\text{TiO}_2\text{ФК1}$ приводит к дополнительной модификации ФКМ в сторону уменьшения её эффективного значения при высоких энергиях фотонов. Наблюдается также снижение ширины запрещенной зоны с 3,19 эВ у $\text{TiO}_2\text{ФК1}$ до 3,12 эВ для $\text{TiO}_2\text{ФК1-A}$.

Изменение хода кривой IPCE, сопровождающее активацию, проявляется гораздо более сильно, а именно максимальное значение IPCE при 360 нм возрастает с 12 % до активации

до 22 % после активации, а кривая нарастания IPCE сдвигается примерно на 0,2 эВ и становится более крутой. Для образца TiO₂НТ-А нарастание IPCE начинается не на энергии выше ширины запрещенной зоны, а при более низких энергиях, выше 2,5 эВ, при которых на ФКМ наблюдается небольшой рост, предшествующий установлению фундаментального поглощения. Сравнение поведения IPCE у образца TiO₂НТ до активации и после неё показывает, что нарастание IPCE после активации происходит при энергиях на 0,3 эВ и более низких, а результирующее увеличение максимального значения IPCE является ещё более сильным, чем у плёнок с модуляцией в направлении толщины. Аналогичное поведение наблюдалось также у образца TiO₂ФК2-А.

Таким образом, обнаружена корреляция между уменьшением ширины запрещенной зоны у активированных образцов на несколько сотых эВ и улучшением кривой IPCE, заключающемся в её сдвиге на несколько десятых эВ в область меньших энергий, с одновременным резким увеличением максимального IPCE. Данный эффект можно объяснить двумя способами. На основании данных статьи [24] следует полагать, что активация формирует Ti-ОН состояния на поверхности нанотрубок, которые способствуют разделению фотогенерируемых носителей. Согласно результатам работы [11] при активации методом ЦВА уменьшается концентрация парамагнитных дефектов, которые служат центрами рекомбинации. По всей видимости, обнаруженный в данной работе эффект является результатом суперпозиции обоих механизмов, однако для того, чтобы оценить размер вклада каждого из них, необходимы дополнительные исследования.

Заключение

Отработаны методики получения и синтезированы анодные наноструктурированные пленки TiO₂ со свойствами фотонного кристалла. Фотонно-кристаллическая структура подтверждена изображениями сканирующей электронной микроскопии и изменениями функции Кубелки-Мунка в широком диапазоне энергий.

Показано, что активация всех фотонно-кристаллических наноструктур методом ЦВА в 0,5 М Na₂SO₄ приводит к небольшому уменьшению ширины запрещенной зоны на несколько эВ и одновременно к коррелирующему с этим сдвигу зависимости IPCE в сторону больших длин волн на несколько десятых эВ и увеличению максимального значения IPCE. Данный эффект следует связывать с увеличением концентрации дефектов, благоприятствующих разделению носителей и уменьшению концентрации дефектов, способствующих их рекомбинации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы / References

- [1] Fujishima A., Honda K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 1972. Vol. 238 (5358), P. 37–38.
- [2] Zhao Y., Niu Z., Zhao J., Xue L., Fu X., Long J., Recent Advancements in Photoelectrochemical Water Splitting for Hydrogen Production. *Electrochemical Energy Reviews* 2023. Vol. 6 (1), P. 14.
- [3] Chen X., Mao S. S., Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev* 2007. Vol. 107, (7), P. 2891–2959.

[4] Sarkar A., Khan G. G., The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures. *Nanoscale* 2019. Vol. 11, (8), P. 3414–3444.

[5] Naldoni A., Altomare M., Zoppellaro G., Liu N., Kment Š., Zbořil R., Schmuki P., Photocatalysis with Reduced TiO₂: From Black TiO₂ to Cocatalyst-Free Hydrogen Production. *ACS Catal* 2019. Vol. 9, (1), P. 345–364.

[6] Naldoni A., Allieta M., Santangelo S., Marelli M., Fabbri F., Cappelli S., Bianchi C. L., Psaro R., Dal Santo V., Effect of Nature and Location of Defects on Bandgap Narrowing in Black TiO₂ Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 2012. Vol. 134, (18), P. 7600–7603.

[7] Wang G., Wang H., Ling Y., Tang Y., Yang X., Fitzmorris R. C., Wang C., Zhang J. Z., Li Y., Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Letters*, 2011. Vol. 11, (7), P. 3026–3033.

[8] Song J., Zheng M., Yuan X., Li Q., Wang F., Ma L., You Y., Liu S., Liu P., Jiang D., Ma L., Electrochemically induced Ti³⁺ self-doping of TiO₂ nanotube arrays for improved photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Science* 2017. Vol. 52, P. 6976–6986.

[9] Zhang Z., Hedhili M. N., Zhu H., Wang P., Electrochemical reduction induced self-doping of Ti³⁺ for efficient water splitting performance on TiO₂ based photoelectrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013. Vol. 15, (37), P. 15637–15644.

[10] Zos'ko N., Kenova T., Taran O., Zhizhaev A., Electrochemical Reductive Doping of TiO₂-Nanotubes to Increase the Efficiency of Photoelectrochemical Water Splitting. *Russian Journal of Electrochemistry* 2023. Vol. 59, P. 767–773.

[11] Zos'ko N., Aleksandrovsy A., Kenova T., Gerasimova M., Maksimov N., Taran O., Cyclic Voltammetry as an Activation Method of TiO₂ Nanotube Arrays for Improvement of Photoelectrochemical Water Splitting Performance. *ChemPhotoChem* 2023. Vol. 7, (9).

[12] Krishna S., Cheng C., Liu J., Su L., Fan H., Tok A., Inverse opals coupled with nanowires as photoelectrochemical anode. *Nano Energy* 2012. Vol. 1, P. 322–327.

[13] Albu S., Kim D., Schmuki P., Growth of Aligned TiO₂ Bamboo-Type Nanotubes and Highly Ordered Nanolace. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2008. Vol. 47, P. 1916–1919.

[14] Yip C., Huang H., Zhou L., Xie K., Wang y., Feng T., Li J., Tam W., Direct and Seamless Coupling of TiO₂ Nanotube Photonic Crystal to Dye-Sensitized Solar Cell: A Single-Step Approach. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 2011. Vol. 23, P. 5624–5628.

[15] Guo M., Xie K., Lin J., Yong Z., Yip C., Zhou L., Wang y., Huang H., Design and coupling of multifunctional TiO₂ nanotube photonic crystal to nanocrystalline titania layer as semi-transparent photoanode for dye-sensitized solar cell. *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5, P. 9881–9888.

[16] Guo M., Xie K., Wang y., Zhou L., Huang H., Aperiodic TiO₂ Nanotube Photonic Crystal: Full-Visible-Spectrum Solar Light Harvesting in Photovoltaic Devices. *Scientific reports* 2014. Vol. 4, P. 6442.

[17] Liu K., Wang G., Meng M., Chen S., Li J., Sun X., Yuan H., Sun L., Qin N., TiO₂ nanotube photonic crystal fabricated by two-step anodization method for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Materials Letters* 2017. Vol. 207, P. 96–99.

[18] Zhang Z., Wang P., Optimization of photoelectrochemical water splitting performance on hierarchical TiO₂ nanotube arrays. *Energy & Environmental Science* 2012. Vol. 5, (4), P. 6506–6512.

[19] Li J.-f., Wang J., Wang X.-T., Wang X.-G., Li Y., Wang C.-W., Bandgap engineering of TiO₂ nanotube photonic crystals for enhancement of photocatalytic capability. *CrystEngComm* 2020. Vol. 22, P. 1929–1938.

[20] Ermolaev G., Kushnir S., Sapoletova N., Napolskii K., Titania Photonic Crystals with Precise Photonic Band Gap Position via Anodizing with Voltage versus Optical Path Length Modulation. *Nanomaterials* 2019. Vol. 9, P. 651.

[21] Cherepanova Y., Sapoletova N., Kushnir S., Roslyakov I., Napolskii K., A new approach to the synthesis of anodic titania photonic crystals with desired position and high reflectance of photonic band gaps. *Optical Materials* 2023. Vol. 146, P. 114534.

[22] Roy P., Berger S., Schmuki P., TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angew Chem Int Ed Engl* 2011. Vol. 50, (13), P. 2904–2939.

[23] Tang H., Prasad K., Sanjinès R., Schmid P.E., Lévy F., Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics* 1994. Vol. 75, (4), P. 2042–2047.

[24] Zhu H., Zhao M., Zhou J., Li W., Wang H., Xu Z., Lu L., Pei L., Shi Z., Yan S., Li Z., Zou Z., Surface states as electron transfer pathway enhanced charge separation in TiO₂ nanotube water splitting photoanodes. *Applied Catalysis B: Environmental* 2018. Vol. 234, P. 100–108.

[25] Wang X., Feng Z., Shi J., Jia G., Shen S., Zhou J., Li C., Trap states and carrier dynamics of TiO(2) studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition. *Phys Chem Chem Phys* 2010. Vol. 12, (26), P. 7083–7090.