

02

## Фотокаталитические свойства композиции $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ в видимой области света в зависимости от концентрации металлического висмута и степени дефектности кристаллической решетки оксида висмута

© Е.А. Кириченко, О.И. Каминский<sup>✉</sup>, А.В. Зайцев, К.С. Макаревич, С.А. Пячин

Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН,  
680042 Хабаровск, Россия

<sup>✉</sup>e mail: kamin\_div0@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2019 г.

В окончательной редакции 20.11.2019 г.

Принята к публикации 26.11.2019 г.

Исследована фотокаталитическая активность гетероструктурных композиций  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ , полученных методом низкотемпературного пиролиза комплексов висмута с сорбитом. Эффективность катализаторов оценена по скорости разложения метиленового синего при облучении светом видимого диапазона. Полученные катализаторы отличаются различным содержанием металлического Bi и имеют разную степень дефектности кристаллической решетки  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , что было достигнуто изменением количества сорбита в составе прекурсорного органоминерального комплекса висмута и варьированием температуры синтеза. Установлено, что изотермический отжиг композиций  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  на воздухе в интервале 400–600 °C приводит к релаксации дефектов и увеличению объема кристаллической решетки  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Повышение температуры отжига до 550 °C сопровождается ростом каталитической активности  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ . Однако при более высоких температурах происходит деградация гетероструктуры в результате окисления металлического висмута, и каталитическая активность снижается.

**Ключевые слова:** фотокатализ, оксид висмута, металлический висмут, пиролитический синтез.

DOI: 10.21883/OS.2020.03.49059.248-19

### Введение

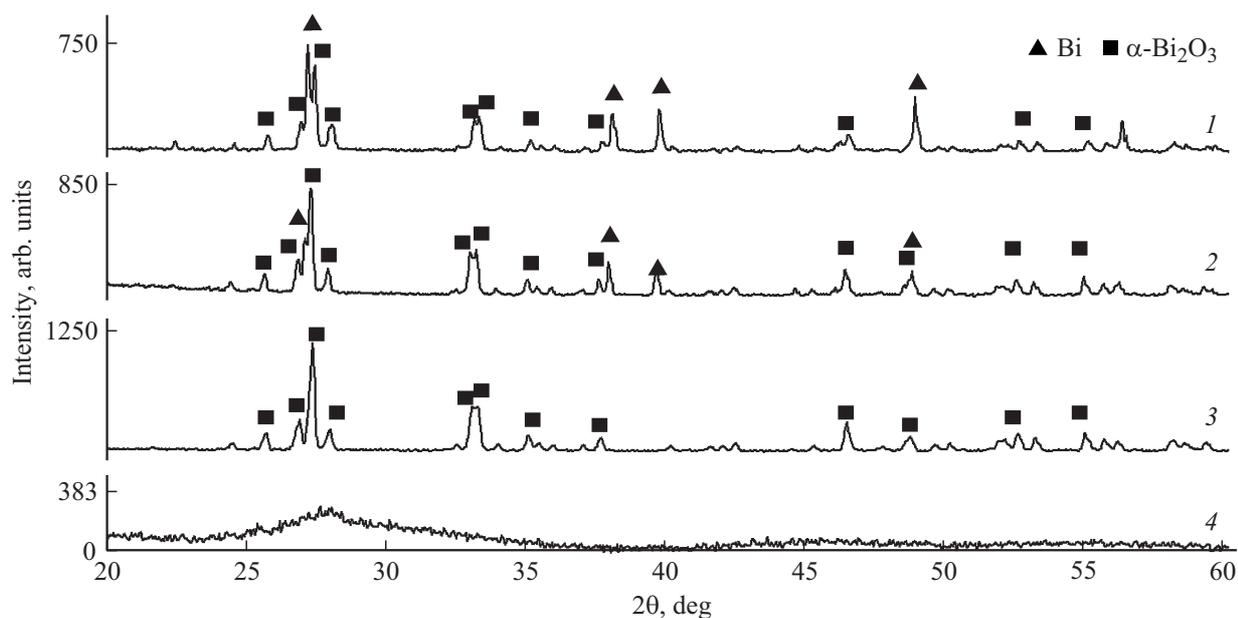
В последнее время фотокатализаторы на основе  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  привлекают большое внимание исследователей благодаря ряду преимуществ: простому способу получения, нетоксичности и термостабильности [1]. Однако применение  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на практике сдерживается его невысокой фотокаталитической активностью из-за низкого квантового выхода [2]. Одним из способов решения данной проблемы является расширение оптического диапазона поглощения  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  за счет дополнительной сенсibilизации данного полупроводника к видимому свету путем создания композитных систем с совмещенными зонными структурами [3–5].

Другим путем увеличения каталитической активности  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  является создание на его основе гетероструктурных композиций с благородными металлами: Pt, Ag, Au и др. В этом случае эффективность катализатора возрастает за счет увеличения времени жизни электронно-дырочных пар и благодаря эффекту поверхностного плазмонного резонанса (SPR) [5–7]. Помимо этих металлов аналогичный эффект был обнаружен и для наночастиц металлического Bi, нанесенного на собственный оксикарбонат [8]. Преимуществом висмутсодержащих композиций является более низкая стоимость по сравнению с катализаторами, содержащими благородные металлы.

Для создания композиций  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ , как правило, используются контролируемое частичное окисление тонкодисперсного металлического Bi до его оксида [9,10] или частичное восстановление  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  до металлического состояния, например, алифатическими спиртами в до- или сверхкритических условиях [11]. Кроме того, применяют электродуговое диспергирование для получения частиц металлического висмута или физико-химическое соосаждение прекурсорных форм из газовой фазы [12,13]. Такие методы получения  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  достаточно трудоёмки, низкопроизводительны и длительны.

В данной работе использован простой метод синтеза композиции  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ , отличительной особенностью которого является совместное фазообразование металлического Bi и оксида  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  из органоминерального прекурсорного комплекса. Низкая температура и высокая скорость предлагаемого метода синтеза благоприятны для получения низкоагломерированных частиц Bi, контактирующих с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , что является важным условием для передачи носителей заряда между металлом и оксидом, а также для усиления фотокаталитической активности композиции  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  в целом.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния содержания металлического висмута и степени дефектности кристаллической решетки  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на каталитические свойства композиции  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  в процессе фотоокисления метиленового синего.



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы продуктов пиролиза, полученных при разных соотношениях нитрата висмута к сорбиту в прекурсорном органоинеральном комплексе: (1) 1:1, (2) 2:1, (3) 3.4:1, (4) 10:1.

## Методы получения и исследования

Для получения композиции  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  сорбит  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  и нитрат висмута (III) пентагидрат  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марок х.ч. перетирали в заданных массовых соотношениях до образования прозрачного вязкого раствора за счет кристаллизационной воды нитрата висмута. Полученная масса подвергалась пиролизу при  $200^\circ\text{C}$  для разложения органической составляющей прекурсора. Композиции готовили путем изотермической выдержки при  $450, 500, 550, 600^\circ\text{C}$ . Синтезированные фотокатализаторы  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  были обозначены ВОВ-Х, где Х — температура синтеза.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) металл-оксидных систем проводили с помощью дифрактометра ДРОН-7 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Параметры элементарной ячейки  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  были определены с использованием программного комплекса PDWin (НПП „Буревестник“). Шаг съемки составлял  $0.02^\circ$ .

Содержание висмута, входящего в состав катализаторов, оценивали на основании дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по эндоэффекту его плавления. Кривые ДСК были получены на приборе NETZSCH STA 449 F3. Точность определения температуры  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева —  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Скорость подачи воздуха в реактор —  $50 \text{ ml}/\text{min}$ .

Морфологические особенности и элементный состав катализаторов изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Vega 3 LMN, Tescan) при использовании приставки с энергодисперсионным детектором X-Max 80.

Спектры диффузного отражения (СДО) в УФ и видимом диапазонах получены с использованием спек-

трофотометрического комплекса на базе монохроматора МДР-41. Энергия запрещенной зоны ( $E_g$ ) определена по методу Таука [5].

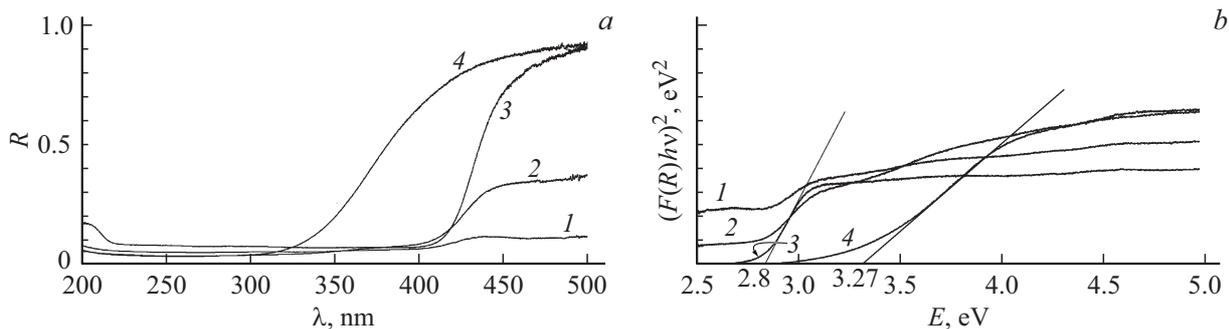
Фотокаталитическое окисление красителя метиленового синего исследовали с помощью автоматизированной установки [14,15] на основе лазерного модуля HLM1230 с длиной волны  $650 \text{ nm}$  и фотодатчика VT90N2 в качестве элемента измерительной системы. В качестве источника фотостимулирующего излучения использована металлогалогеновая лампа SYLVANIAHSI-TD 150 WAquaArcUVS со спектральными характеристиками, наиболее приближенными к спектру солнечного света в области поглощения исследуемых фотокатализаторов. Были использованы два оптических фильтра для устранения ультрафиолетового и инфракрасного света ( $800 \text{ nm} > \lambda > 380 \text{ nm}$ ). Плотность мощности светового потока, облучающего реактор, составляет около  $6 \text{ mW}/\text{cm}^2$ .

## Результаты

### Влияние соотношения нитрата висмута к сорбиту

Как известно [5], для металл-оксидных фотокатализаторов оптимальное содержание металлического компонента составляет не более  $0.5\text{--}1.5 \text{ wt.}\%$ . Для достижения такого состава композиции  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  было исследовано влияние соотношения нитрата висмута к сорбиту в прекурсорной смеси на содержание металла и оксида в продуктах пиролиза.

Методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 1) установлено, что при соотношении нитрат висму-



**Рис. 2.** (а) Спектры диффузного отражения продуктов пиролиза, полученных при различном соотношении в прекурсорном органоинеральном комплексе нитрата висмута к сорбиту: (1) 1:1, (2) 2:1, (3) 3.4:1, (4) 10:1. (б) Зависимость  $(F(R)hv)^2$  от энергии  $E$ .

та: сорбит, равном 10:1, формируется рентгеноаморфный оксид висмута, не содержащий металл и имеющий сильно разупорядоченную кристаллическую решетку. По данным СДО (рис. 2) полученный  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  имеет ширину запрещенной зоны 3.27 eV, поэтому не способен поглощать свет в видимом диапазоне спектра.

При уменьшении доли нитрата висмута в составе висмутатного прекурсорного комплекса продуктами пиролиза являются металлический Bi и  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Так, например, при соотношении нитрат висмута:сорбит, равном 2:1, доля металлического Bi в продуктах синтеза составляет 11 wt.%, а при соотношении 1:1 на металлический Bi приходится уже более половины массы продуктов — 61 wt.%, остальное составляет  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Таким образом, при уменьшении содержания нитрата висмута в составе прекурсорного комплекса растет доля металлического висмута в составе продуктов пиролиза.

Входящий в состав продуктов  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  имеет дефектную кристаллическую структуру, однако его дифракционные рефлексы хорошо идентифицируются. Основные рефлексы металлического висмута и его оксида (3.28, 2.37, 1.87 Å) образуют суперпозицию, что затрудняет их индивидуальную идентификацию при совместном присутствии. Идентификация металлического висмута в смеси с оксидом возможна по характерному для него рефлексу 2.27 Å.

Хотя по данным спектрометрии диффузного отражения полученные порошки имеют область поглощения в видимом диапазоне спектра, тем не менее, использование их в качестве эффективных гетероструктурных фотокатализаторов видимого света нецелесообразно ввиду избыточного количества металлического компонента в их составе.

На основании предварительно проведенных исследований было установлено, что при соотношении нитрат висмута:сорбит, равном 3.4:1, содержание металлического Bi в составе композиции составляло 1.6 wt.%, что, согласно литературным данным [5], близко к оптимальному для получения эффективных фотокатализаторов видимого света. Таким образом, данный состав был

использован в дальнейшем для получения фотокаталитически активных композиций, результаты исследований которых приведены далее. В процессе термодеструкции характер пиролитической атмосферы при этом соотношении обеспечивает только частичное восстановление висмута (III) и формирование в матрице  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  включений из частиц металлического Bi.

### Влияние температуры отжига

Управление содержанием металлического Bi в составе композиции  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  и степенью дефектности кристаллической структуры  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  проводилось путем ступенчатого изотермического отжига образцов.

По данным РФА (рис. 3) не удастся количественно определить содержание металлического висмута в образцах (ВОВ-450, 500 и 550) ввиду малого его количества и близкого расположения большинства рефлексов металлического висмута и его оксида. Для количественного определения металлического висмута был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Содержание металлического Bi определялось на основании калориметрии энтальпии его плавления. По данным ДСК (рис. 4) показано, что для всех образцов, содержащих металлический Bi, характерен эндоэффект с хорошо воспроизводимым началом в интервале 270.0–270.3°C, что соответствует температуре плавления висмута. Массовая доля Bi численно соответствует площади заштрихованного эндоэффекта, она была рассчитана на основании предварительно построенных калибровочных кривых. Результаты расчета содержания металлического висмута в полученных композициях приведены в таблице.

Уточняющий расчет по Ритфельду показал, что наибольшее сжатие элементарной ячейки имеет образец ВОВ-450. Этот же образец характеризуется наибольшим содержанием металлического висмута (таблица). Изотермическая выдержка при температурах 450–550°C приводит к закономерному снижению содержания металлического висмута в образцах за счёт его окисления кислородом воздуха и отжига дефектов кристаллической

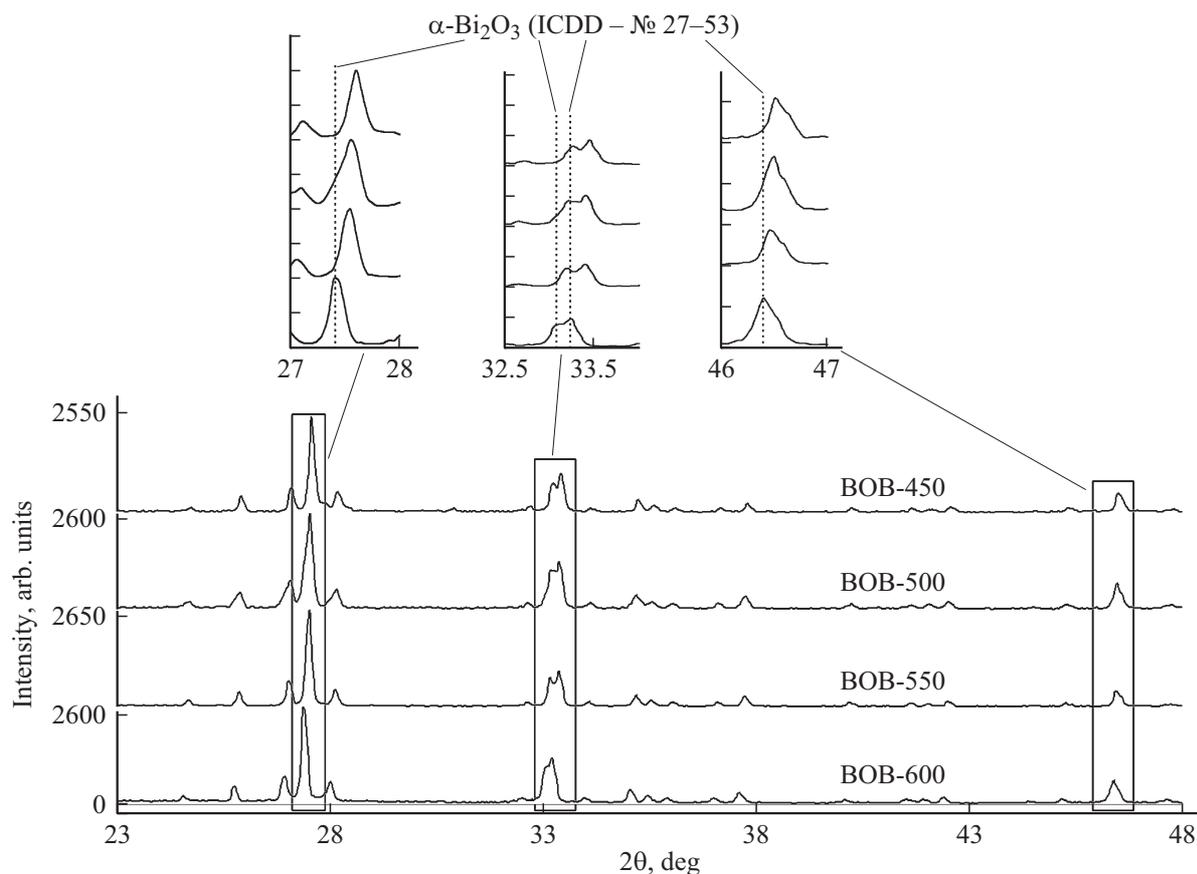


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов при различных температурах отжига: BOB-450, BOB-500, BOB-550, BOB-600.

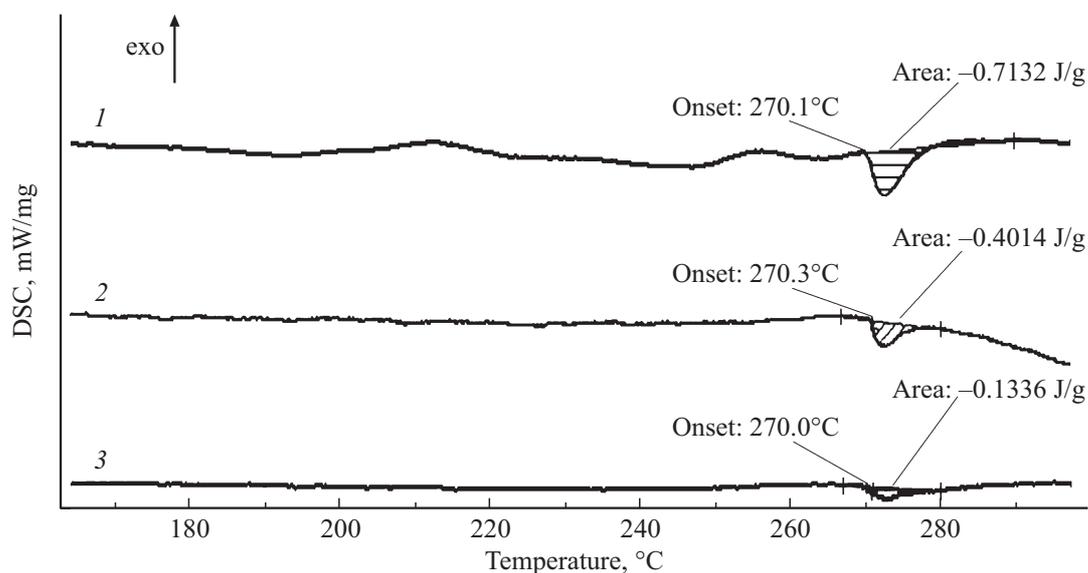


Рис. 4. ДСК-кривые при нагреве композиций: (1) BOB-450, (2) BOB-500, (3) BOB-550. Эндозэффект соответствует плавлению висмута в составе композиций.

решётки. Термообработка при  $600^\circ\text{C}$  (образец BOB-600) приводит к релаксации решётки и приближению её параметров к значениям, соответствующим  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (ICDD — 27–53).

Светопоглощение полученных фотокатализаторов было исследовано методом СДО (рис. 5). Значение  $E_g$  определялось по экстраполяции прямолинейного участка графика  $(F(R)h\nu)^2$  к оси  $E$  [16,17]. При температуре менее

Зависимость изменения параметров кристаллической решетки и концентрации металлического висмута в композициях ВОВ-Х от температуры синтеза

Образец	Температура изотермической выдержки, °C	Концентрация Bi, масс.% $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , %	$\Delta V_{\text{ячейки}}$	Изменение параметров элементарной ячейки, %		
				$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$
ВОВ-450	450	$1.6 \pm 0.15$	-1.82	-0.41	-0.78	-0.57
ВОВ-500	500	$0.9 \pm 0.11$	-1.52	-0.34	-0.67	-0.52
ВОВ-550	550	$0.3 \pm 0.04$	-0.91	-0.21	-0.40	-0.33
ВОВ-600	600	0	0	0	0	0

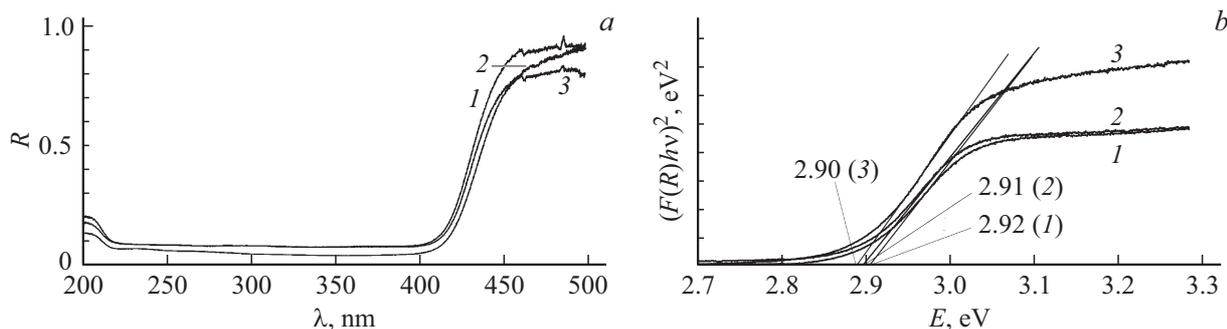


Рис. 5. (а) Спектры диффузного отражения образцов (1) ВОВ-500, (2) ВОВ-550, (3) ВОВ-600; (б) зависимость  $(F(R)hv)^2$  от энергии  $E$ .

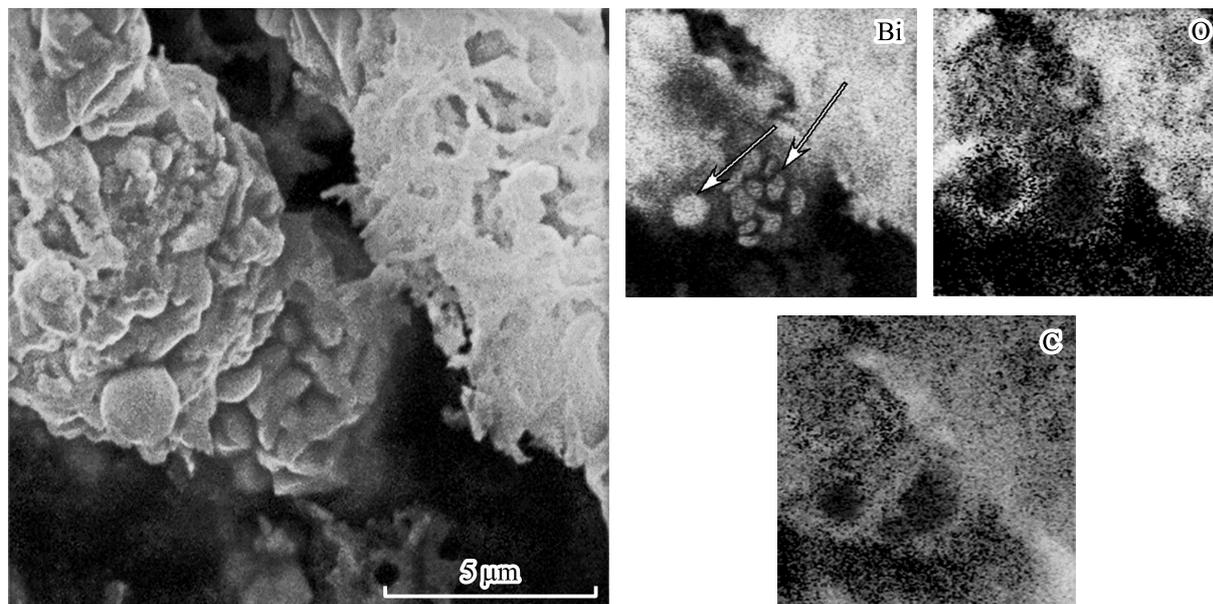
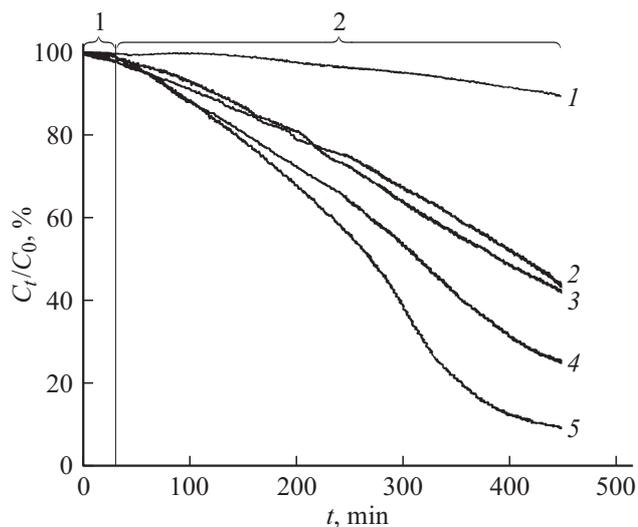


Рис. 6. СЭМ-изображение образца ВОВ-550 и результаты поэлементного картирования: Bi, O, C.

500°C изменение оптических характеристик образцов не наблюдалось. В образцах ВОВ-500 и ВОВ-550 спектр  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  в видимую область. Для образца ВОВ-600  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  смещен в ультрафиолетовую область вероятно за счёт высокой дисперсности частиц и дефектности кристаллической решётки, что хорошо согласуется с данными РФА (таблица). Ширина запрещённой зоны для этих образцов составляет соответственно 2.92, 2.91 eV (рис. 5). Таким образом, по мере отжига дефектов

отмечается смещение спектра диффузного отражения  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  в видимую область. Для образца ВОВ-600 с наименьшим сжатием элементарной ячейки ширина запрещённой зоны составляет 2.9 eV.

Визуализация СЭМ-изображения (рис. 6) образца ВОВ-550 подтверждает наличие дисперсного металлического висмута в его структуре. Анализ СЭМ-изображений, полученных в режимах детектирования вто-



**Рис. 7.** Кинетика разложения водного раствора метиленового синего: (1) некаталитическое разложение, каталитическое разложение на композициях (2) ВОВ-450, (3) ВОВ-500, (4) ВОВ-600, (5) ВОВ-550. Обозначения стадий: 1 — темновая стадия, 2 — световая стадия.

ричных электронов и элементного картирования, показывают, что данный образец обладает высокопористой структурой, присущей  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , и содержит включения металлического висмута в виде частиц сферической и пластинчатой формы.

### Исследование фотокаталитической активности

Фотокаталитическую активность металл-допированных полупроводников оценивали по сравнению с некаталитическим разложением метиленового синего в нейтральной среде при облучении видимым светом. Как показано на рис. 7, при максимальной экспозиции в течение 250 min метиленовый синий подвергается незначительному фотолизу до 5%.

Все исследованные системы обладают фотокаталитической активностью. Среди них наибольшую эффективность показывает образец ВОВ-550. Меньшую активность остальных образцов можно объяснить тем, что для них характерно наличие большого количества дефектов в структуре  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Такие дефекты могут выступать как центры рекомбинации электронно-дырочных пар и, соответственно, сокращать время их существования. Из-за этого количество реакционно-способных радикалов и окислительных агентов, возникающих в момент фотолиза, снижается. Низкую активность образца ВОВ-600, несмотря на бездефектную кристаллическую структуру, можно объяснить отсутствием  $\text{Bi}$  в его составе. Таким образом, наибольшая фотокаталитическая активность образца ВОВ-550, вероятно, обусловлена тем, что его отжиг при  $550^\circ\text{C}$  позволил снизить дефектность структуры и, тем самым, избежать чрезмерно быстрой рекомбинации электронно-дырочных пар. При этом сохраняется

достаточное количество  $\text{Bi}$  (0.3 wt.%), необходимое для эффективной работы фотокатализатора.

### Обсуждение

Механизм фотоокисления органических веществ на однокомпонентных полупроводниковых фотокатализаторах (типа анатаза) подробно изучен [18,19], однако до настоящего времени не существует унифицированных представлений о механизмах фотокаталитического действия гетероструктур полупроводник–металл, подобных  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ .

Известно, что в зоне контакта полупроводника с металлом происходит изменение термодинамических потенциалов системы, в частности происходит выравнивание уровней Ферми металла и полупроводника, а также изменение положения валентной зоны и зоны проводимости [5]. Таким образом, введение металлического компонента позволяет сместить положение уровня Ферми и управлять каталитической активностью полученной системы. Однако на практике оказывается [20], что хотя положение уровня Ферми и является существенным фактором, определяющим фотокаталитическое действие полупроводников, но фактически процессы, возникающие в момент фотокатализа, имеют более сложную природу. В связи с этим зонная теория и составленные на её основе схемы совмещенных зонных структур полупроводника и металла не позволяют исчерпывающе прогнозировать фотокаталитическую активность таких систем и описывать перераспределение, локализацию и рекомбинацию неравновесных носителей заряда. В частности, это связано с тем, что при построении энергетической диаграммы системы полупроводник–металл, отображающей механизм работы фотокатализатора, необходимо определение общего уровня Ферми системы в месте контакта металла с полупроводником. Однако достаточно точного и надежного метода определения местонахождения на энергетической диаграмме нового (общего) уровня Ферми ( $E_F$ ) до настоящего времени не найдено [5].

Фотосимулированные процессы разделения и переноса электронно-дырочных пар и индуцированные ими химико-физические явления для композиции  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  были исследованы в работе [21]. Известно, что направление движения электронов через границу раздела полупроводник–металл определяется величиной термоэлектронной работы выхода ( $\phi_T$ ) обоих компонентов структуры. В частности экспериментально определено [22], что при значениях  $\phi_T(\text{Bi}) = 4.19 \text{ eV}$  и  $\phi_T(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 5.07 \text{ eV}$  наблюдается переход электронов от  $\text{Bi}$ , имеющего меньшую термоэлектронную работу выхода, к  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Уровни Ферми висмута и оксида висмута при электронном переходе постепенно сближаются, и в конечном итоге устанавливается равновесие, при котором эти параметры совпадают, характеризуя новый уровень Ферми полученной гетероструктуры ( $E_F = -0.17 \text{ eV}$ ).

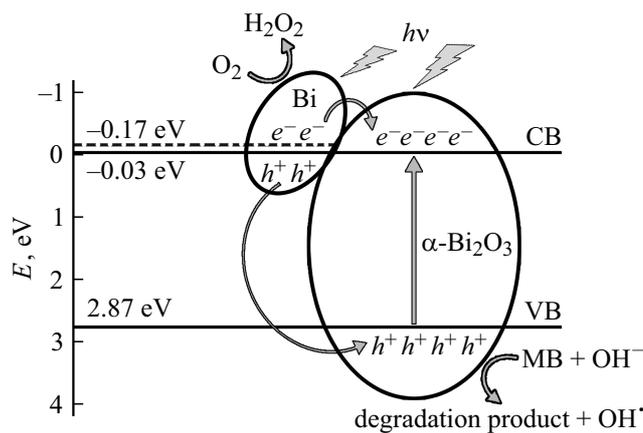


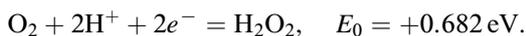
Рис. 8. Схема, иллюстрирующая возможный механизм окисления метиленового синего (МВ) на полупроводниковом фотокатализаторе  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ .

Кроме того, значения потенциалов [23] валентной зоны ( $E_{\text{VB}}$ ) и зоны проводимости ( $E_{\text{CB}}$ ) оксида висмута в месте контакта с висмутом снижаются:  $E_{\text{CB}} = -0.03 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{VB}} = 2.79 \text{ eV}$  (рис. 8).

При облучении композитов  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  видимым светом электроны могут переходить из валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB), генерируя вакансии — фотодырки в VB  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Также происходит процесс фотоэмиссии дырок из металла в валентную зону оксида висмута, что способствует её дополнительному обогащению вакансиями. В то же время СВ оксида висмута, помимо уже имеющихся электронов, генерированных за счет собственного поглощения света, дополнительно обогащается электронами, перешедшими от металлического висмута.

В результате электроны накапливаются в СВ  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , тогда как дырки остаются в VB  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , что приводит к более эффективному пространственному разделению носителей заряда. При этом количество неравновесных носителей заряда и время их жизни возрастает, что способствует более эффективному течению процесса фотолитиза воды.

Установившееся значение потенциала СВ  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $-0.03 \text{ eV}$ ) более отрицательно, чем потенциал процесса  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , что обеспечивает восстановление растворенного в воде кислорода до перекиси водорода:



В дальнейшем перекись водорода способна к фотостимулированной диссоциации до гидроксид-радикалов, которые являются активными агентами деструкции органических соединений. Кроме того, образование гидроксид-радикалов также происходит на вакансиях VB  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Поскольку значение VB ( $2.79 \text{ eV}$ ) более положительно, чем потенциал процесса окисления гидроксид-ионов на фотодырке возможен следующий процесс:



Фотодырки в VB  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  в свою очередь могут непосредственно окислять метиленовый синий до более низкомолекулярных органических продуктов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) при сорбции молекул красителя на поверхности полупроводника.

Вследствие вышесказанного наибольшую фотокаталитическую активность ВОВ-550 можно объяснить наличием включений из дисперсного металлического Bi, присутствующих на поверхности  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Это способствует генерации большего количества неравновесных носителей заряда и снижению скорости их рекомбинации, тем самым увеличивая фотокаталитическую активность  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

## Заключение

(1) Показано, что варьирование концентрационных соотношений сорбит:нитрат висмута в пределах от 1:1 до 1:10 позволяет получать как металлический Bi, так и рентгенаморфный  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В концентрационном диапазоне 1:3–1:3.4 наблюдается только частичное восстановление оксида висмута до металла, поэтому продуктом синтеза является гетероструктурная композиция  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ , содержащая 1.6 wt.% Bi.

(2) Установлено, что изотермическая выдержка фотокатализаторов  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  до  $550^\circ\text{C}$  приводит к закономерной релаксации дефектности кристаллической решетки  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Образец ВОВ-550 содержит 99.7 wt.%  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , 0.3 wt.% Bi и проявляет наибольшую фотокаталитическую активность среди исследованных фотокатализаторов. Это, вероятно, обусловлено тем, что низкая дефектность структуры  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и содержание металлического Bi (0.3 wt.%) оказываются оптимальными для эффективной работы фотокатализатора.

(3) На основе полученных экспериментальных данных предложен возможный механизм работы фотокатализаторов состава  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ . Увеличение фотокаталитической активности металл-допированного  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (ВОВ-550) можно объяснить генерацией большего количества фотоиндуцированных носителей заряда и снижением скорости их рекомбинации.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Краевого гранта губернатора Хабаровского края № 26С/2019 от 28.06.2019. „Создание висмутовых материалов на основе низкотемпературного пиролиза альдитольных комплексов металлов с целью получения узкозонных полупроводников, сенсibilизированных к видимому свету“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Н.: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
- [2] Sood S., Umar A., Kumar Mehta S., Kumar Kansal S. // *Ceramics International*. 2015. V. 41. P. 3355–3364. doi 10.1016/j.ceramint.2014.11.010
- [3] Ke J., Liu J., Sun H., Zhang H., Duang X. et al. // *Appl. Catal. B. Environ.* 2017. V. 200. P. 47–55. doi 10.1016/j.apcatb.2016.06.071
- [4] He R., Zhou J., Fu H., Zhang S., Jiang C. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 430. P. 273–282. doi 10.1016/j.apsusc.2017.07.191
- [5] Крюков А.И., Строюк А.Л., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Нанопотокатализ. Киев: Академперіодика, 2013. 618 с.
- [6] Lee C., Jeong S., Myung N., Rageshwar K. // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161. P. 499–503. doi 10.1149/2.0421410jes
- [7] Anandan S., Lee G., Chen P., Fan C., Wu J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 49. P. 9729–9737. doi 10.1021/ie101361c
- [8] Dong F., Li Q., Sun Y., Ho W. // *ACS Catal.* 2014. V. 4. P. 4341–4350. doi 10.1021/cs501038q
- [9] Xia Ji-yong, Tang Mo-tang, Chen Cui, Jin Sheng-ming, Chen Yong-ming // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2012. V. 22. P. 2289–2294. doi 10.1016/S1003-6326(11)61462-3
- [10] Авдеева Д.К., Анисимов Ю.Г., Ахмадеев Ю.Х. и др. Научные технологии в проектах РФФИ. Сибирь. Томск: НТЛ, 2017. 428 с.
- [11] Buslaeva E.Yu., Kravchuk K.G., Kargin Yu.F., Gubin S.P. // *Inorganic Materials*. 2002. V. 38. N 6. P. 582–585. doi 10.1023/A:1015813502466
- [12] Hashemi E., Poursalehi R., Delavari H. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019. V. 89 P. 51–58. doi 10.1016/j.mssp.2018.08.028
- [13] Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 352 с.
- [14] Зайцев А.В., Каминский О.И., Макаревич К.С., Кириченко Е.А., Пячин С.А., Мокрицкий Б.Я. // *Контроль. Диагностика*. 2019. № 4 (250). С. 58–62.
- [15] Зайцев А.В., Каминский О.И., Макаревич К.С., Пячин С.А. // *Бюллетень научных сообщений*. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2017. № 22. С. 57–63.
- [16] Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 368 с.
- [17] Петросян П.Г., Григорян Л.Н. // *ЖТФ*. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 443–447; Petrosyan P.G., Grigoryan L.N. // *Technical Physics. The Russian J. Appl. Physics*. 2017. V. 62. N 3. P. 465–469. doi 10.1134/S1063784217030173
- [18] Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, Изд-во СПб. ун-та, 1973. 456 с.
- [19] Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1999. 304 с.
- [20] Боресков Г.К. // *Научные основы подбора и производства катализаторов*. Н.: Редакционно-издательский отдел СО АН СССР, 1964. С. 7–20.
- [21] Суевой Э.П., Бугерко Л.Н., Суевая В.Э. // *Журн. физ. Химии*. 2013. Т. 87. № 9. С. 1565–1571; Surovoy E.P., Bugerko L.N., Surovaia V.E. // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 87. N 9. P. 1556–1561. doi 10.1134/S0036024413090239
- [22] Суевой Э.П., Суевая В.Э., Бугерко Л.Н., Бин С.В. // *Журн. физ. Химии*. 2012. Т. 86. № 4. С. 702–709; Surovoy E.P., Bugerko L.N., Surovaia V.E. // *J. Phys. Chem.* 2012. V. 86. N 4. P. 621–627. doi 10.1134/S0036024412040231
- [23] Yuanyuan Maa, Qiaofeng Hana, Te-Wei Chiub, Xin Wanga, Junwu Zhua. // *Catalysis Today*. Available online 12 October 2018. doi 10.1016/j.cattod.2018.10.005