

УДК 544.47

DOI: 10.17223/24135542/24/4

О.А. Реутова, В.А. Светличный

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Фотокаталитические свойства наночастиц, полученных лазерной абляцией висмута¹

Методом импульсной лазерной абляции металлического Вi в воде и воздухе получены наночастицы (НЧ) различного состава и структуры, которые были исследованы различными физико-химическими методами: рентгенофазовым анализом идентифицированы кристаллическая структура и фазовый состав образцов, просвечивающей электронной микроскопией определены размеры и форма, спектроскопией диффузного отражения исследовано поглощение в УФ и видимой областях спектра. Фотокаталитические свойства НЧ изучены в реакции разложения органического красителя родамина В под действием светодиодного излучения с длиной волны 375 нм. Лучшую фотокаталитическую активность показал образец Вi₂O₃, в основном содержащий фазу оксид-карбоната висмута.

Ключевые слова: импульсная лазерная абляция, оксиды висмута, карбонат висмута, фотокатализ

Введение

Полупроводниковым наноматериалам уделяется большое внимание из-за высокого потенциала в различных сферах науки и жизни: от космической промышленности до электроники [1]. Одним из перспективных применений полупроводниковых наноматериалов является фотокатализ. Среди многих направлений исследований в области фотокатализа особо выделяют два, связанных с экологией: первое направление – фотокаталитическое получение экологичного топлива – водорода, второе – фотокаталитическое окисление органических веществ для очистки воздуха и сточных вод [2]. Наиболее исследованным и перспективным фотокатализатором в настоящее время является диоксид титана TiO₂. Также в фотокаталитических процессах участвуют такие полупроводниковые материалы, как ZnO, ZnS, CdS, CdO, углеродные материалы и ряд других, более сложных, структур – двойные и тройные оксиды, гетероструктуры и др. Перспективными наноматериалами, которые привлекают большое внимание, являются полупроводниковые фотокатализаторы на основе соединений висмута: оксиды, гидроксиды, оксикарбонаты и др. [3, 4]. Интерес к этим материалам обу-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-30026).

словлен относительно низкой ценой, нетоксичностью, доступностью. Оксид висмута(III) Bi_2O_3 имеет несколько различных модификаций кристаллической решетки, которые отличаются между собой шириной запрещенной зоны, физико-химическими и фотокаталитическими свойствами. Помимо этого, висмут входит в состав ряда сложных оксидов (силикатов, титанатов и др.), которые также применяются в гетерогенном фотокатализе. Оксиды висмута входят и в состав сложных катализаторов на основе гетероструктур [5], что также обуславливает интерес к исследованию их свойств. Очевидно, что строение и свойства частиц зависят от способа и условий их получения. Таким образом, при изменении параметров синтеза НЧ могут изменяться тип кристаллической решетки, фазовый состав, удельная площадь поверхности и морфология. В связи с этим развитие различных методов синтеза наноразмерных фотокатализаторов является актуальной задачей. Существует несколько методов получения соединений висмута, например химические золь-гель и гидротермальный методы. Также представляет интерес высокоэнергетический метод импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости и воздухе [6].

Цель данной работы – получение наноразмерных частиц методом ИЛА мишени металлического Bi в воде и в воздухе, их характеристика и исследование фотокаталитических свойств в реакции фотодеградации водных растворов родамина Б.

Материалы и методы исследования

ИЛА металлической мишени висмута проводилась с использованием импульсного Nd:YAG-лазера с длиной волны $\lambda = 1\,064$ нм, энергией импульса 160 мДж, длительностью импульса 7 нс и частотой 20 Гц. Перед процессом абляции поверхность мишени обрабатывали абразивом для снятия оксидного слоя, после чего измеряли массу мишени висмута, а также фиксировали объем растворителя (80 мл), в который помещалась мишень (абляция в жидкости). В качестве реакционной среды при ИЛА использовались дистиллированная вода и воздух. В результате абляции мишени висмута в дистиллированной воде был получен коллоидный раствор, который после сушки на воздухе при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$ становился порошком белого цвета (образец $\text{Bi_H}_2\text{O}$). При ИЛА в дистиллированной воде реакционную среду также дополнительно продували газообразным CO_2 (образец $\text{Bi_H}_2\text{O_CO}_2$). Лазерная абляция мишени висмута в воздухе проводилась при атмосферном давлении в цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 200 мм и внутренним диаметром 56 мм. Подробное описание эксперимента представлено в [7]. Полученные образцы, кроме $\text{Bi_H}_2\text{O_CO}_2$, отжигались при температуре 400°C (образцы Bi_Air_400 и $\text{Bi_H}_2\text{O_400}$).

У полученных порошков рентгенофазовым анализом (РФА; рентгеновский дифрактометр XRD 6000, Shimadzu) исследовали кристаллическую структуру и фазовый состав, методом спектроскопии диффузного отражения (СДО; спектрофотометр Cary 100SCAN, Varian с приставкой DRA-SA-30I,

Labsphere) регистрировали спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах спектра, провели анализ размера и формы наночастиц с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ; просвечивающий электронный микроскоп CM12, Philips).

Фотокаталитическая активность соединений висмута оценивалась по разложению водного органического красителя родамина Б с концентрацией 5×10^{-6} М. Эксперимент проводили в стеклянном химическом реакторе при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Загрузка катализатора составляла 0,5 мг/мл. Перед проведением эксперимента образовавшуюся каталитическую систему выдерживали 1 ч в темноте при непрерывном перемешивании для установления сорбционного равновесия. Далее раствор облучался узкополосным светодиодным источником с длиной волны 375 нм в течение 8 ч. Мощность излучения, падающего на образец, составляла 15 мВт. Фотораспад красителя определялся по изменению оптической плотности раствора при длине волны 553 нм, т.е. при максимуме поглощения родамина Б. Для сравнения активности исследуемых катализаторов были построены кинетические кривые фотораспада красителя в предположении, что реакция фотодеградации родамина Б подчиняется закону кинетики первого порядка. На основании полученных данных рассчитывалась константа скорости фотокаталитической реакции по тангенсу угла наклона прямой $\ln(C_0/C) = f(t)$, где C_0 – начальное, C – текущее значение концентрации красителя, t – время реакции.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования морфологии НЧ соединений висмута методом ПЭМ. Образец Bi_2O_3 , полученный ИЛА металлической мишени Bi в воде, обладает пластинчатой перовскитной структурой (см. рис. 1, а).

Исходно получающиеся при абляции металлические НЧ [7] при взаимодействии с растворителем формируют плоские пластинчатые структуры размером до нескольких сотен нанометров. После температурной обработки при 400°C происходят дальнейшее укрупнение частиц, их сплавление и разрушение перовскитной структуры (см. рис. 1, б). В результате НЧ приобретают неправильную округлую форму. Образец $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CO}_2$, который подвергался продувке абляционной системы газообразным CO_2 , также представляет пластинчатую перовскитную структуру (см. рис. 1, в), как и Bi_2O_3 , и состоит из еще более крупных нанопластин. НЧ исходного образца Bi_2O_3 (см. рис. 1, г) имеют преимущественно сферическую форму с различным размером частиц.

Температурная обработка при 400°C (см. рис. 1, д) ведет к укрупнению НЧ, спеканию и их изменению в протяженные структуры неправильной округлой формы.

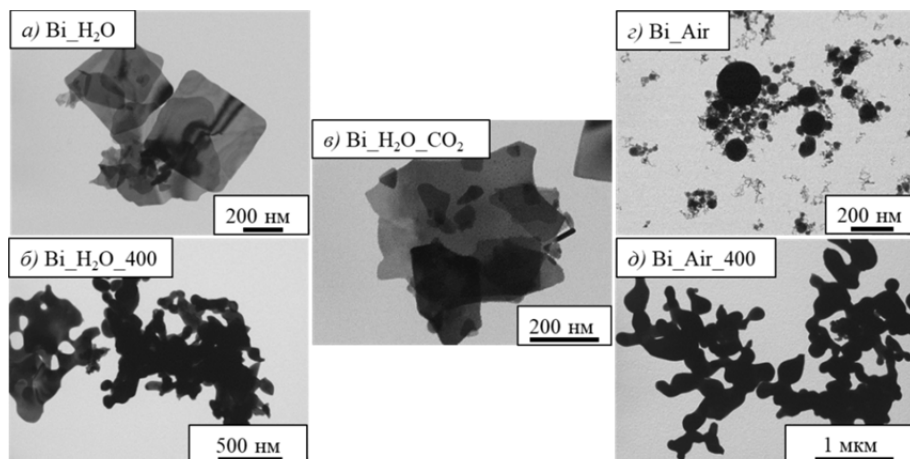


Рис. 1. Данные просвечивающей электронной микроскопии исследованных образцов

Результаты рентгенофазового анализа всех образцов показаны на рис. 2. Кристаллическая структура образца $\text{Bi_H}_2\text{O}$ представлена смесью трех фаз: основная фаза – карбонат висмута (оксикарбонат висмута) $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$ (82%), а также примесь фаз оксида висмута $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (9%) и гидроксикарбоната висмута $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (9%). Термообработка при 400°C приводит к разложению карбонатов, которые переходят в оксиды $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (~ 54%) и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (40%) с небольшим количеством неразложившегося карбоната висмута $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$ (6%). В образце $\text{Bi_H}_2\text{O_CO}_2$ в результате дополнительного воздействия углекислого газа при синтезе оксиды почти не образуются, основной фазой является карбонат висмута $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$ (99%). Образец Bi_Air состоит из фазы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (92%) и небольшого количества металлического висмута (8%). После температурной обработки при 400°C происходят окисление металлического висмута и переход нестабильного β -оксида висмута в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (~ 98%).

Спектры поглощения хорошо согласуются с данными РФА (см. рис. 2). Для образца $\text{Bi_H}_2\text{O}$ (см. рис. 2, а) наблюдается коротковолновый край полосы поглощения в УФ-области ~ 300–350 нм, который можно отнести к поглощению карбоната и гидроксикарбоната висмута [8], и длинноволновый край полосы поглощения в видимой области на 400–450 нм, что относится к поглощению альфа-фазы оксида висмута [9]. После термической обработки при 400°C коротковолновая полоса у образца $\text{Bi_H}_2\text{O_400}$ отсутствует (см. рис. 2, б), что говорит о разложении карбонатов и образовании $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Наличие дополнительного длинноволнового плеча поглощения в спектре ~ 500 нм указывает на наличие в составе образца $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. В образце $\text{Bi_H}_2\text{O_CO}_2$ основной фазой является оксикарбонат висмута $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$. Соответственно, в УФ-области спектра наблюдается полоса поглощения на 300 нм, а длинноволновое поглощение альфа-оксида отсутствует. Образец Bi_Air имеет значительное рассеяние во всем диапазоне

спектра, что можно связать с наличием металлического висмута в частицах. Плечо поглощения в видимой области от 400 нм (край полосы ~ 530 нм) можно отнести к поглощению β - Bi_2O_3 [8]. Термическая обработка образца Bi_Air_400 при 400°C приводит к переходу бета-оксида висмута β - Bi_2O_3 в альфа-оксид висмута α - Bi_2O_3 (см. рис. 2, а), что соответствует смещению края полосы поглощения в коротковолновую область, с небольшим плечом в области 500 нм (остатки фазы β - Bi_2O_3).

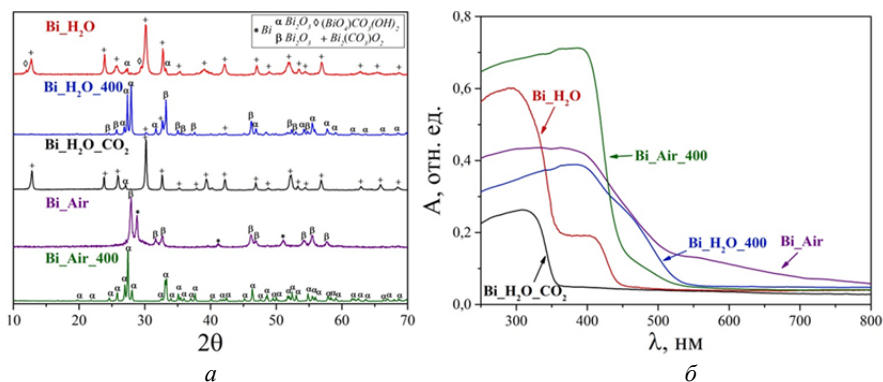


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и спектры диффузного отражения (б) исследованных порошков

Фотокаталитические свойства образцов были исследованы в реакции фотораспада водного раствора органического красителя родамина Б. Для всех образцов, кроме $\text{Bi_H}_2\text{O}$, не наблюдается полного разложения родамина Б, а только эффективное N-диэтилирование, в результате чего исходный краситель переходит в менее токсичный родамин 110. Кинетические кривые и константы скорости реакции N-диэтилирования представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, а, при облучении в отсутствие катализатора краситель стабилен.

Исходя из кинетических данных, определили, что наибольшей каталитической активностью обладает образец $\text{Bi_H}_2\text{O}$ ($k = 1,73 \text{ ч}^{-1}$), который состоит в основном из фазы карбоната висмутила $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ с примесью гидроксикарбоната висмутила $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Согласно литературным данным, эти соединения являются активными фотокатализаторами [10]. Данный образец, помимо N-диэтилирования родамина Б, которое сопровождается сдвигом максимума полосы поглощения (553 нм) в коротковолновую область спектра (495 нм), вызывает дальнейший эффективный распад промежуточного продукта – родамина 110. Разрушение ароматических колец приводит к общему падению интенсивности поглощения в видимой области спектра (см. рис. 3, в). Катализатор $\text{Bi_H}_2\text{O_CO}_2$, который синтезирован при дополнительной продувке раствора газообразным CO_2 в процессе ИЛА для получения монофазы карбоната висмутила, не обладает высокой каталитической активностью ($k = 0,85 \text{ ч}^{-1}$). Это связано с тем, что

$\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$ слабо поглощает излучение выбранного светодиодного источника с длиной волны 375 нм из-за большого значения ширины запрещенной зоны [10, 11]. Термическая обработка образца $\text{Bi}_2\text{H}_2\text{O}$ приводит к изменению фазового состава (образование оксидов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) и дезактивации поверхности катализатора, о чем свидетельствует наличие индукционного периода в течение 3 ч после начала проведения эксперимента. При этом константа скорости реакции в присутствии образца $\text{Bi}_2\text{H}_2\text{O_400}$ уменьшается почти в 3 раза ($k = 0,59 \text{ ч}^{-1}$).

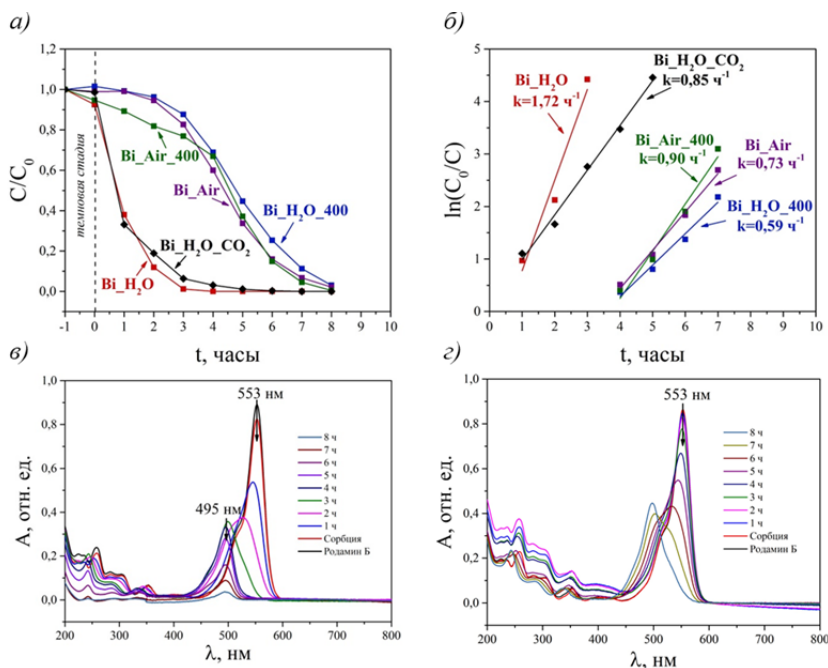


Рис. 3. Кинетические кривые (а), константы скорости фотодegradации водного органического красителя родамина Б (б) и спектры поглощения родамина Б в процессе фоторазложения в присутствии катализатора $\text{Bi}_2\text{H}_2\text{O}$ (в) и $\text{Bi}_2\text{H}_2\text{O_400}$ (г)

Образцы, полученные лазерной абляцией в воздухе, проявляют более низкую каталитическую активность по сравнению с образцом, полученным абляцией в жидкости ($\text{Bi}_2\text{H}_2\text{O}$). По данным кинетической кривой, образец Bi_2Air , содержащий металлическую фазу висмута и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, характеризуется индукционным периодом в течение 3 ч, а затем проявляет активность. Катализатор $\text{Bi}_2\text{Air_400}$, содержащий в качестве основной фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, характеризуется наличием индукционного периода, но и высокой скоростью N-диэтилирования красителя ($k = 0,90 \text{ ч}^{-1}$) вследствие хорошего поглощения на длине волны 375 нм. Наличие длительного индукционного периода может быть связано с реконструкцией свойств поверхности катализатора.

Заключение

В данной работе методом ИЛА металлической мишени висмута в воде и воздухе были получены НЧ различного состава и структуры. При ИЛА в воздухе частицы сразу синтезировались в виде порошка. При ИЛА в жидкости были получены коллоидные растворы, которые впоследствии высушивались на воздухе при температуре 60°C. Исходные порошки подвергались температурной обработке при 400°C. У полученных порошков были исследованы морфология, кристаллическая структура, оптические и фотокаталитические свойства. Исследование морфологии образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что частицы, полученные в различных реакционных средах, отличаются по структуре. Частицы, полученные в воздухе, близки по форме к сферическим, а частицы, полученные при ИЛА в жидкости, обладают пластинчатой перовскитной структурой. Под действием температуры частицы спекаются между собой, образуя неправильные округлые протяженные структуры. Методом РФА было установлено, что в порошках, полученных методом ИЛА в воде, присутствуют три различные кристаллические фазы, из которых при повышении температуры отжига до 400°C сохраняется только фаза альфа-оксида висмута. Формирование альфа-фазы в порошках сразу после получения связано с близостью по структуре кристаллических решеток оксикарбоната висмута $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. В порошках, полученных ИЛА в воздухе, методом РФА установлено наличие в исходном порошке бета-оксида висмута и металлического висмута. Переход металлического висмута в бета-фазу оксида висмута также обусловлен сродством кристаллической решетки. После отжига при 400°C и выше наблюдается фазовый переход нестабильного $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Исследования оптических свойств методом электронной спектроскопии подтвердили результаты РФА. Была оценена фотокаталитическая активность полученных нанопорошков в реакции разложения водного органического красителя родамина Б. Лучшие результаты показали образцы, в составе которых присутствуют оксид $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и карбонат $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2$. Предполагается, что в образце $\text{Bi}_2\text{H}_2\text{O}$ реализуется Z-схема, в результате чего $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ поглощает излучения с длиной 375 нм и переносит энергию на более активный оксикарбонат висмута $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2$. Таким образом, полученный материал проявляет повышенную фотокаталитическую активность в ряду исследованных структур.

Литература

1. Lou C., Lei G., Xie J., Li Z., Wei Z., Goel N., Kumar M., Zhang J. Design and optimization strategies of metal oxide semiconductor nanostructures for advanced formaldehyde sensors // *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. Vol. 452. Art. 214280.
2. Schlesinger M., Weber M., Schulze S., Hietschold M., Mehring M. Metastable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Nanoparticles with Potential for Photocatalytic Water Purification Using Visible Light Irradiation // *ChemistryOpen*. 2013. Vol. 2. P. 146–155.
3. Thi V.N.N., Tran H.H., Thi T.P.T., Truong T.T., Vo V. A facile synthesis of $\text{gC}_3\text{N}_4/\text{BaTiO}_3$ photocatalyst with enhanced activity for degradation of methylene blue under visible light // *Bulletin of Materials Science*. 2021. Vol. 44, № 1. P. 1–9.

4. Cen W., Xiong T., Tang C., Yuan S., Dong F. Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Nano/microstructures // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53. P. 15002–15011.
5. Dou L., Jin X., Chen J., Zhong J., Li J., Zeng Y., Duan R. One-pot solvothermal fabrication of S-scheme $\text{OVs-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ microsphere heterojunctions with enhanced photocatalytic performance toward decontamination of organic pollutants // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 527. Art. 146775.
6. Gondal M.A., Saleh T.A., Drmash Q. Optical properties of bismuth oxide nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids // *Science of Advanced Materials*. 2012. Vol. 4. P. 507–510.
7. Svetlichnyi V.A., Fakhruddinova E.D., Nazarova T.S., Kulinich S.A., Vodyankina O.V. Comparative study of bismuth structures obtained via pulsed laser ablation in a liquid and in air // *Solid State Phenomena*. 2020. Vol. 312. P. 172–178.
8. Cheng H., Xiong T., Lu J., Wang Z., Xu B., Qin X., Zhang X., Dai Y. Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi_2O_3 polymorphs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010. Vol. 12. P. 15468–15475.
9. Bera K.K., Majumdar R., Chakraborty M., Bhattacharya K.S. Phase control synthesis of α , β and α/β Bi_2O_3 hetero-junction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 352. P. 182–191.
10. Luévano-Hipólito E., Torres-Martínez L.M., Cantú-Castro L.V.F. Self-cleaning coatings based on fly ash and bismuth-photocatalysts: Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BiOI , BiPO_4 // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 220. P. 206–213.
11. Zhang J., Cui W., Chen P., Li K., Wu H., Dong F. B doped $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hierarchical microspheres: Enhanced photocatalytic performance and reaction mechanism for NO removal // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 380. P. 230–236.

Информация об авторах:

Реутова Олеся Андреевна, аспирант кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: reutovaolesya@mail.ru

Светличный Валерий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией новых материалов и перспективных технологий, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: v_svetlichnyi@bk.ru.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 24, 40–48. DOI: 10.17223/24135542/24/4

O.A. Reutova, V.A. Svetlichnyi

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Photocatalytic properties of nanoparticles obtained by laser ablation of bismuth

In this work, nanoparticles (NPs) of different compositions and structures were obtained by the method of pulsed laser ablation of metallic Bi in water and air. The resulting NPs were investigated by different physicochemical methods: X-ray phase analysis (XPA) identified the crystal structure and phase composition of the samples, transmission electron microscopy (TEM) determined the size and shape, and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) investigated absorption in the UV-visible spectral range. The photocatalytic properties of NPs were studied in the decomposition of the organic dye Rhodamine B under the action of LED radia-

tion with a wavelength of 375 nm. The best photocatalytic activity was shown by the Bi₂O₃ sample, which mainly contains the bismuth oxycarbonate phase.

Keywords: pulsed laser ablation, bismuth oxides, bismuthyl carbonate, photocatalysis

References

1. Lou C, Lei G., Xie J., Li Z., Wei Z., Goel N., Kumar M., Zhang J. Design and optimization strategies of metal oxide semiconductor nanostructures for advanced formaldehyde sensors // *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. V. 452. P. 214280.
2. Schlesinger, M, Weber, M., Schulze, S., Hietschold, M., Mehring, M. Metastable β -Bi₂O₃ Nanoparticles with Potential for Photocatalytic Water Purification Using Visible Light Irradiation // *ChemistryOpen*. 2013. V. 2. P. 146–155.
3. Thi V. N. N., Tran H. H., Thi T. P. T., Truong, T. T., Vo V. A facile synthesis of gC₃N₄/BaTiO₃ photocatalyst with enhanced activity for degradation of methylene blue under visible light // *Bulletin of Materials Science*. 2021. V. 44. №. 1. P. 1-9.
4. Cen W., Xiong T., Tang C., Yuan, S., Dong, F. Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of (BiO)₂CO₃ Nano/microstructures // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 15002–15011.
5. Dou L., Jin X., Chen J., Zhong J., Li J., Zeng Y., Duan R. One-pot solvothermal fabrication of S-scheme OV_s-Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ microsphere heterojunctions with enhanced photocatalytic performance toward decontamination of organic pollutants // *Applied Surface Science*. 2020. V. 527. P.146775.
6. Gondal M. A., Saleh T. A., Drmish Q. Optical properties of bismuth oxide nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids // *Science of Advanced Materials*. 2012. V. 4. P. 507–510.
7. Svetlichnyi V.A., Fakhruddinova E.D., Nazarova T.S., Kulinich S.A., Vodyankina O.V. Comparative study of bismuth structures obtained via pulsed laser ablation in a liquid and in air // *Solid State Phenomena*. 2020. V. 312. P. 172-178.
8. Cheng H., Xiong T., Lu J., Wang Z., Xu B., Qin X., Zhang X., Dai Y. Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi₂O₃ polymorphs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010. V. 12. P. 15468 – 15475.
9. Bera K.K., Majumdar R., Chakraborty M., Bhattacharya K.S. Phase control synthesis of α , β and α/β Bi₂O₃ hetero-junction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. V. 352. P. 182–191.
10. Luévano-Hipólito E., Torres-Martínez L. M., Cantú-Castro L.V. F. Self-cleaning coatings based on fly ash and bismuth-photocatalysts: Bi₂O₃, Bi₂O₂CO₃, BiOI, BiPO₄ // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 220. P. 206-213.
11. Zhang J., Cui W., Chen P., Li K., Wu H., Dong F. B doped Bi₂O₂CO₃ hierarchical microspheres: Enhanced photocatalytic performance and reaction mechanism for NO removal // *Catalysis Today*. 2021. V. 380. P. 230–236.

Information about the authors:

Reutova Olesia Andreevna, Postgraduate Student of the Department of Physical and Colloidal Chemistry, Chemistry Department, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: reutovaolesya@mail.ru

Svetlichnyi Valery Anatolevich, Ph.D., Associate Professor, Head of Laboratory of Advanced Materials and Technology, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: v_svetlichnyi@bk.ru