

**СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ $\text{TiO}_2\text{-N}$,
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНЕСЕНИЕМ BiVO_4 ,
С ЕГО ФОТОАКТИВНОСТЬЮ ПРИ ОКИСЛЕНИИ БЕНЗОЛА
ПОД СИНИМ СВЕТОМ**

**М.Е. Морозова^{1,2}, М.И. Соловьева¹, Д.А. Польских¹, И.П. Просвирина¹,
С.В. Черепанова¹, Д.С. Селищев¹, Д.В. Козлов¹, М.Н. Люлюкин¹**

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: lyulyukin@catalysis.ru

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

Статья поступила
15.10.2024

С доработки
21.10.2024

Принята к публикации
21.10.2024

Изучено влияние состава фотокатализаторов, представленных композицией азот-допированного диоксида титана типа анатаз и моноклинного ванадата висмута. Исследованы с помощью методов электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, азотной порометрии, УФ-Вид спектроскопии диффузного отражения и электрохимической регистрации фототоковых характеристик структурные особенности, состав и состояние поверхности, оптические и электрохимические характеристики образцов. Проведены каталитические испытания синтезированных фотокатализаторов в тестовых реакциях окисления паров бензола и ацетона в проточном реакторе при температуре 40 °С под синим светом от светодиодного источника оптического излучения. Фотоактивность образцов оценена по стационарной скорости накопления конечного продукта окисления – CO_2 . По результатам работ определены фазовый состав синтезированных катализаторов и численные границы количества наносимого ванадата висмута, за пределами которых формирование его структуры протекает с особенностями, влияющими на строение получаемого композита и на его фотокаталитическую активность. Полученные данные имеют практическую значимость, поскольку способствуют расширению зоны эффективного применения фотокатализаторов, проводящих химические превращения под действием видимого излучения.

DOI: 10.26902/JSC_id139545

EDN: OVSLZP

Ключевые слова: диоксид титана, ванадий, висмут, гетероструктура, композиты, фотокатализ, бензол, видимый свет.

ВВЕДЕНИЕ

Создание композитных фотокатализаторов, состоящих из нескольких различных структур и обменивающихся при фотовозбуждении элементарными носителями зарядов, стало общепризнанной стратегией развития фотокаталитических технологий [1–5]. Подобные материалы характеризуются повышенной эффективностью в использовании поглощенных квантов падающего оптического излучения и преобразовании света в энергию химической реакции. Исторически сложилось, что благодаря низкой стоимости, нетоксичности и высокой активности под УФ-из-

лучением диоксид титана стал самым исследуемым фотокатализатором и, соответственно, наиболее распространенным компонентом для синтеза композитных фотокатализаторов [6]. Развитие технологий синтеза позволило создавать допированный различными элементами диоксид титана, область поглощения которого сдвинута в видимый диапазон [7–9], однако он все еще представляет собой единую кристаллическую структуру, и в ее пределах протекание рекомбинации первичных фотогенерированных носителей зарядов остается неизбежным в силу их близкой пространственной локализации [2, 10]. Именно поэтому создание композитов, в которых вероятность рекомбинации значительно снижена благодаря взаимодействию между компонентами и соответствующему перераспределению зарядов, позволило продвинуться вперед в области исследования фотокатализаторов. Подобный межфазный перенос зарядов называют гетеропереходом, и реализовываться он может по различным схемам: гетеропереход I типа, гетеропереход II типа, Z-схема и S-схема [11–13].

Каталитические системы, объединяющие BiVO_4 и TiO_2 , уже достаточно известны и рассмотрены ранее в ряде работ [14, 15]. Их авторы установили, что в таком композите под светом видимого диапазона ванадат висмута играет роль фотосенсибилизатора, поскольку после воздействия излучения фотогенерированный электрон с него переходит на диоксид титана. Ванадат висмута является полупроводниковым катализатором [16] с поглощением в видимом диапазоне излучения и чаще всего представлен моноклинной структурой [17–19]. Несмотря на более низкое положение зоны проводимости у ванадата висмута, по мнению авторов, перенос электрона происходит вследствие выравнивания уровней Ферми и сильного изгиба границ зон, из-за которых электроны на ванадате оказываются по энергии выше, чем уровень зоны проводимости TiO_2 . Подобное расположение зон полупроводников таким образом приводит к пространственному разделению фотогенерированных носителей заряда и повышению эффективности их использования. Аналогичный подход к объяснению природы наблюдаемого процесса можно найти в работах по окислению различных веществ с использованием фотокатализатора BiOI/TiO_2 [20]. Тем не менее в указанной схеме слабым местом остается низкий потенциал фотогенерируемой дырки, который очень важен для образования необходимого количества гидроксильных радикалов на поверхности катализатора, которые, в частности, занимают критически важное положение в случае проведения процессов фотокаталитического окисления [21, 22]. Например, было отмечено, что при их недостатке снижается скорость окисления бензола [23, 24]. Подобные выводы подводят исследователей к необходимости реализации гетеропереходов, при которых под действием возбуждающего излучения элементарные носители зарядов генерировались бы в обеих частях композита [25]. При этом энергии валентной зоны и зоны проводимости должны располагаться так, чтобы разобшение электрона и дырки происходило не в результате их переноса на разные компоненты композита, а из-за рекомбинации противоположных зарядов, изначально располагавшихся на близких по энергии уровнях, на межфазовом интерфейсе [11, 12].

В случае окисления определенных соединений, например бензола, помимо рекомбинации важным становится вопрос о дезактивации фотокатализатора промежуточными продуктами. Они труднее вступают в реакцию окисления и, накапливаясь на поверхности, сильно снижают скорость процесса до тех пор, пока поверхность по тем или иным причинам не будет от них освобождена [23, 24, 26]. Предположительно, в ходе проведения этой реакции на диоксиде титана очень важен не только процесс расходования дырок, взаимодействующих с окисляемыми частицами, но и перенос фотогенерированных электронов, в частности, на кислород. Подтверждение такой необходимости – значительное ускорение процесса окисления бензола в присутствии озона. Он является более эффективным окислителем, чем кислород, и значительно активнее взаимодействует с поверхностью фотокатализатора, отводя фотогенерируемые электроны [27] и тем самым предотвращая дезактивацию фотокатализатора [28, 29]. Добавление перекиси водорода в реакционную смесь аналогичным образом сказывается на состоянии поверхности TiO_2 и способствует ускорению окисления бензола [30]. Однако в случае, когда ограничение по пути расходования электронов отсутствует, как, например, при окислении ацетона, подобные манипуляции имеют замедляющий эффект.

Фотокатализаторы $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ исследованы нами ранее в процессах окисления паров ацетона [31] и бензола [32, 33]. Поскольку активность таких каталитических систем сильно зависела от природы окисляемого субстрата, в настоящей работе стояла задача рассмотреть чувствительные к свету видимого диапазона фотокатализаторы, которые способны одинаково эффективно окислять загрязнители воздуха различной природы. В представленной работе изучен ряд композитных систем $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2\text{-N}$, потенциально способных к окислительной деструкции паров примесей под синим светом. Полученные результаты демонстрируют повышение активности образцов относительно исходного диоксида титана для обеих рассмотренных молекулярных примесей в воздухе – бензола и ацетона. Приведено описание структуры созданных композитов, сопоставление структуры с фотоэлектрохимическими характеристиками образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Исходный азот-допированный диоксид титана ($\text{TiO}_2\text{-N}$) для создания композитных катализаторов синтезировали по методике из [9, 33], согласно которой используемый в процессе гидролиза сульфата титанила аммиак выступал источником атомов азота. Растворенный в деионизованной воде сульфат титанила TiOSO_4 (Sigma–Aldrich, США) пропускали через фильтр 45 мкм, а затем выполняли гидролиз покапельным смешиванием водных растворов, контролируя pH получаемой смеси на уровне 7.5. Полученный осадок оставляли состариваться на протяжении 2 сут, а после отмывали центрифугированием с деионизованной водой 15 раз. Затем отмывтый осадок делили на две части и прокаливали на воздухе при температурах 450 °C и 500 °C на протяжении 3 ч. Две серии композитных образцов различаются между собой по температуре прокаливания исходных образцов диоксида титана. Полученные образцы измельчали и использовали как исходные $\text{TiO}_2\text{-N}$ для последующих синтезов. Далее они будут упоминаться как TN-450 и TN-500 соответственно. В результате использования такой отработанной методики синтеза получены образцы диоксида титана, в которых массовое содержание азота по результатам CHNS-анализа, проведенного ранее [9], составляет 0.36 ± 0.03 % для TN-450 и 0.27 ± 0.03 % для TN-500.

При синтезе ванадата висмута (BiVO_4), а также его композитов с $\text{TiO}_2\text{-N}$ использовали методику гидротермальной обработки суспензий, содержащих $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и NH_4VO_3 в стехиометрическом количестве. Количества наносимого ванадата висмута составляли 2.5, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 и 80 % относительно массы получаемого композита. В соответствии с выбранными значениями из расчета на 1 г навески $\text{TiO}_2\text{-N}$ количества $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ составили 38.4, 78.8, 166.4, 264.2, 374.3, 641.7, 998.3, 1497 мг и 5.99 г, а количества NH_4VO_3 – 9.3, 19.0, 40.1, 63.7, 90.2, 154.7, 240.6, 361 мг и 1.44 г. Дополнительно для серии композитов на основе $\text{TiO}_2\text{-N}$, прокаленного при 450 °C, получен образец с содержанием ванадата висмута 1 % (15.1 мг $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и 3.6 мг NH_4VO_3 относительно 1 г $\text{TiO}_2\text{-N}$). Чистый BiVO_4 синтезирован с использованием 4.49 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 1.08 г NH_4VO_3 . Для получения композитных образцов в раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в азотной кислоте (1 М, 30 мл) добавляли $\text{TiO}_2\text{-N}$ и суспендировали при постоянном перемешивании. Далее к приготовленной суспензии покапельно приливали раствор NH_4VO_3 , предварительно полученный растворением в 10 мл 1 М азотной кислоты, после чего с использованием pH-метра доводили pH итоговой суспензии с помощью водного раствора аммиака (ОСЧ) до значения ~ 7 . Затем суспензию переносили в тефлоновый реактор и автоклавируют при температуре 190 °C в течение 12 ч. Полученный осадок отделяли и промывали деионизованной водой (3 раза) и спиртом (3 раза) путем центрифугирования. Затем образец сушили в вакууме при 60 °C в течение 12 ч и измельчали. Образцы для краткости будут обозначаться в работе как x %BV/TN, где x – количество расчетных массовых процентов добавки; В – присутствие при синтезе предшественника висмута; V – использование предшественника ванадия.

Дополнительно синтезированы образцы композитов с $\text{TiO}_2\text{-N}$, прокаленным при 450 °C, в их составе только соединения висмута или ванадия. Синтез осуществлялся по методике гидротермального получения композитов с тем отличием, что реакционная смесь содержала не азотно-кислые растворы предшественников, а раствор азотной кислоты соответствующих объе-

мов и концентрации. Навески нитрата висмута и ванадата аммония, соответствующие количествам предшественников для получения композита с 5%-ным содержанием BiVO_4 , составляли 78.8 мг и 19.0 мг и позволили создать композиты $\text{TiO}_2\text{-N}$ с соединениями висмута и ванадия соответственно. Поскольку количество предшественников висмута и ванадия такое же, как для синтеза 5 %BV/TN, то эти образцы обозначались как 5B/TN-450 и 5V/TN-450.

Для нанесения на частицы $\text{TiO}_2\text{-N}$, прокаленного при 450 °С, сформированной фазы BiVO_4 в количестве 5 % относительно массы получаемого композита навески в 26.3 мг и 500 мг соответственно смешивали в 100 мл ацетона и подвергали ультразвуковой обработке при температуре 50 °С в течение 1 ч. Далее ацетон упаривали на водяной бане, а затем полученный осадок сушили в вакууме при температуре 50 °С в течение 12 ч и измельчали. Этот образец в работе обозначается как 5 %BV+TN-450.

Характеризация физико-химическими методами. Данные рентгенофазового анализа (РФА) синтезированных образцов получены на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) с излучением CuK_α ($\lambda = 0.154184$ нм) в диапазоне углов 2θ от 15 до 70° при шаге 0.02° с применением линейного детектора Mythen2R 1D (Dectris).

Текстурные свойства образцов исследовали методом адсорбции азота на приборе Autosorb-6B-Kr (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL USA) при температуре 77 К. Образцы подвергали температурной обработке в вакууме при 100 °С в течение 12 ч. Площадь поверхности определяли с помощью БЭТ-анализа изотерм адсорбции, а суммарный объем пор в образцах – с использованием метода ВЖ по изотермам десорбции.

Состав поверхности исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия) с применением источника излучения MgK_α ($h\nu = 1253.6$ эВ, 100 Вт). Шкалу энергии связи калибровали по положению линий Au $4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и Cu $2p_{3/2}$ (932.7 эВ) для металлической фольги из золота или меди. Внутренним стандартом выступает линия C $1s$ (284.8 эВ) поверхностных углеродистых отложений. Порошкообразные образцы наносили на проводящий медный скотч. Детальные спектры записывали в областях Ti $2p$ (454–480 эВ), O $1s$ (524–538 эВ), C $1s$ (279–293 эВ), V $2p$ (512–528 эВ) и Bi $4f$ (154–170 эВ).

Микроструктурные исследования образцов осуществлялись методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на электронном микроскопе «ThemisZ» (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Изображения записывались с помощью CCD-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США). Для проведения работ образцы измельчались и помещались в виде суспензий в этаноле на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на медных сетках.

Оптические свойства образцов анализировали по спектрам диффузного отражения в УФ- и видимой областях (УФ-Вид СДО), которые регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 250–850 нм с разрешением 1 нм на спектрофотометре Cary 300 (Agilent, США) с приставкой для измерения диффузного отражения DRA-30I и с использованием политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве стандарта отражения.

Фотоэлектрохимические исследования свойств образцов. В ходе исследований использовались сульфат натрия (Na_2SO_4), гексацианоферрат(III) калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), гексацианоферрат(II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) производства АО «РЕАХИМ» (Россия), метанол (CH_3OH) производства «J.T. Baker» (США), аргон высокой чистоты, токопроводящие стекла FTO для изготовления фотоэлектродов. Работы проводились с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х (Electrochemical Instruments, Черноголовка, Россия) с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М, оснащенного экранирующим шкафом Ш-3М. Электрохимическая ячейка состояла из рабочего фотоэлектрода, платинового противоиэлектрода и ртутьсульфатного электрода сравнения (РСЭ) ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ насыщенный), потенциал пересчитывали относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). Электролит продувался аргоном в течение 30 мин перед экспериментом и на протяжении всего последующего измерения и поддерживался при постоянной температуре 25 °С.

Для измерения фототока и потенциала разомкнутой цепи при фотонасыщении в качестве электролита использовали раствор 1 М сульфата натрия (Na_2SO_4) и 1 М метанола, запись циклической вольтамперометрии проводили в диапазоне от -0.150 до $+2.25$ В относительно ОВЭ со скоростью сканирования 10 мВ/с в отсутствие освещения и при освещении светодиодом с максимумом интенсивности на 450 нм и плотностью мощности освещения в 100 мВт/см². Перед каждым измерением проводилась запись холостого цикла. Фототок рассчитывали как разность между значениями тока на световой и темновой вольтамперограмме. В качестве характеристических параметров катодного и анодного фототока использовали значения фототока при потенциале -0.1 и $+1.5$ В относительно ОВЭ соответственно.

Потенциал разомкнутой цепи при фотонасыщении измерялся посредством светодиода с максимумом интенсивности на 371 нм для лучшей фотоактивации структуры диоксида титана в диапазоне плотности мощности облучения от 0 до 30 мВт/см². Для индивидуальных веществ из полученных значений дополнительно определяли потенциалы плоской зоны.

В качестве основного метода для определения значений потенциала плоской зоны (E_{FB}) использовали метод Мотта – Шоттки [34]. В качестве электролитов в ходе измерений использовали растворы 1 М сульфата натрия (Na_2SO_4), 10^{-3} М гексацианоферрат(III) калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) и 10^{-3} М гексацианоферрат(II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) (последние два выступали обратимой ОВ парой для того, чтобы получался более качественный полукруг Рэндлса). Для исследуемых образцов проводили запись спектров электрохимического импеданса в диапазоне частот 10^6 – 10^{-1} Гц при различных потенциалах. Далее полученные спектры аппроксимировали одной цепью Рэндлса для индивидуальных веществ и двумя параллельными цепями Рэндлса для композитных образцов. Рассчитанные емкости области пространственного заряда строили в координатах $1/C^2(E)$, после чего определяли точку пересечения линейного участка с осью абсцисс, которая и являлась искомым значением E_{FB} . Произвести разделение двух параллельных цепей удавалось за счет высокого различия потенциалов плоских зон $\text{TiO}_2\text{-N}$ и BiVO_4 , из-за чего возникало различие в емкости элементов постоянной фазы, и поэтому каждая из цепей наблюдалась в различных диапазонах частот.

Исследование фотокаталитической активности. Синтезированные фотокатализаторы обеих серий испытаны в тестовых реакциях окисления паров ацетона и бензола под синим светом. Фотокатализаторы облучали светодиодами с максимумом спектра излучения оптического диапазона 441 нм (плотность облученности 100 мВт/см², поток фотонов 204 мкмоль/мин) при окислении паров бензола [33] и с максимумом спектра излучения оптического диапазона 450 нм (плотность облученности 160 мВт/см², поток фотонов 330 мкмоль/мин) при окислении ацетона [31]. Световые характеристики светодиодов контролировались с помощью спектрометра ILT 950 (International Light Technologies Inc., США). Стационарная активность образцов изучена в установках непрерывного действия с проточными реакторами, построенных по единой схеме: объемный расход составлял 50 ± 1 мл/мин для бензола и 60 ± 1 мл/мин для ацетона, относительная влажность поступающего воздуха составляла 20 ± 1 %, количество подаваемых в систему паров бензола регулировалось для получения заданных концентраций 1.5 ± 0.1 , 2.5 ± 0.1 , 5 ± 0.2 , 10 ± 0.2 мкмоль/л, концентрация паров ацетона поддерживалась на уровне 30 ± 2 мкмоль/л. Температура фотореакторов составляла 40 °С. Детально функционирование установок и методики изучения активности фотокатализаторов описаны ранее [33, 35]. Значения активности фотокатализаторов оценивали по установившейся скорости образования CO_2 (мкмоль/мин), являющегося конечным продуктом обеих реакций окисления. Концентрации ацетона, бензола, CO_2 и CO в газовой фазе определялись методом ИК спектроскопии с использованием Bruker Vector 22 и Thermo Fischer Nicolet 380.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгенофазовый анализ. По данным РФА (рис. 1) все образцы с диоксидом титана (TN-500 и TN-450) содержат фазу анатаза (PDF#00-021-1272), при этом фаза рутила не обнаруживается. Образец синтезированного ванадата висмута (BV) хорошо соответствует известным све-

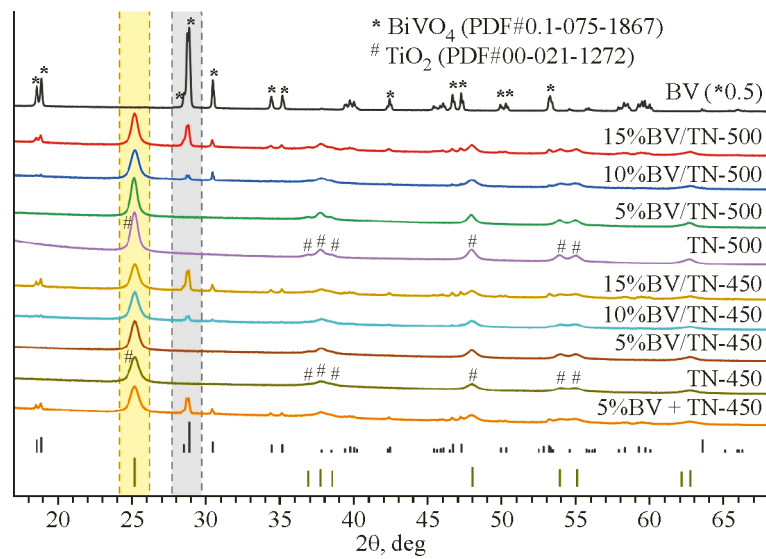


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов с BiVO_4 , а также образцов чистого $\text{TiO}_2\text{-N}$, полученного при двух температурах, и ванадата висмута BV

дениям о рефлексах клинобисванита BiVO_4 (PDF#01-075-1867). Отсутствие дополнительных рефлексов у полученного образца свидетельствует о хорошей сформированности и однородности фазы.

У композитных образцов 15 %BV/TN и 10 %BV/TN наличествует группа рефлексов в положении 28.6 и 29 град., которая четко соответствует ванадату висмута. Однако для образцов с 5 %, полученных по аналогичной методике, эти пики не наблюдаются. У образца 5 %BV + TN-450, при синтезе которого использовались уже сформированные фазы ванадата висмута (BV) и диоксида титана (TN-450), установлены все рефлексы. С одной стороны, такое различие в наблюдаемых картинах может указывать на несформированность фазы ванадата висмута при малых загрузках его предшественников и существование на поверхности фаз соединений ванадия и висмута в виде отдельных частиц. С другой, это может быть следствием формирования очень маленьких частиц целевой фазы ванадата висмута, которые из-за размерного эффекта не дают заметных рефлексов на дифрактограммах. Тем не менее, как будет показано далее, структурный состав полученных образцов, согласно любой из версий, действительно оказывает сильное влияние на их свойства.

Состав и состояние поверхности, пористость. Синтезированные образцы исходного диоксида титана (TN-450 и TN-500) обладают хорошо развитыми поверхностью (84 и 83 $\text{m}^2/\text{г}$) и пористостью (0.511 и 0.531 $\text{cm}^3/\text{г}$) (рис. 2). У образца ванадата висмута (BV), напротив, низкое значение площади поверхности 2.2 $\text{m}^2/\text{г}$ и предельно низкий объем пор. Исходя из этого факта, полученное пропорциональное изменение значений текстурных характеристик композитных образцов, согласно массовому соотношению компонентов, – это достаточно ожидаемый результат. Он является признаком равномерного распределения наносимой фазы ванадата висмута по поверхности образцов, как это было в случае композитов с вольфраматом висмута в ранее проведенной работе [33].

Зарядовое состояние ванадия (рис. 3а) в образцах BV и 50 %BV/TN-450 соответствует его форме в структуре ванадата ($V 2p_{3/2} - 517.0$ эВ, $V 2p_{1/2} - 524.6$ эВ), в то время как у образца 5 %BV/TN-450 наблюдается смесь состояний – ванадатного и оксидного ($V 2p_{3/2} - 516.0$ эВ) [36]. Учитывая литературные данные, можно сопоставить эти положения линий состояниям V^{3+} и V^{4+} [37]. В образце 5 %V/TN-450, при синтезе которого не добавлялся предшественник висмута, ванадий находится в оксидной форме. Иными словами, можно предполагать, что в ходе совместного гидротермального нанесения малых количеств висмута и ванадия происходит об-

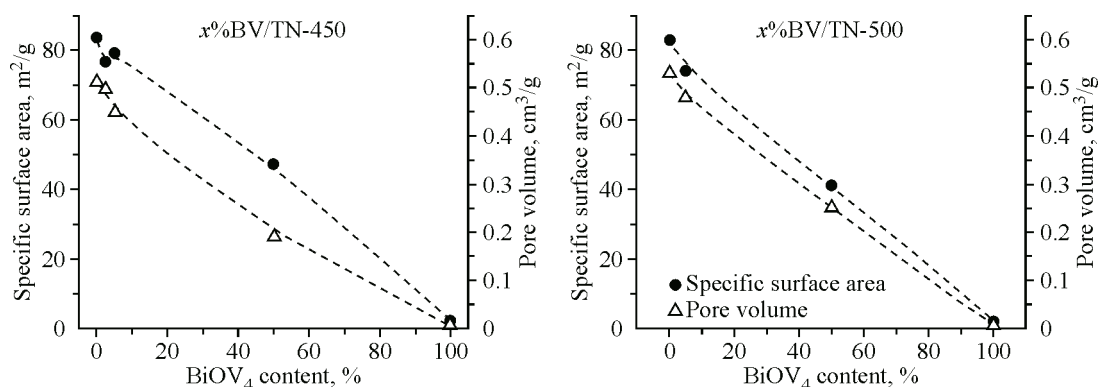


Рис. 2. Зависимость текстурных характеристики композитов $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2\text{-N}$ от расчетного содержания BiVO_4

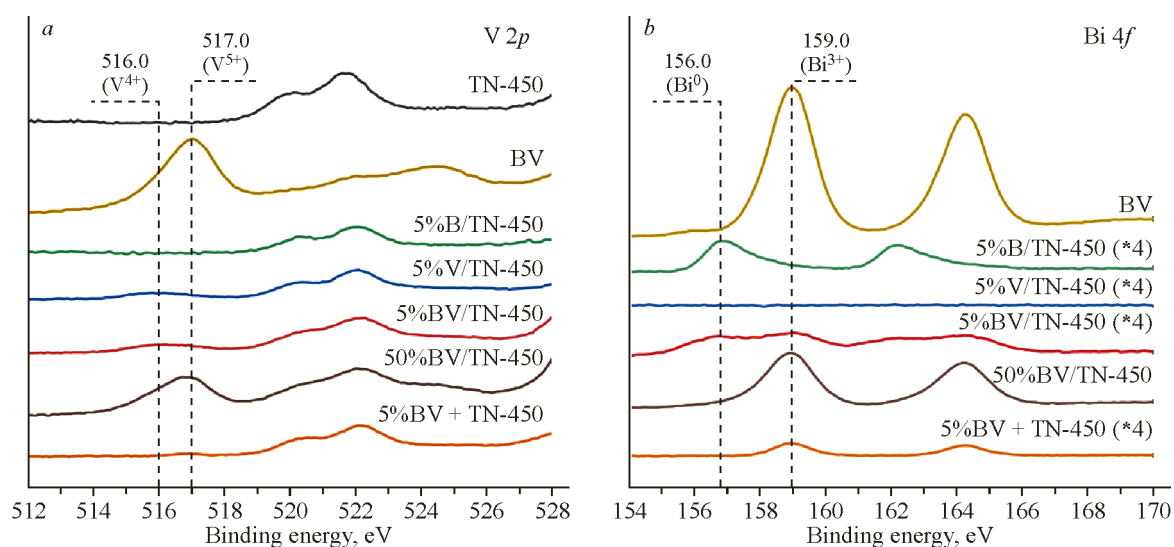


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $V\ 2p$ (a) и $\text{Bi}\ 4f$ (b) для композитных образцов и для образцов отдельных фаз $\text{TiO}_2\text{-N}$ и BiVO_4

разование соответствующих отдельным формам этих элементов частиц. Последние взаимодействуют только частично, формируя единую фазу ванадата висмута, которая, соответственно, стабилизирует их зарядовые состояния. И в случае образца 5 %BV + TN-450, который был синтезирован нанесением сформированного ванадата на диоксид титана, по стабильному положению пика ванадия на 517 эВ видно, что состояние ванадия соответствует ванадату, не претерпев никаких изменений.

Взаимодействие и стабилизация состояний ванадия и висмута подтверждаются устойчивым наличием формы висмута Bi^{3+} в образцах BV, 50 %BV/TN-450 и 5 %BV + TN-450 (рис. 3b). Для 5 %BV/TN-450 наблюдается смесь состояний Bi^{3+} и Bi^0 , что может говорить о дестабилизации формы висмута на поверхности. Дополнительно следует отметить, что при проведении последующих сканирований электронным пучком интенсивность пика 156.8 эВ, который соответствует форме Bi^0 , возрастает, что говорит о накопительном эффекте восстановления висмута в процессе облучения. Такой же, но более выраженный эффект наблюдается для образца 5 %B/TN-450, в котором нет соединений ванадия. Восстановление висмута наблюдалось в случае неполного формирования фазы вольфрамата висмута в предыдущем исследовании [33], которое также подтвердило формирование фазы оксида висмута Bi_2O_3 , интенсивно восстанавливающегося под действием пучка электронов до металлического состояния из-за высокой лабильности при нанесении на диоксид титана [38, 39].

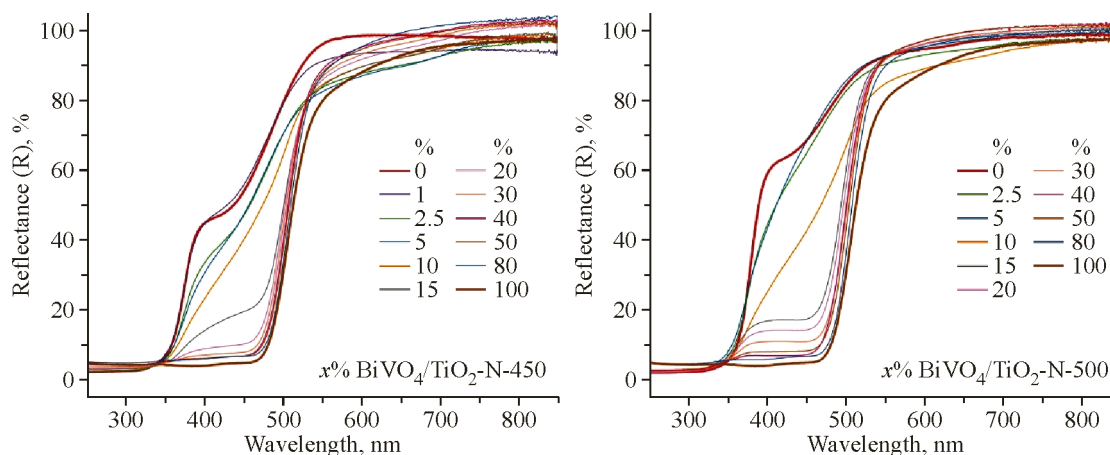


Рис. 4. Спектры диффузного отражения композитных образцов синтезированных серий на основе TN-450 и TN-500

Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют, что при снижении загрузки предшественников висмута и ванадия во время их гидротермального нанесения на поверхность диоксида титана их взаимодействие в контексте способности перераспределения зарядов ослабевает и отличается от такового для сформированной фазы ванадата. Однако сделать однозначный вывод о состоянии Bi и V на поверхности образцов с малым содержанием наносимого компонента (например, 5 %BV/TN-450) все еще невозможно.

Оптические свойства. Оптические спектры поглощения образцов иллюстрируют наличие нескольких характерных полос поглощения (рис. 4). Основная полоса у образцов с диоксидом титана – это поглощение структуры анатаза, которое характеризуется шириной запрещенной зоны 3.2 эВ, по расчетам методом Тауца. Также у образцов диоксида титана присутствует поглощение в видимой области, связанное с модифицированием соединениями азота и наличием примесного уровня внутри запрещенной зоны. Однако стоит отметить, что для переноса электрона из валентной зоны в зону проводимости через этот примесный уровень требуется поглощение двух фотонов. Согласно полученным данным, образец TN-450 поглощает свет в области 450 нм примерно вдвое сильнее, чем TN-500. Это позволяет предположить различающиеся проявления фотокаталитических свойств у образцов разных серий.

У ванадата висмута меньшая ширина запрещенной зоны, поэтому его спектры поглощения сдвинуты в красную область. Согласно расчетам по реализуемому непрямому переходу (в приближении прямого перехода ширина составляет 2.51 эВ), ширина запрещенной зоны у образца BV – 2.38 эВ, что хорошо согласуется с литературными данными [14, 16].

Образцы с нанесенным ванадатом висмута имеют переходные спектры, интенсивность выраженности поглощения фазы ванадата в которых коррелирует с количеством фазы в образце. При содержании 15–20 % и выше спектры поглощения практически повторяют образец BV, который соответствует 100%-ному ванадату. Следовательно, практически вся доступная падающему свету поверхность образца покрыта материалом, который поглощает свет более эффективно, чем диоксид титана. С точки зрения возбуждения всей композитной структуры, это должно негативным образом сказаться на активности, поскольку свет не будет возбуждать вторую часть композита, а значит, диоксид титана будет играть роль только пористого носителя, и вся активность такого фотокатализатора будет определяться фотоактивностью BiVO_4 .

Каталитическая активность и фотоэлектрохимические характеристики. Широко известно, что при окислении бензола на диоксиде титана происходит накопление интермедиатов окисления [26, 40], которое приводит к снижению наблюдаемой фотоактивности при росте концентрации паров бензола [24]. В целях исследования влияния концентрации на активность композитов в обеих сериях для каждого образца построена отдельная кривая (рис. 5). Стоит отметить, что при концентрации бензола 1.5 мкмоль/л наблюдается практически полная его конвер-

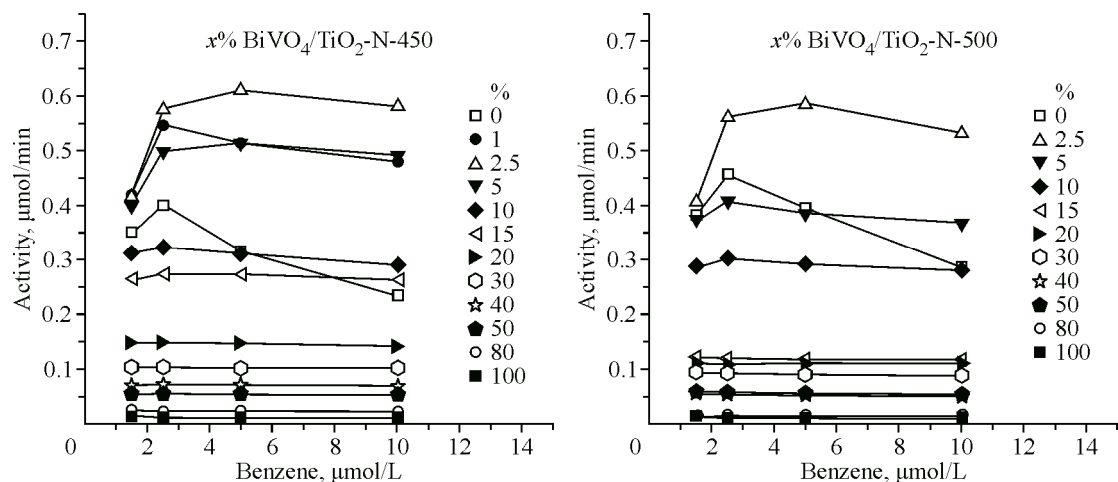


Рис. 5. Экспериментальные данные по активности серий образцов TN-450 и TN-500 в окислении бензола под синим светом для разных концентраций паров бензола

сия. Вследствие этого перепад концентрации бензола становится значительным для разных областей в реакторе, что приводит к неравновесности процесса для разных точек катализатора. При исследовании фотоактивности образцов это может привести к маскировке истинной активности катализатора результатами переходных процессов, в частности, более высокой активности при сниженной концентрации бензола. По этой причине данные для концентрации паров 1.5 мкмоль/л дальше будут иметь только информационный характер, а все закономерности будут рассматриваться для более высоких концентраций. В таком представлении видно, что наблюдаемая активность перестает зависеть от концентрации паров бензола при увеличении содержания ванадата висмута в образце – это справедливо для обеих серий образцов.

Положительное влияние наносимого на диоксид титана компонента наблюдается для образцов с его малой загрузкой. Их активность сильно выше по сравнению с соответствующим исходным диоксидом титана, максимум наблюдается в случае содержания 2.5 % для обеих серий. Также отмечается, что значения активности отличаются от максимально наблюдаемого при 5 мкмоль/л не более, чем на 10 %, что свидетельствует об устойчивости активности этих образцов при переходе от одной концентрации к другой. С дальнейшим ростом загрузки предшественников висмута и ванадия перепад активности также уменьшается, однако снижается и сама активность, которая начиная с загрузки 10 % становится сравнима с таковой исходного диоксида титана – как в случае TN-450, так и TN-500. Для раскрытия подробностей протекания процесса окисления проведена фотоэлектрохимическая характеристика образцов.

Метод фотоэлектрохимической характеристики позволяет напрямую и с разных сторон исследовать процессы, происходящие на полупроводниковых материалах под действием света. Так, например, управляя потенциалом, прикладываемым к фотоэлектроду, можно обеспечить отвод одного из носителей зарядов (электрона или дырки) и по отдельности рассмотреть характеристики полупроводника только как восстановителя (фотокатод), намеренно заполняя его валентную зону электронами, или только как окислителя (фотоанод), намеренно отводя электроны из его зоны проводимости. Таким образом получены фототоки для рассматриваемых образцов в условиях использования их в качестве фотокатода (рис. 6a) и фотоанода (рис. 6b). Чем выше по модулю значение фототока, тем большее количество носителей заряда затрагивается на проведение ОВ реакции и, соответственно, тем более активен катализатор в исследуемом режиме. Представленные результаты хотя и не могут напрямую описать процессы, происходящие при фотокаталитическом окислении бензола, позволяют построить корреляции между активностью образцов в реакции фотоокисления и ОВ способностью конкретных образцов.

Для того, чтобы фотокаталитическая реакция могла протекать продуктивно, расходование дырок и электронов на катализаторе должно происходить одинаково эффективно, чтобы не до-

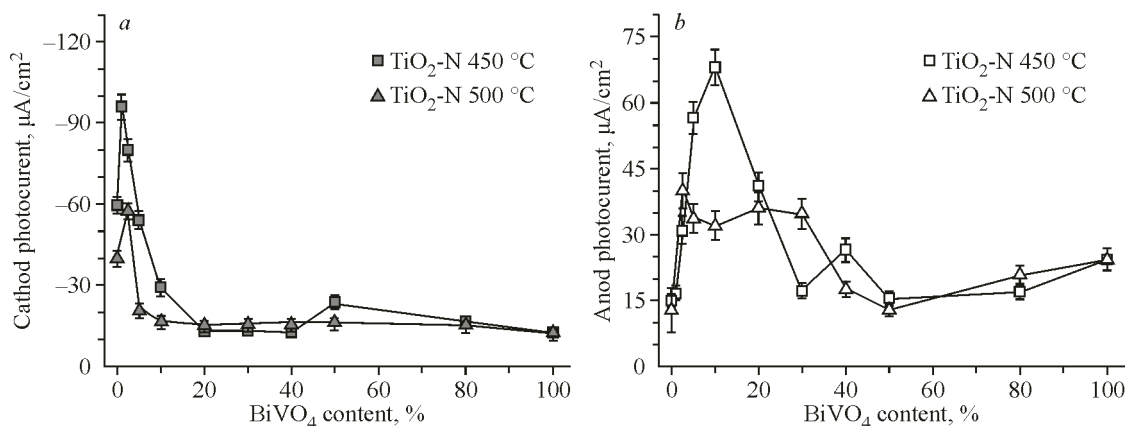


Рис. 6. Обобщенные результаты измерений фототока при исследовании образцов в режимах фотокатода (а) и фотоанода (b) под синим светом

пускать накопления зарядов одного знака. При этом важно подчеркнуть, что в целевом фотокаталитическом процессе генерирование элементарных носителей зарядов и передача их на молекулу-донор (или акцептор) не гарантируют высокую активность, поскольку путь трансформации реагентов в реакции может накладывать существенные ограничения на скорость их использования.

Представленные данные об активности образцов при окислении (рис. 5) перестроены в зависимость активности от состава композита (рис. 7а). Для представления выбраны данные по активности при окислении паров бензола с максимальной концентрацией, т.е. 10 мкмоль/л. Также дополнительно исследована активность образцов в процессе фотоокисления паров ацетона (рис. 7b).

Сравнение данных по окислению различных тестовых веществ может способствовать выявлению роли особенностей строения катализаторов в том или ином процессе, как это наблюдалось ранее при исследовании вольфрамата висмута, нанесенного на диоксид титана: активность при окислении паров ацетона имела ярко выраженный максимум у композита с 30 % вольфрамата [31], в то время как при окислении бензола максимальной активностью обладал образец исходного диоксида титана [33]. По представленным результатам композитные фотокатализаторы 2.5 %BV/TN-450 и 2.5 %BV/TN-500 демонстрируют наивысшую активность при окислении и бензола, и ацетона.

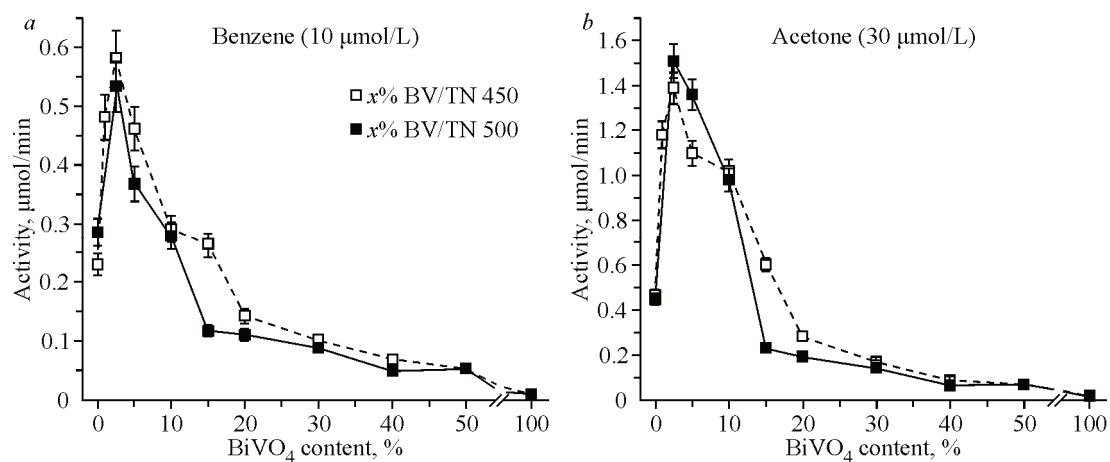


Рис. 7. Данные по активности серий образцов TN-450 и TN-500 под синим светом в окислении паров бензола (а) и ацетона (b)

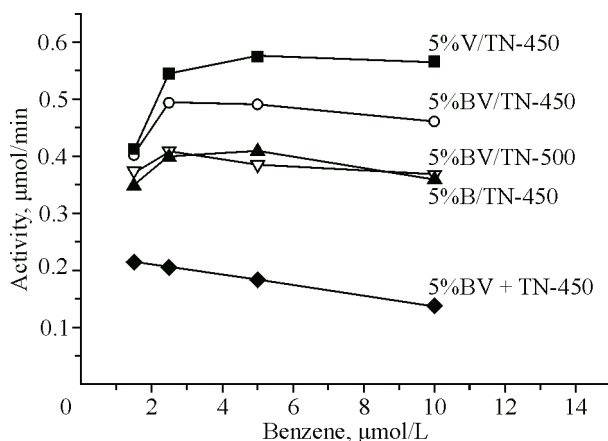


Рис. 8. Данные по активности образцов азот-допированного диоксида титана, модифицированных различными способами, при окислении бензола под синим светом

Помимо активности образцов двух серий $x\%$ BV/TN-450 и $x\%$ BV/TN-500, исследовалась фотоактивность в окислении бензола у синтезированных отдельно 5% V/TN-450, 5% B/TN-450 и 5% BV + TN-450. Полученные данные представлены на рис. 8 в сравнении с таковыми образцов 5% BV/TN-450 и 5% BV/TN-500. Образец 5% BV/TN-450 проявляет активность несколько выше, чем 5% BV/TN-500, что можно соотнести с особенностями поглощения света базовым диоксидом титана у каждого из образцов, а также с различающимися морфологическими характеристиками. Однако в целом образец на основе TN-450 выглядит более предпочтительным, поскольку прирост активности относительно исходного диоксида титана значительно. При сравнении образцов 5% BV, 5% B и 5% V на основе TN-450 прослеживается явное ингибирующее влияние присутствия висмута, вследствие чего наиболее активным среди такой выборки оказывается ванадиймодифицированный TN-450.

Для образца 5% BV + TN-450, приготовленного нанесением сформированной фазы ванадата висмута на диоксид титана, наблюдается свойственное не модифицированному ванадату диоксида титана падение активности. Такое поведение можно связать с большим значением доступной площади поверхности у образца, которая не содержит ванадат и поэтому проявляет свойство TiO_2 . Проявляемая активность 5% BV + TN-450 в целом ниже, чем у TN-450 за счет наличия массивных частичек ванадата висмута (рис. 9b, межплоскостное расстояние 0.556 нм для массивной частицы соответствует грани (002)) на его поверхности (рис. 9a), поглощающей свет. Результаты проведения электронной микроскопии этого образца также свидетельствуют, что частицы ванадата в процессе синтеза не разбиваются на мелкие фрагменты, а атомы висмута и ванадия остаются локализованы в пределах частицы с фазой ванадата (рис. 9a). Изменения параметров решетки анатаза не наблюдается, как и отдельных атомов (или кластеров атомов) ванадия и висмута на поверхности (рис. 9c).

Результаты электронной микроскопии образца 5% BV/TN-450 подтверждают предположения, что при сравнительно малом целевом нанесении в 5% предшественники висмута и ванадия распределяются по диоксиду титана (рис. 9e, межплоскостные расстояния 0.353 нм для наночастиц соответствуют грани (101) фазы анатаза TiO_2) равномерно и хаотично (рис. 9d), что приводит к образованию очагов их присутствия в местах контакта частичек диоксида титана (рис. 9f, висмут – красная линия, ванадий – зеленая, см. эл. версию). Частично, это приводит к их взаимодействию (и стабилизации зарядового состояния, наблюдающегося по данным РФЭС), однако в основном висмут и ванадий находятся в независимых положениях в виде кластеров атомов и даже отдельных атомов на поверхности. На некоторых частицах диоксида титана просматривается изменение параметров решетки в приповерхностной области, что может быть

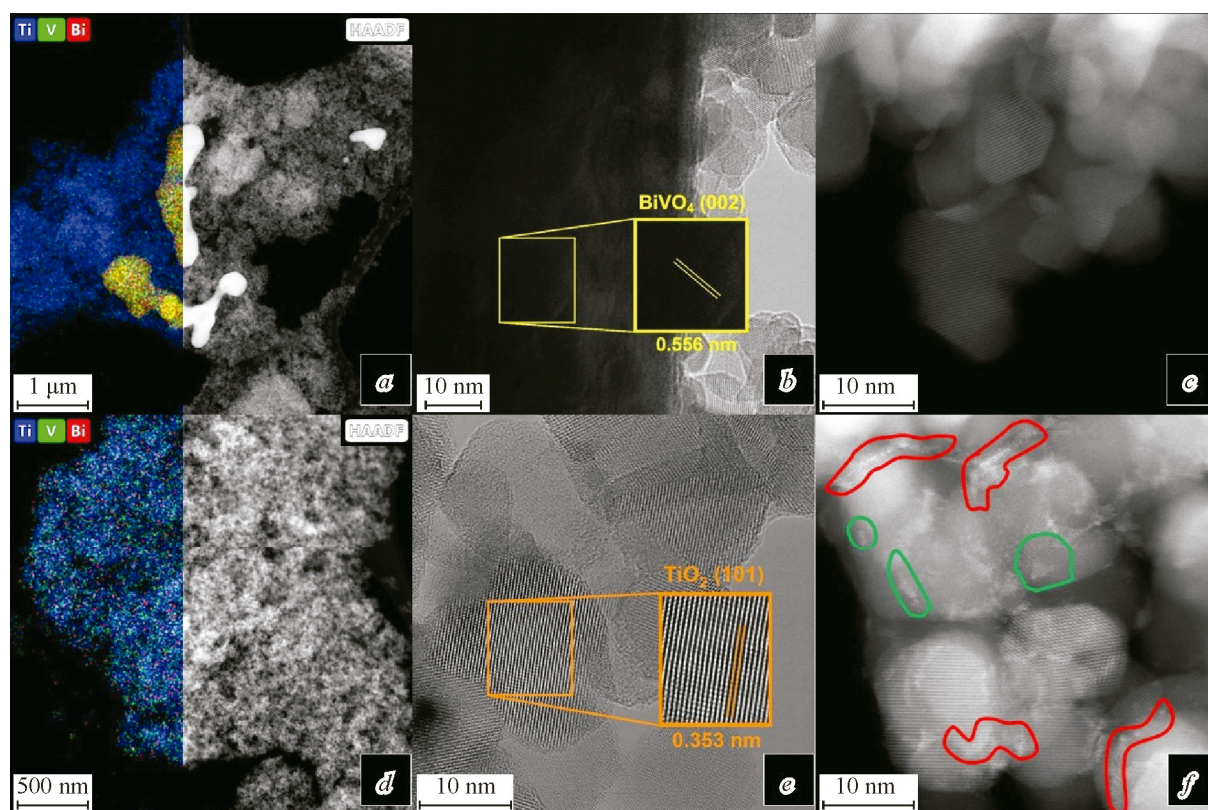


Рис. 9. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии для образцов 5 % BV + TN-450 (a–c) и 5 % BV/TN-450 (d–f)

свидетельством встраивания ванадия в кристаллическую решетку анатаза при гидротермальной обработке в процессе синтеза 5 % BV/TN-450 [41]. Данное наблюдение подтверждает, что использованный метод гидротермального синтеза действительно позволяет создавать интерфейс перехода между фазами с их улучшенным взаимодействием, благодаря чему возможна реализация переноса фотогенерированных зарядов.

ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов измерения методом Мотта – Шоттки для композитных образцов, подтвержденных таковым потенциалом разомкнутой цепи при фотонасыщении для индивидуальных веществ (Supplementary Materials), можно сделать вывод о том, что зонная структура у всех катализаторов имеет схожий вид (TiO_2 : $E_{\text{ЗП}} = -0.3$ эВ, $E_{\text{ВЗ}} = +2.9$ эВ; BiVO_4 : $E_{\text{ЗП}} = +0.4$ эВ, $E_{\text{ВЗ}} = +2.8$ эВ). Таким образом, исходя из положений зон проводимости, можно утверждать, что только диоксид титана способен проводить активацию кислорода электронами из своей зоны проводимости (ЗП) ($E = -0.1 - -0.2$ эВ), поскольку ванадат висмута имеет слишком низкое положение ЗП, и из-за чего такой процесс на нем невозможен.

В ходе анализа результатов измерения потенциалов разомкнутой цепи при фотонасыщении для композитных катализаторов обнаружено, что рост значений потенциала для композита 50 %BV/TN-450 происходит очень медленно. Это свидетельствует о малом количестве фотовозбужденных электронов в зонах проводимости компонентов композита, а значит – о высокой скорости рекомбинации зарядов во всем образце. Для образца 5 %BV/TN-450 наблюдается иная ситуация: рост потенциала сопровождается наличием точки перегиба. Это означает, что в данной системе в ходе заполнения зон проводимости электронами дополнительно реализуется быстрый транспорт этих электронов в ЗП BiVO_4 . Однако емкость BiVO_4 ограничена ввиду его малого содержания в образце, из-за чего при определенной плотности мощности облучения элек-

троны не могут перетекать на его ЗП, и поэтому далее может происходить только заполнение ЗП TiO_2 . Таким образом, для указанного образца, по всей видимости, итоговая концентрация электронов в ЗП TiO_2 достигает максимально возможного при данной скорости фотовозбуждения оптимума, при котором электроны с более высокой вероятностью вступают в реакцию, нежели рекомбинируют. Такой вывод согласуется с фактом монотонного падения фототока, описывающего восстановительную активность образцов, с ростом содержания BiVO_4 в них (рис. 6a). При этом окислительная активность образцов (рис. 6b) имеет максимум в случае содержания 10 % BiVO_4 , что может означать достижение максимальной концентрации дырок (и их активности) именно в этом составе.

В фотокаталитическом процессе окисления бензола основным путем расходования фотогенерированных электронов из ЗП является процесс их переноса на молекулярный кислород, а дырок из валентной зоны (ВЗ) – на взаимодействие с бензолом или с хемосорбированной водой [24]. Проецируя полученные выводы об активности фотогенерированных зарядов на необходимость одновременного и эффективного протекания обоих процессов в фотокаталитической реакции, можно сказать, что оптимальное количество BiVO_4 в композите находится в диапазоне 1–10 %. Данный диапазон содержания соответствует такому соотношению компонентов, при котором отток электронов из ЗП TiO_2 позволяет увеличить концентрацию дырок в ВЗ TiO_2 . При этом отток не полный, и электронов достаточно для их переноса на кислород. Так, причина, по которой композит с 10 % ванадата висмута не проявляет столь высокую активность, – низкая эффективность переноса фотовозбужденных электронов. В целом, 2.5 %BV/TN-450 и 2.5 %BV/TN-500 проявляют максимальные значения активности внутри своих серий, что достигается благодаря совмещению высоких характеристик переноса электронов на кислород и дырок на бензол.

Несмотря на полученные корреляции состава композитов с проявляемыми ими характеристиками в процессах фотоокисления, остается не до конца понятным взаимодействие ванадия со структурой диоксида титана. Работы, направленные на изучение ванадиймодифицированного TiO_2 , представлены в литературе в достаточном количестве [42, 43], однако его роль обычно сводится к фотосенсибилизации в видимом диапазоне. В рассмотренном случае использования азот-допированного диоксида титана повышение чувствительности к видимому излучению уже достигнуто благодаря наличию примесных атомов азота в объеме. Это приводит к пониманию, что наблюдаемое ускорение процесса окисления может быть связано не только с поглощением света структурой фотокатализатора, но и с особым распределением зарядов по поверхности фотокатализатора и их переносом на адсорбированные молекулы.

Наблюдаемый эффект увеличения скорости реакции окисления паров бензола у образцов композитов, содержащих малое количество ванадата висмута или, что более интересно, только соединения ванадия, дает обоснованный импульс для исследований в области содопирования ванадием диоксида титана, чувствительного к видимому свету. Подобные работы ранее проводились только для немодифицированного диоксида титана, который чувствителен к свету УФ диапазона, поэтому проведение таких исследований значительно выходит за рамки как проведенной работы, так и известных научных результатов.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены образцы допированного азотом диоксида титана, модифицированные нанесением ванадата висмута гидротермальным методом. Проведено сравнение активности образцов двух разных серий, различающихся исходными образцами диоксида титана, обладающими разным поглощением в области видимого диапазона. Показано изменение оптических, фотоэлектрохимических и структурных характеристик композитных образцов, а также проиллюстрирована зависимость морфологии поверхности образцов и состояния элементов на ней от количества наносимого компонента. Исследована фотокаталитическая активность образцов в реакции окисления паров ацетона и бензола под синим светом. Показано, что с увеличением загрузки предшественников ванадата висмута на этапе синтеза активность образцов в фотоокислении бензола перестает сильно зависеть от концентрации его паров. Ослабление эффекта дезактива-

ции фотокатализатора при изменении концентрации бензола в этой системе кардинальным образом отличает ее от известных данных о диоксиде титана, для которого наблюдается заметная дезактивация поверхности интермедиатами в процессе фотокаталитического окисления бензола. Такой эффект снижения дезактивации представляет большую практическую значимость.

Показано, что представленные композиты способны одинаково эффективно проводить окисление разных по природе молекул. В некотором роде это противопоставляет системы с ванадатом висмута ($\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2\text{-N}$) системам с вольфраматом висмута ($\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$) и выделяет их как потенциально более приспособленные к условиям с изменяющимся составом газовой среды. Остается не до конца раскрытым вопрос формы существования частиц ванадата висмута и соединений ванадия, нанесенных в малых количествах на поверхность диоксида титана с помощью гидротермального метода. Поэтому предметом дальнейших исследований станет более подробное изучение влияния модифицирования азот-допированного диоксида титана и выявление воздействия используемого синтетического метода на состав, структуру и строение поверхности, а также на подвижность и активность зарядов, генерируемых в ходе протекания фотокаталитической реакции окисления.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00505, <https://rscf.ru/project/23-23-00505/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Yang. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Mater. Res. Bull.*, **2021**, *142*, 111406. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>
2. A.S. Belousov, A.A. Parkhacheva, E.V. Suleimanov, I. Shafiq. Potential of Bi_2WO_6 -based heterojunction photocatalysts for environmental remediation. *Mater. Today Chem.*, **2023**, *32*, 101633. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101633>
3. J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi. Heterojunction photocatalysts. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(20), 1601694. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
4. C. Wang, Y. Zhao, C. Cheng, Q. Li, C. Guo, Y. Hu. S-scheme heterojunction photocatalysts: Mechanism, challenges and opportunities. *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *521*, 216177. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216177>
5. Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Fan, J. Yu. S-scheme heterojunction photocatalyst. *Chem*, **2020**, *6*(7), 1543–1559. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.010>
6. K. Nakata, A. Fujishima. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol., C*, **2012**, *13*(3), 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
7. S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis. *New J. Chem.*, **2016**, *40*(4), 3000–3009. <https://doi.org/10.1039/c5nj03478g>
8. F. He, F. Ma, T. Li, G. Li. Solvothermal synthesis of N-doped TiO_2 nanoparticles using different nitrogen sources, and their photocatalytic activity for degradation of benzene. *Chin. J. Catal.*, **2013**, *34*(12), 2263–2270. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(12\)60722-0](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(12)60722-0)
9. N. Kovalevskiy, D. Svintsitskiy, S. Cherepanova, S. Yakushkin, O. Martyanov, S. Selishcheva, E. Gribov, D. Kozlov, D. Selishchev. Visible-light-active N-doped TiO_2 photocatalysts: Synthesis from TiOSO_4 , characterization, and enhancement of stability via surface modification. *Nanomaterials*, **2022**, *12*(23), 4146. <https://doi.org/10.3390/nano12234146>
10. K. Li, H. Wang, J. Li, F. Dong. Design and mechanism of photocatalytic oxidation for the removal of air pollutants: a review. *Environ. Chem. Lett.*, **2022**, *20*(4), 2687–2708. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01436-7>
11. T.M. Khedr, K. Wang, D. Kowalski, S.M. El-Sheikh, H.M. Abdeldayem, B. Ohtani, E. Kowalska. Bi_2WO_6 -based Z-scheme photocatalysts: Principles, mechanisms and photocatalytic applications. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, *10*(3), 107838. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107838>
12. R. Patra, P. Dash, P.K. Panda, P.-C. Yang. A breakthrough in photocatalytic wastewater treatment: The incredible potential of g- C_3N_4 /titanate perovskite-based nanocomposites. *Nanomaterials*, **2023**, *13*(15), 2173. <https://doi.org/10.3390/nano13152173>
13. F. Xu, K. Meng, B. Cheng, S. Wang, J. Xu, J. Yu. Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ hybrids for CO_2 photoreduction. *Nat. Commun.*, **2020**, *11*(1), 4613. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18350-7>
14. Y. Hu, D. Li, Y. Zheng, W. Chen, Y. He, Y. Shao, X. Fu, G. Xiao. $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ nanocrystalline heterostructure: A wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene. *Appl. Catal., B*, **2011**, *104*(1–2), 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.031>

15. S. Mansour, R. Akkari, S. Ben Chaabene, M. Saïd Zina. Effect of surface site defects on photocatalytic properties of BiVO₄/TiO₂ heterojunction for enhanced methylene blue degradation. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2020**, 2020(1), 6505301. <https://doi.org/10.1155/2020/6505301>
16. A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, P. Arunachalam. A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. *Appl. Catal., A*, **2018**, 555, 47–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.010>
17. A. Kudo, K. Omori, H. Kato. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photo-physical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(49), 11459–11467. <https://doi.org/10.1021/ja992541y>
18. W.H. Saputera, A.F. Amri, R.R. Mukti, V. Suendo, H. Devianto, D. Sasongko. Photocatalytic degradation of palm oil mill effluent (POME) waste using BiVO₄ based catalysts. *Molecules*, **2021**, 26(20), 6225. <https://doi.org/10.3390/molecules26206225>
19. P. Dong, X. Xi, X. Zhang, G. Hou, R. Guan. Template-free synthesis of monoclinic BiVO₄ with porous structure and its high photocatalytic activity. *Materials*, **2016**, 9(8), 685. <https://doi.org/10.3390/ma9080685>
20. Z. Zhao, H. Wang, C. Wang, Y. Sun, H. Han, J. Kang, Y. Dong, L. Wang. Surface acidification of BiOI/TiO₂ composite enhanced efficient photocatalytic degradation of benzene. *Separations*, **2022**, 9(10), 315. <https://doi.org/10.3390/separations9100315>
21. Y. Wang, N. Lu, X. Quan. Surface-surface contacted direct Z-scheme TiO₂-BiVO₄-PI heterostructure for enhanced photoelectrocatalytic degradation of bisphenols under solar driven. *Chemosphere*, **2024**, 351, 141210. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141210>
22. S. Terao, Y. Murakami. Formation of OH radicals on BiVO₄-TiO₂ nanocomposite photocatalytic film under visible-light irradiation: Roles of photocatalytic reduction channels. *Reactions*, **2024**, 5(1), 98–110. <https://doi.org/10.3390/reactions5010004>
23. H. Einaga. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: Comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst. *Appl. Catal., B*, **2002**, 38(3), 215–225. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(02\)00056-5](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(02)00056-5)
24. H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki. Photocatalytic decomposition of benzene over TiO₂ in a humidified air-stream. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1(20), 4903–4908. <https://doi.org/10.1039/a906214i>
25. X. Li, S. Wang, K. Wang, J. Yang, K. Wang, C. Han, L. Li, R. Yu, Y. Zhang. Solution-processed Bi₂S₃/BiVO₄/TiO₂ ternary heterojunction photoanode with enhanced photoelectrochemical performance. *Nanotechnol. Rev.*, **2023**, 12(1), 20220550. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0550>
26. O. d’Hennezel, P. Pichat, D.F. Ollis. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: By-products and mechanisms. *J. Photochem. Photobiol., A*, **1998**, 118(3), 197–204. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(98\)00366-9](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(98)00366-9)
27. U. Černigoj, U.L. Štangar, P. Trebše. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis. *Appl. Catal., B*, **2007**, 75(3–4), 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.014>
28. E.A. Gusachenko, M.N. Lyulyukin, D.V. Kozlov. Vliyanie plazmy koronnogo razryada i ozona na skorost’ fotokataliticheskogo okisleniya parov atsetona i benzola (The influence of plasma of crown discharge and ozone on the rate of photocatalytic oxidation of acetone and benzene vapors). *Katal. Prom-sti*, **2019**, 19(5), 391–398. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2019-5-391-398> [In Russian]
29. A. Šuligoj, M. Kete, U. Černigoj, F. Fresno, U. Lavrenčič Štangar. Synergism in TiO₂ photocatalytic ozonation for the removal of dichloroacetic acid and thiacloprid. *Environ. Res.*, **2021**, 197, 110982. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110982>
30. A.V. Vorontsov. Opposite effect of gas phase H₂O₂ on photocatalytic oxidation of acetone and benzene vapors. *Catal. Commun.*, **2007**, 8(12), 2100–2104. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.04.027>
31. N. Kovalevskiy, S. Cherepanova, E. Gerasimov, M. Lyulyukin, M. Solovyeva, I. Prosvirin, D. Kozlov, D. Selishchev. Enhanced photocatalytic activity and stability of Bi₂WO₆-TiO₂-N nanocomposites in the oxidation of volatile pollutants. *Nanomaterials*, **2022**, 12(3), 359. <https://doi.org/10.3390/nano12030359>
32. M. Lyulyukin, N. Kovalevskiy, A. Bukhtiyarov, D. Kozlov, D. Selishchev. Kinetic aspects of benzene degradation over TiO₂-N and composite Fe/Bi₂WO₆/TiO₂-N photocatalysts under irradiation with visible light. *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, 24(6), 5693. <https://doi.org/10.3390/ijms24065693>
33. M.N. Lyulyukin, M.E. Morozova, D.A. Polskikh, I.P. Prosvirin, S.V. Cherepanova, D.S. Selishchev, D.V. Kozlov. Structural features and their relation with catalytic properties of Bi₂WO₆/TiO₂-N composites upon photo-oxidation of benzene vapors. *J. Struct. Chem.*, **2024**, 65(2), 341–354. <https://doi.org/10.1134/s0022476624020124>
34. K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne. Flat-band potential of a semiconductor: Using the Mott–Schottky equation. *J. Chem. Educ.*, **2007**, 84(4), 685. <https://doi.org/10.1021/ed084p685>

35. M. Lyulyukin, N. Kovalevskiy, I. Prosvirin, D. Selishchev, D. Kozlov. Thermo-photoactivity of pristine and modified titania photocatalysts under UV and blue light. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2022**, 425, 113675. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113675>
36. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, **1992**.
37. G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G.B. Marin, R. De Gryse. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}). *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, **2004**, 135(2–3), 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.03.004>
38. X. Qin, Y. Li, D. Wu, Y. Wu, R. Chen, Z. Ma, S. Liu, J. Qiu. A novel NIR long phosphorescent phosphor: $SrSnO_3:Bi^{2+}$. *RSC Adv.*, **2015**, 5(123), 101347–101352. <https://doi.org/10.1039/c5ra22375j>
39. W. Zuo, W. Zhu, D. Zhao, Y. Sun, Y. Li, J. Liu, X.W. (David) Lou. Bismuth oxide: A versatile high-capacity electrode material for rechargeable aqueous metal-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9(9), 2881–2891. <https://doi.org/10.1039/c6ee01871h>
40. D.V. Kozlov. Titanium dioxide in gas-phase photocatalytic oxidation of aromatic and heteroatom organic substances: Deactivation and reactivation of photocatalyst. *Theor. Exp. Chem.*, **2014**, 50(3), 133–154. <https://doi.org/10.1007/s11237-014-9358-6>
41. W. Avansi, R. Arenal, V.R. de Mendonça, C. Ribeiro, E. Longo. Vanadium-doped TiO_2 anatase nanostructures: The role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties. *CrystEngComm*, **2014**, 16(23), 5021. <https://doi.org/10.1039/c3ce42356e>
42. W.-C. Lin, Y.-J. Lin. Effect of vanadium(IV)-doping on the visible light-induced catalytic activity of titanium dioxide catalysts for methylene blue degradation. *Environ. Eng. Sci.*, **2012**, 29(6), 447–452. <https://doi.org/10.1089/ees.2010.0350>
43. K. Chen, J. Li, W. Wang, Y. Zhang, X. Wang, H. Su. The preparation of vanadium-doped TiO_2 –montmorillonite nanocomposites and the photodegradation of sulforhodamine B under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, 257(16), 7276–7285. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.104>