

УДК 544.47

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ BiFeO_3 , ДОПИРОВАННЫХ Ba

© 2025 г. Р. Р. Голахмедов^a, Ф. Ф. Оруджев^{a, b}, А. Н. Хрусталева^c, Д. С. Собола^d,
М. Г. Абдурахманов^a, Ш. П. Фараджев^a, А. Э. Муслимов^{e, **}, В. М. Каневский^e,
М. Х. Рабаданов^a, Н.-М. Р. Алиханов^{a, b, *}

^aДагестанский государственный университет, Махачкала, 367000 Россия

^bИнститут физики им. Х.И. Амирханова, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН,
Махачкала, 367015 Россия

^cМИРЭА — Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

^dБрненский технический университет, Брно, 60200 Чехия

^eОтделение “Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова” Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 119333 Россия

*e-mail: alihanov.nariman@mail.ru

**e-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.12.2024 г.

После доработки 20.01.2025 г.

Принята к публикации 20.01.2025 г.

В работе были синтезированы нанопорошки соединений из системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.20$) методом горения нитрат-органических прекурсоров. Изучено влияние легирования феррита висмута (BiFeO_3) ионами бария (Ba) на морфологию, кристаллическую структуру и фотокаталитическую активность материала. Анализ методом рентгеновской дифракции показал, что кристаллы всех образцов имеют ромбоэдрически искаженную структуру перовскита с симметрией, соответствующей пространственной группе $R3c$. Легирование барием привело к существенному снижению размеров кристаллитов, а также к искажению кристаллической решетки. В случае замещения 20% атомов висмута атомами бария наблюдали образование примеси BaCO_3 , что также было подтверждено анализом спектров комбинационного рассеяния света. Показано, что введение бария приводит к формированию более пористой текстуры образцов и значительному увеличению удельной площади поверхности материала. Исходный BiFeO_3 продемонстрировал крайне низкую эффективность разложения метиленового синего относительно фотолитиза, в то время как легирование барием привело к значительному улучшению фотокаталитических характеристик материала: в случае кристаллов с 20% Ba разложение метиленового синего достигло 99% за 1 час.

Ключевые слова: феррит висмута, BiFeO_3 , барий, синтез, легирование, нанопорошок, фотокатализ, метиленовый синий, структура, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.31857/S1028096025040138, EDN: FCTCJI

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности в современном мире приводит к образованию серьезных экологических проблем. Одной из таких проблем является загрязнение сточных вод предприятий органическими соединениями [1]. В связи с этим возникла необходимость разработки простого

и эффективного метода очистки. Наиболее перспективным методом является фотокаталитическая очистка воды, так как она позволяет использовать солнечный свет для разложения органических соединений [2]. В качестве фотокатализаторов используют полупроводниковые материалы, такие как TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnS , ZnO [3–6].

Однако большинство фотокатализаторов имеют ряд проблем, препятствующих их практическому применению, такие как большая ширина запрещенной зоны и высокая скорость рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда. Это стало стимулом для проведения исследований по поиску новых фотокатализаторов. В последнее время для применения в этой области начали активно исследовать мультиферроики [7–10]. Наиболее исследуемым мультиферроиком является феррит висмута (BiFeO_3 , BFO) из-за своих сегнетоэлектрических (температура Кюри $T_C \sim 830^\circ\text{C}$) и антиферромагнитных (температура Нееля $T_N \sim 370^\circ\text{C}$) свойств. Для феррита висмута характерна ромбоэдрически искаженная кристаллическая структура перовскита (пространственная группа симметрии $R3c$, параметры элементарной ячейки в ромбоэдрической системе координат $a = 3.958 \text{ \AA}$ и $\alpha = 89.30^\circ$) [11, 12]. А узкая ширина запрещенной зоны ($\sim 2.2 \text{ эВ}$) и высокая химическая стабильность позволяют использовать этот материал в качестве фотокатализатора для разложения органических соединений [13–17].

Для улучшения фотокаталитической активности в процессе гидротермального синтеза феррита висмута изменяют pH-среды или добавляют поверхностно-активные вещества [18, 19]. Также для улучшения фотокаталитических характеристик BiFeO_3 подвергают ионному легированию атомами Y [20], Gd [21], Sm [22], La [23] и др. Легирование щелочноземельными ионами показало свою эффективность для этих же целей, и, кроме того, оно дешевле, чем использование редкоземельных металлов [24–28].

Ранее было показано, что замена атомов Bi в структуре атомами Ca и Sr приводит к образованию вакансий в системе атомов кислорода, играющих важную роль в фотокаталитической активности. Также атомы допанта способны усиливать поглощение образцом света в видимом диапазоне за счет образования изолированных энергетических подуровней в запрещенной зоне, подавлять рекомбинацию фотогенерированных зарядов и увеличивать адсорбцию O_2 , что, в свою очередь, усиливает генерацию супероксидных радикалов O_2^- [27, 29]. Легирование Ba^{2+} может способствовать увеличению удельной площади поверхности материала, что так же благоприятно повлияет на фотокаталитические характеристики BiFeO_3 [27, 30, 31].

В настоящем исследовании методом горения нитрат-органических прекурсоров были успешно синтезированы наночастицы феррита висмута, легированные Ba. Было исследовано влияние Ba на морфологию, размер частиц, кристаллическую

структуру, оптические свойства материала. Была исследована фотокаталитическая активность при разложении модельного раствора при воздействии светом в диапазоне от ультрафиолетового (УФ) до видимого.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Серия нанопорошков, допированных Ba^{2+} , с общей формулой $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) была синтезирована с использованием метода горения [32]. В процессе синтеза в качестве прекурсоров использовали следующие нитраты: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (чистота $> 98\%$). Нитрат висмута был добавлен в небольшой объем дистиллированной воды ($\sim 150 \text{ мл}$) и подвергнут нагреву (до $\sim 150^\circ\text{C}$) с одновременным перемешиванием до выпадения осадка. Затем к смеси добавляли нитраты бария и железа, а также аминокислоту (глицин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, чистота $> 98\%$). Глицин играл роль органического топлива, которое обеспечивало базу для окислительно-восстановительных реакций между реагентами в процессе горения. Затем раствор выпаривали при температуре $\sim 320^\circ\text{C}$ с непрерывным перемешиванием. После чего раствор принимал гелеобразную форму и самовоспламенялся с выделением обильного количества газов и формированием нанопорошка. Далее полученный нанопорошок обрабатывали в муфельной печи при температуре 600°C в течение 30 мин со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

В целом процесс синтеза состоял из трех основных этапов: образование гомогенного раствора, формирование геля, горение геля (рис. 1).

Дифракционный анализ и оценку дисперсности нанопорошка проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре POWDIX 600 (ADANI) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (длина волны $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Структура и морфология порошков были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии (Tescan LYRA3). Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) также была использована для химического анализа образца. Спектры комбинационного рассеяния при комнатной температуре были получены с помощью Ntegra Spectra (лазер $\lambda = 532 \text{ нм}$) в диапазоне $100\text{--}800 \text{ см}^{-1}$. Оптический спектр поглощения излучения образцом был записан с помощью спектрофотометра Shimadzu UV3600 в диапазоне от УФ до видимого света.

Фотокаталитические характеристики образцов оценивали по разложению метиленового синего в водном растворе (2.5 мг/л). Эксперименты проводили в стеклянном стакане емкостью 50 мл .

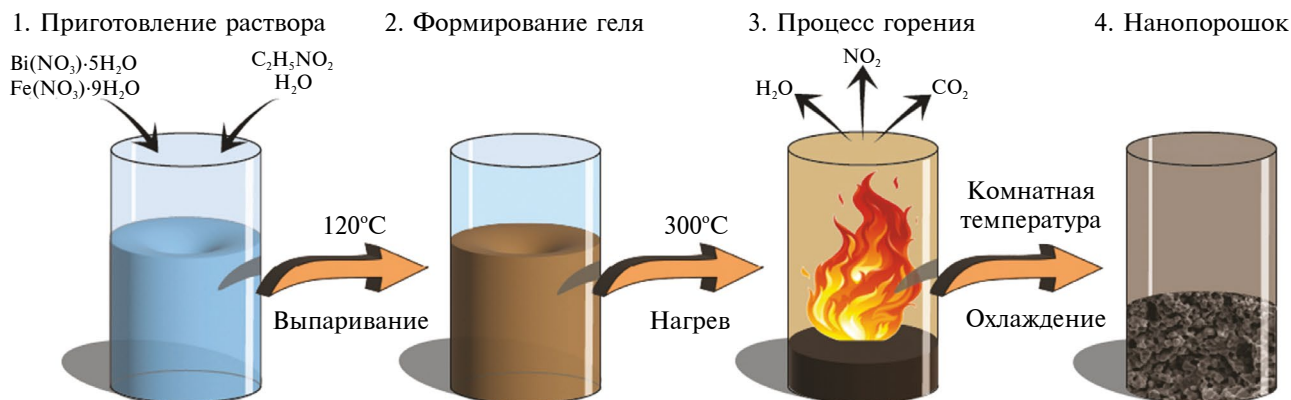


Рис. 1. Схема этапов синтеза наночастиц $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.20$) методом горения.

В качестве источника света в диапазоне от УФ до видимого использовали ртутную лампу высокого давления без слоя люминофора (TDM, 250 Вт, Китай). Постоянную температуру 26°C в реакционном сосуде поддерживали с помощью вентиляции и контролировали с помощью термометра. Для фотокаталитической реакции к 20 мл водного раствора метиленового синего добавляли 20 мг исходного фотокатализатора. Перед включением света кювету выдерживали в темноте 60 мин для достижения равновесия адсорбции–десорбции. Процесс фотокатализа проводили с перемешиванием с помощью магнитной мешалки (400 об/мин). Источник света располагали над реактором на расстоянии 10 см. Раствор (3 мл) отбирали через фиксированные промежутки времени, фильтровали с помощью шприцевого фильтра из нейлона толщиной 0.22 мкм и измеряли концентрацию метиленового синего с помощью спектрофотометра по характеристическому максимуму поглощения излучения при длине волны 663.7 нм. После измерения раствор сливали обратно в реактор и процесс продолжали. Для сравнения в аналогичных условиях был протестирован раствор метиленового синего без фотокатализатора (фотолиз).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования структуры и морфологии наночастиц

Фазовый состав и структура синтезированных образцов с различным содержанием бария были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции (рис. 2). Образцы могут быть идентифицированы с использованием информации о ромбоэдрической симметрии BiFeO_3 с пространственной группой $R3c$, и все основные дифракционные отражения могут быть отнесены к фазе, соответствующей записи в ICSD номер 98-010-9370. Данные рентгеновской дифракции

указывают на плавное изменение формы и положения дифракционных максимумов от легированных образцов в сравнении с чистым BiFeO_3 . Отражения с индексами 104 и 110 вблизи $2\theta = 31.7^\circ$ постепенно сливаются с ростом концентрации Ва, указывая на постепенную трансформацию структуры материала. Увеличение концентрации Ва приводит к смещению положения максимумов в сторону более низких значений 2θ , что указывает на изменение кристаллической решетки ввиду большего ионного радиуса Ba^{2+} (1.42 \AA) в сравнении с Bi^{3+} (1.17 \AA) [33].

Средний размер кристаллитов D был рассчитан по положению отражения 012 с использованием формулы Шеррера (1):

$$D = K\lambda / \beta_{hkl} \cos\theta, \quad (1)$$

где K — коэффициент формы (0.9); λ — длина волны рентгеновского излучения; β_{hkl} — полная ширина на полувысоте максимума ($FWHM$); θ — угол Брэгга. Расчетные средние размеры кристаллитов составили приблизительно 29.2, 23.8, и 22.4 нм для исходного BiFeO_3 и образцов, содержащих 10 и 20% Ва соответственно.

Помимо основной фазы, на дифрактограммах BiFeO_3 также наблюдали отражения малой интенсивности, относящиеся к примесной фазе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. В случае образцов, содержащих 10 и 20% Ва, данная примесь практически отсутствует, однако можно отметить другую — BaCO_3 (доля составила $\sim 7\%$).

Морфология и энергодисперсионные рентгеновские спектры

РЭМ-изображения наночастиц $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) показаны на рис. 3а–3в. Сравнительный анализ текстуры и размеров частиц позволяет выявить значительные изменения

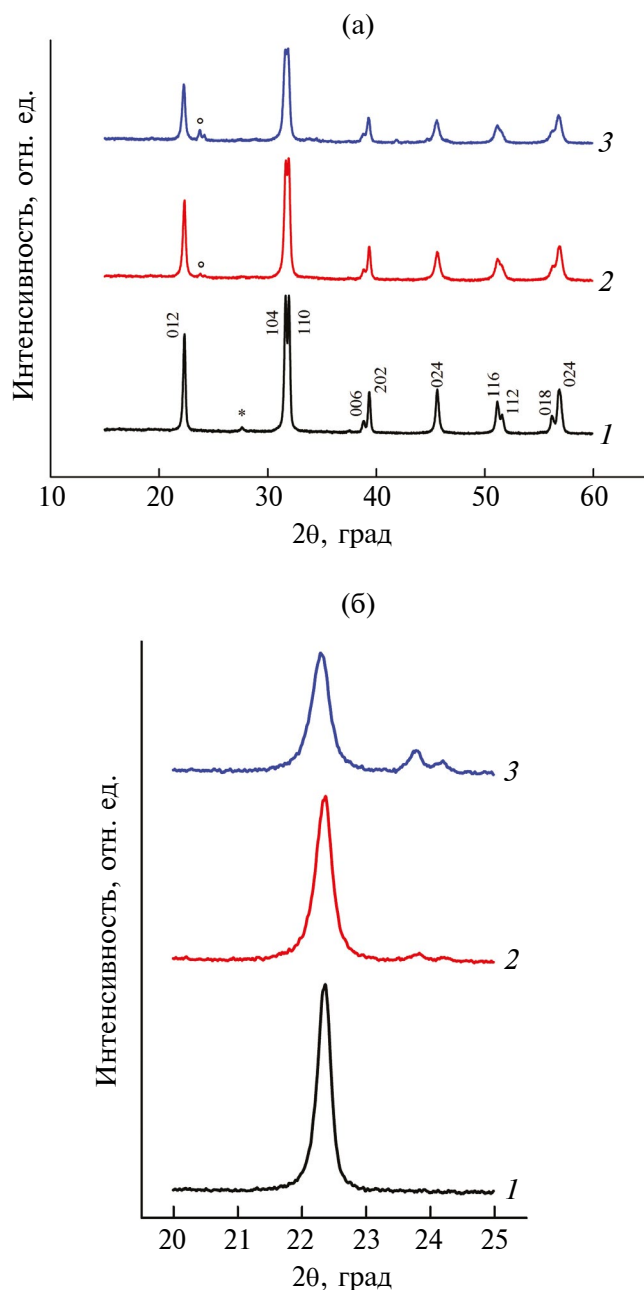


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) (а); увеличенное изображение рентгенограммы вблизи отражения 012 (б).

в структуре материала при допировании барием. На рис. 3а продемонстрировано, что чистый BiFeO_3 характеризуется плотной и компактной морфологией с относительно гладкими поверхностями и небольшим количеством пор. Частицы имеют неоднородные форму и размеры и формируют плотные агрегаты. Размеры частиц варьируются в пределах нескольких сотен нанометров. Допирование BiFeO_3 барием приводит к существенным изменениям в морфологии и структуре

материала. Образец с 10% бария (рис. 3б) характеризуется уже более пористой структурой с крупными, разветвленными порами и пустотами между частицами. Частицы становятся менее плотными и имеют более выраженную шероховатость, что свидетельствует об увеличении удельной поверхности. Отметим, что более рыхлая структура может способствовать улучшению массопереноса и перемещения молекул к активным центрам. Структура образца с 20% бария (рис. 3в) еще более пористая и разветвленная, с крупными разрывами и ячеистой морфологией. Частицы меньше размером по сравнению с чистым BiFeO_3 и образуют рыхлую сеть с многочисленными межчастичными порами. Необходимо отметить, что оценить размеры частиц не представляется возможным. С уменьшением размеров кристаллитов происходит разрыхление структуры и увеличение пористости, что видно на РЭМ-изображениях, это приводит к дезагрегации частиц и образованию дополнительной активной поверхности. Таким образом, результаты РЭМ и рентгенофазового анализа согласуются друг с другом, демонстрируя комплексное влияние бария на морфологию и кристаллические характеристики материала.

Химический состав образцов определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Спектры (рис. 4а) были получены в нескольких выбранных областях образца, и все они показали ожидаемое присутствие Bi, Ba, Fe и O, содержание которых соответствует стехиометрическому составу $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$. Наличие максимума углерода связано с методикой исследования. Элементное картирование наночастиц образца $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ (рис. 4б–4д) также использовали для дальнейшего изучения распределения элементов и состава. Подтверждено присутствие Bi, Ba, Fe, O в образце $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$, отметим, что Bi, Fe, и O равномерно распределены по всей области, исключение составляет Ba, для которого наблюдали ярко выраженные скопления (рис. 4д).

Спектры комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния света чувствительны к атомным смещениям, а сдвиг мод спектров с ростом концентрации Ba может предоставить ценную информацию об ионном замещении и искажении структуры материала. На рис. 5 представлены спектры образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел $100\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Спектры были аппроксимированы с использованием функции Гаусса и разложены на отдельные кривые (моды), а положения каждой моды представлены в табл. 1. Согласно теории групп, ромбо-

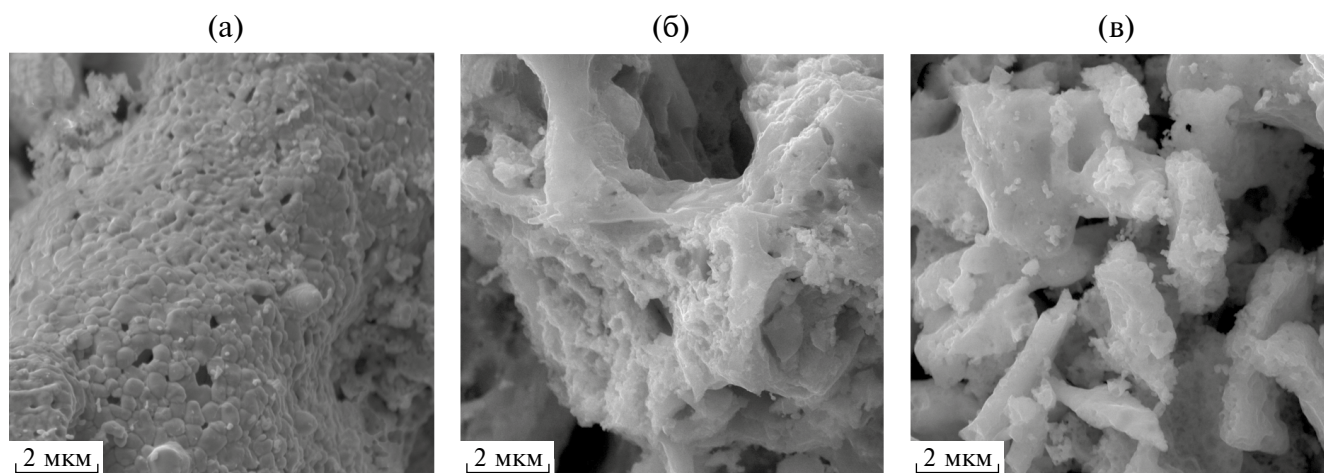


Рис. 3. РЭМ-изображения наночастиц $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.20$).

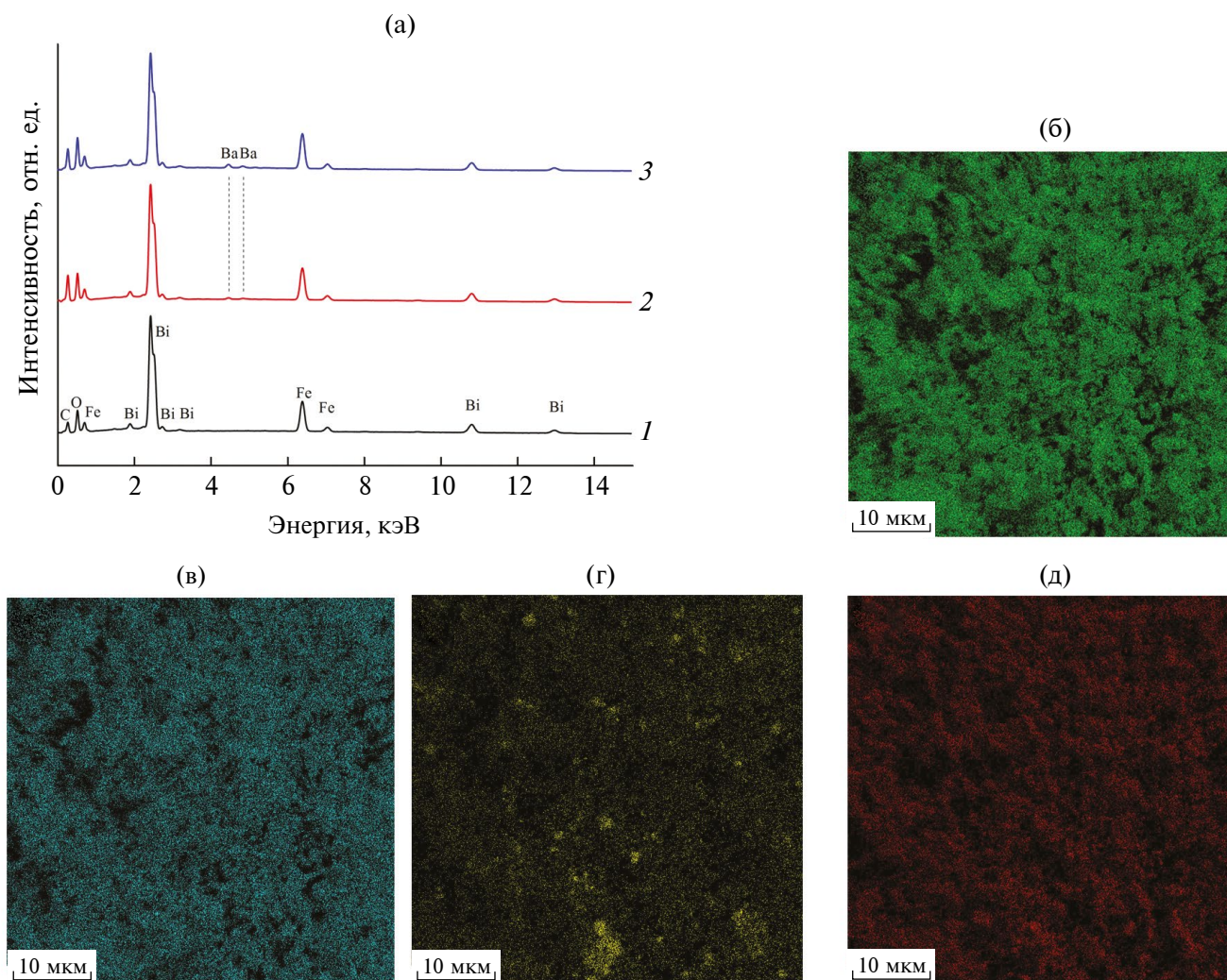


Рис. 4. ЭДС-спектры образцов BiFeO_3 (1); $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ (2); $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ (3) (а) и распределение атомов Bi (б), Fe (в), Ba (г), O (д) в области образца $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ размером 10 мкм.

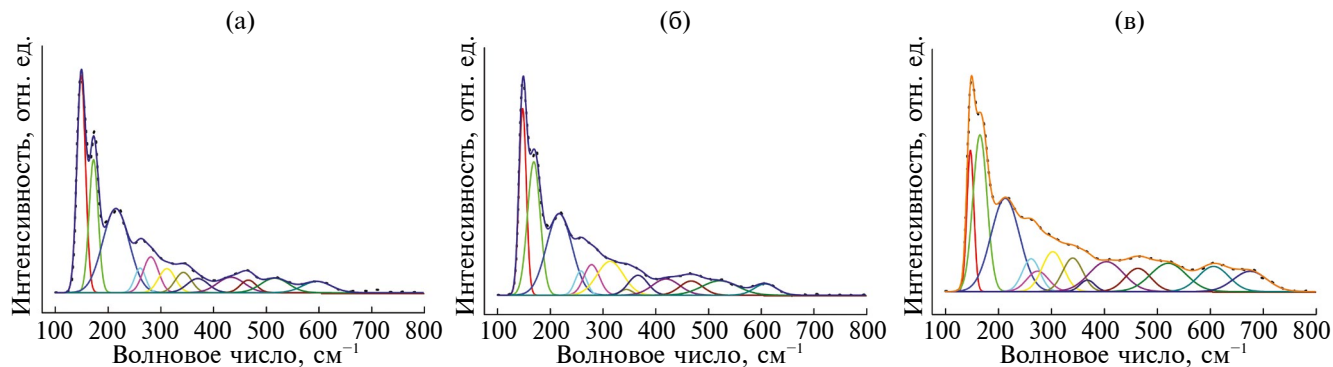


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света BiFeO_3 (а), $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ (б) и $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ (в) при комнатной температуре.

Таблица 1. Сравнение полученных в настоящей работе и литературных данных о модах комбинационного рассеяния света в BiFeO_3 (в см^{-1})

Моды	BiFeO_3	$\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$	Порошок [39]	Порошок [38]	Расчетные значения [40]	Монокристалл [34]
$E-1$	—	—	—	76	75	102	77
A_1-1	149	148	147	139	142	152	147
A_1-2	173	169	165	171	173	167	176
A_1-3	215	217	214	217	215	237	227
$E-2$	261	259	262	260	262	266	136
$E-3$	282	279	275	274	276	274	265
$E-4$	312	314	304	306	349	318	279
$E-5$	343	345	341	344	369	335	351
$E-6$	371	367	368	368	—	378	375
A_1-4	434	420	405	430	415	409	490
$E-7$	467	468	464	468	456	—	437
$E-8$	517	523	522	520	548	509	473
$E-9$	597	609	607	611	630	517	525

эдрический BiFeO_3 (пространственная группа $R3c$) характеризуется тринадцатью ($4A_1 + 9E$) активными модами [34–37]. В общей сложности в спектрах можно выделить 12 мод, соответствующих ромбоэдрической структуре с небольшими сдвигом и уширением, вызванными легированием Ва.

Для исходного BiFeO_3 наблюдали три максимума рассеяния высокой интенсивности, наблюдаемые при 149, 173 и 215 см^{-1} , которые можно отнести к модам A_1-1 , A_1-2 и A_1-3 соответственно, а моду A_1-4 со слабой интенсивностью можно наблюдать при 434 см^{-1} . Остальные максимумы, наблюдаемые при 261, 282, 312, 343, 371, 434, 467, 517 и 597 см^{-1} , можно отнести к модам типа E .

Считают, что связь $\text{Bi}-\text{O}$ играет основную роль в сегнетоэлектрическом искажении и может быть соотнесена с колебательными модами A_1-1 , A_1-2 , A_1-3 и A_1-4 , в то время как высокочастотные моды доминируют за счет колебательных характеристик связи $\text{Fe}-\text{O}$, которым приписывают ферромагнитную природу материала [38]. В связи с этим отчетливо наблюдаемое изменение спектра в области мод A_1-1 , A_1-2 , A_1-3 является следствием замещения Bi на Ba , снижающего ромбоэдрическое структурное искажение, характерное для BiFeO_3 .

В случае 20% замещения висмута барием обнаружен не характерный для BiFeO_3 максимум при

677 см^{-1} , который может быть отнесен к полосе CO_3 ($E-2$) [39, 40] примесной фазы BaCO_3 , обнаруженной на рентгенограммах.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Ввиду возможного образования вакансий в системе атомов кислорода вследствие легирования BiFeO_3 барием были изучены спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 6 представлены спектры высокого разрешения $\text{O}1s$ для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$). Широкий асимметричный максимум $\text{O}1s$ можно разложить на два отдельных, что свидетельствует о различных типах химического состояния кислорода в исследуемых образцах. Первый максимум при 529.3 эВ может быть отнесен к решеточному кислороду BiFeO_3 (O_L). Второй максимум при 530.9 эВ обычно относят к вакансиям в позициях атомов кислорода (O_V) [21, 41]. Можно отметить увеличение интенсивности пика O_V у легированных ионами Ba^{2+} образцов относительно исходного BiFeO_3 . Кроме того, сопоставление интегральных площадей максимумов O_L и O_V показывает, что концентрация вакансий в системе атомов кислорода составляет 39.7, 41.8 и 43.1% в образцах BiFeO_3 и содержащих 10 и 20% Ва соответственно. Наличие таких вакансий может способствовать подвижности фотогенерированных электронов и облегчать разделение электронов и дырок [21].

Рост концентрации вакансий в позициях атомов кислорода может быть вызван рядом причин: уменьшением размера зерна, испарением висмута в процессе синтеза [42] и необходимостью зарядовой компенсации при замене Bi^{3+} на Ba^{2+} [41].

Фотокаталитическое разложение метиленового синего

На рис. 7 представлены результаты по фотокаталитическому разложению метиленового синего под воздействием света в диапазоне от УФ до видимого с использованием синтезированных

катализаторов. Перед экспериментами растворы с катализаторами выдерживали в темноте при интенсивном перемешивании до достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Для всех катализаторов равновесие достигалось примерно за 60 мин. Как видно, адсорбция красителя наиболее интенсивно протекает на образце с 20% бария, убывая концентрации метиленового синего составляет порядка 30%, тогда как в случае с BiFeO_3 и образцом с 10% бария — в пределах 15%. Такая разница может быть обусловлена более высокой удельной поверхностью более насыщенного барием материала. Вероятно, значительное увеличение содержания модифицирующего компонента приводит к увеличению числа активных поверхностных центров, доступных для взаимодействия с молекулами красителя, и улучшению их распределения, что способствует более эффективному захвату молекул красителя. Влияние текстурных характеристик и состава поверхности катализатора также может играть важную роль в различиях в адсорбционных способностях.

Фотокатализ с чистым BiFeO_3 показал незначительное усиление деградации метиленового синего (73%) по сравнению с фотолизом в тех же условиях (70%), что свидетельствует об очень низкой фотокаталитической активности чистого BiFeO_3 . Это может быть связано с ограниченной способностью феррита висмута к эффективной генерации и разделению фотогенерированных электрон-дырочных пар, что приводит к быстрой рекомбинации пар и, соответственно, сниженной эффективности фотокаталитического процесса [43, 44]. Недостаточная подвижность носителей заряда и низкая концентрация активных центров на поверхности образцов также вносят вклад в ограничение фотокаталитической активности. Однако при легировании BiFeO_3 барием фотокаталитическая активность значительно улучшается. Введение бария способствует созданию вакансий в подсистеме атомов кислорода или Fe^{4+} для компенсации заряда [27, 41, 45], улучшению

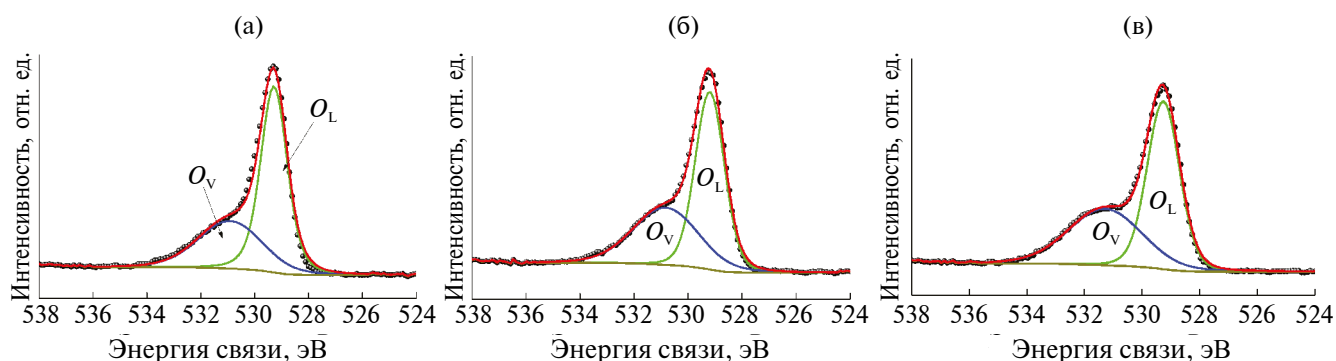


Рис. 6. Спектры РФЭС высокого разрешения $\text{O}1s$ образцов BiFeO_3 (1); $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ (2); $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ (3).

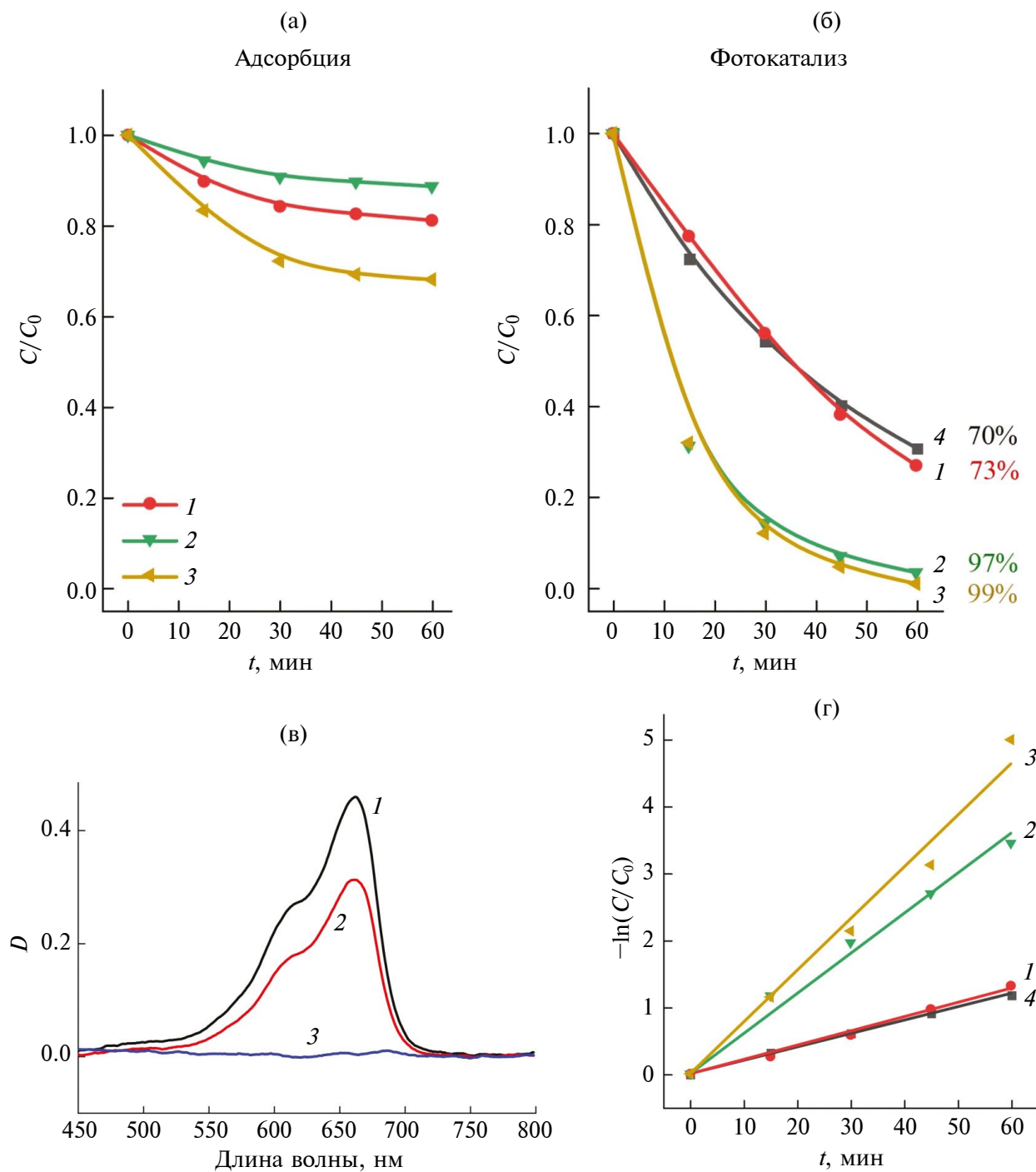


Рис. 7. Кривые адсорбции (а) и фотокаталитическая эффективность разложения (б) (числами указано значение после 60 мин) метиленового синего при использовании в качестве катализатора BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ (2), $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ (3) и без катализатора (4); спектр разложения метиленового синего с учетом адсорбции образцом $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ в течение 0 (1); 60 мин (2) и при облучении светом в диапазоне от УФ до видимого в течение 60 мин (3) (в); кинетические кривые при облучении светом в диапазоне от УФ до видимого при использовании в качестве катализатора частиц BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ (2), $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ (3) и без катализатора (4), константы скорости разложения составили 0.021, 0.060, 0.077 и 0.020 мин^{-1} соответственно (г).

Таблица 2. Сравнительные результаты разложения метиленового синего в присутствии различных материалов

Образец	Источник света	Концентрация красителя, мг/л	Время разложения, мин	Эффективность разложения, % / Константа скорости разложения K , мин ⁻¹	Ссылка
$\text{BiFeO}_3\text{--GdFeO}_3$	Солнечный свет	10	120	56 / 0.31214	[45]
$\text{BiFeO}_3/\text{TiO}_2$	Хе, 300 Вт	500	120	96 / 0.033	[46]
$\text{BiFeO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$	Галогенная лампа, 500 Вт	20	40	100 / —	[47]
CuO--BiVO_4	Хе, 150 Вт	10	150	100 / —	[48]
$\text{BiFeO}_3/\text{CdS/rGO}$	Ртутная лампа, 250 Вт	15	90	92/ 0.0283	[49]
$\text{CdS--NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$	Ртутная лампа, 250 Вт	10	120	91.4 / 0.0222	[50]
$\text{BiFeO}_3 + \text{Ba}$ $\text{BiFeO}_3 + \text{Ca}$	Видимый свет	10	60	83 98	[51]
$\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$	Ртутная лампа, 250 Вт	2.5	60	99 / 0.077	Настоящая работа

разделения заряженных носителей [27, 28] и увеличению площади активной поверхности за счет формирования более пористой структуры материала. Эти изменения приводят к заметному увеличению эффективности разложения метиленового синего: при использовании образца, содержащего 10% и 20% бария, разложение достигает 97 и 99% соответственно (рис. 7б). Такие результаты указывают на значительное снижение рекомбинации фотогенерированных носителей заряда в легированных образцах, что делает допированные образцы более эффективными для фотокатализа. Для наглядности на рис. 7в представлены спектры поглощения раствора метиленового синего в процессе эксперимента с образцом, содержащим 20% бария.

Константы скорости разложения метиленового синего были рассчитаны с использованием уравнения псевдопервого порядка (рис. 7г). Выявлена четкая тенденция к увеличению констант скорости разложения с ростом концентрации Ba в образце. Значение константы скорости разложения при простом фотолизе составило 0.020 мин⁻¹. При использовании чистого феррита висмута в качестве катализатора константа скорости разложения метиленового синего увеличивается лишь незначительно — до 0.021 мин⁻¹, свидетельствуя о крайне низкой фотокаталитической активности чистого BiFeO_3 . Введение бария в структуру BiFeO_3 привело к существенному увеличению скорости реакции. Для образца с 10% бария константа скорости разложения возрастает до 0.060 мин⁻¹, что в три раза выше по сравне-

нию с чистым BiFeO_3 . Наибольшая константа скорости, равная 0.077 мин⁻¹, была получена при использовании образца с 20% бария.

Для сравнения представленных в работе результатов мы провели анализ с литературными данными [45–51] по разложению метиленового синего фотокатализаторами на основе BiFeO_3 и другими композитами (табл. 2). Несмотря на существенные различия между экспериментами (источник света, концентрация красителя и фотокатализатора и т. д.), результаты демонстрируют пригодность наночастиц BiFeO_3 , легированных барием, для усиления фотокаталитической деградации красителя метиленового синего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучено влияние легирования феррита висмута (BiFeO_3) ионами бария (Ba) на морфологию, кристаллическую структуру и фотокаталитическую активность материала. С использованием метода горения нитрат-органических прекурсоров были синтезированы нанопорошки $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) и проведен их всесторонний структурный и функциональный анализ. Рентгеновская дифракция показала, что легирование BiFeO_3 барием приводит к искажению кристаллической решетки, что сопровождается уменьшением размера кристаллитов. РЭМ-изображения подтвердили формирование более рыхлой структуры и пористой текстуры с увеличением содержания бария, что приводит к значительному росту удельной

площади поверхности материала. Фотокаталитическая активность чистого BiFeO_3 оказалась крайне низкой, с эффективностью разложения метиленового синего всего 73%, что практически не превышает результат фотолитиза (70%). Это указывает на высокую скорость рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар в образце феррита висмута. Однако при легировании BiFeO_3 ионами бария фотокаталитическая активность существенно возрастает. Для образцов с 10 и 20% Ba разложение метиленового синего достигло 97 и 99% соответственно. Легирование барием показало значительное улучшение фотокаталитических характеристик BiFeO_3 , что делает данный материал перспективным для применения в процессах очистки воды и фотокаталитического разложения органических загрязнителей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-22-00416.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lefebvre O., Moletta R. // *Water Res.* 2006. V. 40. P. 3671.
<https://www.doi.org/10.1016/J.WATRES.2006.08.027>
2. Pirilä M., Saouabe M., Ojala S., Rathnayake B., Drault F., Valtanen A., Huuhtanen M., Brahmi R., Keiski R.L. // *Top. Catal.* 2015. V. 58. P. 1085.
<https://www.doi.org/10.1007/S11244-015-0477-7>
3. Nakata K., Fujishima A. // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2012. V. 13. P. 169.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2012.06.001>
4. Mishra M., Chun D.M. // *Appl. Catal. A Gen.* 2015. V. 498. P. 126.
<https://www.doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.03.023>
5. Lee G.J., Wu J.J. // *Powder Technol.* 2017. V. 318. P. 8.
<https://www.doi.org/10.1016/J.POWTEC.2017.05.022>
6. Gu X., Li C., Yuan S., Ma M., Qiang Y., Zhu J. // *Nanotechnology.* 2016. V. 27. P. 402001.
<https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/27/40/402001>
7. Vavilapalli D.S., Srikanti K., Mannam R., Tiwari B., Mohan Kant M., Rao M.S.R., Singh S. // *ACS Omega.* 2018. V. 3. P. 16643.
<https://www.doi.org/10.1021/ACSOMEGA.8B01744>
8. Mohan S., Subramanian B., Sarveswaran G. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. P. 6835.
<https://www.doi.org/10.1039/C4TC01038H>
9. Khan H., Lofland S.E., Ahmed J., Ramanujachary K.V., Ahmad T. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2024. V. 58. P. 717.
<https://www.doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.01.257>
10. Lacerda L.H.S., de Lazaro S.R. // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2020. V. 400. P. 112656.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2020.112656>
11. Catalan G., Scott J.F. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2463.
<https://www.doi.org/10.1002/ADMA.200802849>
12. Han S.H., Kim K.S., Kim H.G., Lee H.G., Kang H.W., Kim J.S., Il Cheon C. // *Ceram. Int.* 2010. V. 36. P. 1365.
<https://www.doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2010.01.020>
13. Soltani T., Entezari M.H. // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 223. P. 145.
<https://www.doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.02.124>
14. Soltani T., Entezari M.H. // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 251. P. 207.
<https://www.doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.04.021>
15. Soltani T., Entezari M.H. // *Ultrason. Sonochem.* 2013. V. 20. P. 1245.
<https://www.doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2013.01.012>
16. Haruna A., Abdulkadir I., Idris S.O. // *Heliyon.* 2020. V. 6. P. e03237.
<https://www.doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E03237>
17. Nassereddine Y., Benyoussef M., Asbani B., El Marssi M., Jouiad M. // *Nanomater.* 2024. V. 14 Iss. 1. P. 51.
<https://www.doi.org/10.3390/NANO14010051>
18. Huo Y., Jin Y., Zhang Y. // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2010. V. 331. P. 15.
<https://www.doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2010.08.009>
19. Duan Q., Kong F., Han X., Jiang Y., Liu T., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X. // *Mater. Res. Bull.* 2019. V. 112. P. 104.
<https://www.doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2018.12.012>
20. Abdul Satar N.S., Adnan R., Lee H.L., Hall S.R., Kobayashi T., Mohamad Kassim M.H., Mohd Kaus N.H. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 15964.
<https://www.doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.05.105>
21. Li Z., Dai W., Bai L., Wang Y., Ma D., Peng Y., Deng Z., Xie Y., Liu B., Zhang G., Wang X., Zhu L. // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 968. P. 171863.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.171863>
22. Orudzhev F.F., Alikhanov N.M.R., Ramazanov S.M., Sobola D.S., Murtazali R.K., Ismailov E.H., Gasimov R.D., Aliev A.S., Tălu Ş. // *Mol.* 2022. V. 27. P. 7029.
<https://www.doi.org/10.3390/MOLECULES27207029>

23. *Irfan S., Li L., Saleemi A.S., Nan C.W.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 11143.
<https://www.doi.org/10.1039/C7TA01847A>
24. *Yang R., Sun H., Li J., Li Y.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 14032.
<https://www.doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.04.256>
25. *Lu Z., Xie T., Wang L., Li L., Cao C., Mo C.* // Opt. Mater. (Amst). 2022. V. 134. P. 113185.
<https://www.doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2022.113185>
26. *Mandal G., Goswami M.N., Mahapatra P.K.* // Phys. B Condens. Matter. 2024. V. 695. P. 416475.
<https://www.doi.org/10.1016/J.PHYSB.2024.416475>
27. *Soltani T., Lee B.K.* // J. Hazard. Mater. 2016. V. 316. P. 122.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.03.052>
28. *Dubey A., Schmitz A., Shvartsman V.V., Bacher G., Lupascu D.C., Castillo M.E.* // Nanoscale Adv. 2021. V. 3. P. 5830.
<https://www.doi.org/10.1039/D1NA00420D>
29. *Li P., Lin Y.-H., Nan C.-W.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 033922.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3622564>
30. *Abdelmadjid K., Gheorghiu F., Abderrahmane B.* // Mater. 2022. V. 15. P. 961.
<https://www.doi.org/10.3390/MA15030961>
31. *Zhang Y., Yang Y., Dong Z., Shen J., Song Q., Wang X., Mao W., Pu Y., Li X.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 15007.
<https://www.doi.org/10.1007/S10854-020-04064-5>
32. *Alikhanov N.M.R., Rabadanov M.K., Orudzhev F.F., Gadzhimagomedov S.K., Emirov R.M., Sadykov S.A., Kallaev S.N., Ramazanov S.M., Abdulvakhidov K.G., Sobola D.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 13323.
<https://www.doi.org/10.1007/S10854-021-05911-9>
33. *Shannon R.D.* // Foundations of Crystallography. 1976. V. 32. Iss. 5. P. 751.
<https://www.doi.org/10.1107/S0567739476001551>
34. *Fukumura H., Harima H., Kisoda K., Tamada M., Noguchi Y., Miyayama M.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 310. P. e367.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JMMM.2006.10.282>
35. *Bielecki J., Svedlindh P., Tibebe D.T., Cai S., Eriksson S.G., Börjesson L., Knee C.S.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 184422.
<https://www.doi.org/10.1103/PHYSREVB.86.184422>
36. *Park T.J., Papaefthymiou G.C., Viescas A.J., Moodenbaugh A.R., Wong S.S.* // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 766.
<https://www.doi.org/10.1021/NL063039W>
37. *Hermet P., Goffinet M., Kreisel J., Ghosez P.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 220102.
<https://www.doi.org/10.1103/PHYSREVB.75.220102>
38. *Suresh S., Kathirvel A., Uma Maheswari A., Sivakumar M.* // Mater. Res. Exp. 2019. V. 6. P. 115057.
<https://www.doi.org/10.1088/2053-1591/AB45A8>
39. *Sivakumar A., Dhas S.S.J., Almansour A.I., Kumar R.S., Arumugam N., Perumal K., Dhas S.A.M.B.* // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2021. V. 127. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1007/S00339-021-05059-7>
40. *Hui J., Hushur A., Hasan A.* // Phys. Solid State. 2024. V. 66. P. 318.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063783424600985>
41. *Soltani T., Lee B.K.* // J. Mol. Catal. A Chem. 2016. V. 425. P. 199.
<https://www.doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2016.10.009>
42. *Makhdoom A.R., Akhtar M.J., Rafiq M.A., Hassan M.M.* // Ceram. Int. 2012. V. 38. Iss. 5. P. 3829.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.032>
43. *Dhawan A., Sudhaik A., Raizada P., Thakur S., Ahamad T., Thakur P., Singh P., Hussain C.M.* // J. Ind. Eng. Chem. 2023. V. 117. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JIEC.2022.10.001>
44. *Deng H., Qin C., Pei K., Wu G., Wang M., Ni H., Ye P.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 270. P. 124796.
<https://www.doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.124796>
45. *Wang D.H., Goh W.C., Ning M., Ong C.K.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 212907.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2208266/331724>
46. *Subramanian Y., Ramasamy V., Karthikeyan R.J., Srinivasan, G.R., Arulmozhi, D., Gubendiran R.K., Sriramalu M.* // Heliyon. 2019. V. 5. Iss. 6. P. e01831.
<https://www.doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01831>
47. *Sun Q., Hong Y., Liu Q., Dong L.* Appl. Sur. Sci. 2018. V. 430. P. 399.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.085>
48. *Volnistem E.A., Bini R.D., Silva D.M., Rosso J.M., Dias G.S., Cotica L.F., Santos I.A.* // Ceram. Inter. 2020. V. 46. Iss. 11. P. 18768.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.194>
49. *Zhao W., Wang Y., Yang Y., Tang J., Yang Y.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2012. V. 115. P. 90.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.018>
50. *Alijani H., Abdouss M., Khataei H.* // Diamond and Related Materials. 2022. V. 122. P. 108817.
<https://www.doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108817>
51. *Bagherzadeh M., Kaveh R., Ozkar S., Akbayrak S.* // Res. Chem. Interm. 2018. V. 44. P. 5953.
<https://www.doi.org/10.1007/s11164-018-3466-1>
52. *Balasubramanian V., Kalpana S., Anitha R., Senthil T.S.* // Mater. Sci. Semiconductor Processing. 2024. V. 182. P. 108732.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108732>

Photocatalytic Activity of Ba-Doped BiFeO₃ Nanoparticles

R. R. Gyulakhmedov¹, F. F. Orudzhev^{1,2}, A. N. Khrustalev³, D. S. Sobola⁴,
M. G. Abdurakhmanov¹, Sh. P. Faradzhev¹, A. E. Muslimov^{5, **}, V. M. Kanevsky⁵,
M. Kh. Rabadanov¹, N.-M. R. Alikhanov^{1, 2, *}

¹Dagestan State University, Makhachkala, 367000 Russia

²Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367015 Russia

³MIREA — Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

⁴Brno Technical University, Brno, 60200 Czech Republic

⁵A.V. Shubnikov Institute of Crystallography of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics
of the National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 119333 Russia

*e-mail: alihanov.nariman@mail.ru;

**e-mail: amuslimov@mail.ru

In this work, nanopowders of the Bi_{1-x}Ba_xFeO₃ system ($x = 0, 0.10, 0.20$) were synthesized by the combustion method of nitrate-organic precursors. The effect of doping bismuth ferrite (BiFeO₃) with barium (Ba) ions on the morphology, crystal structure and photocatalytic activity of the material was studied. X-ray diffraction analysis showed that all samples crystallize into a rhombohedrally distorted perovskite structure with the *R3c* space group. Doping with barium led to a significant decrease in the crystallite sizes, as well as to a distortion of the crystal lattice. In the case of 20% substitution, the formation of BaCO₃ impurity was observed, which was also confirmed by the analysis of the Raman spectra. It is shown that the introduction of barium leads to the formation of a more porous texture and a significant increase in the specific surface area of the material. The original BiFeO₃ demonstrated an extremely low efficiency of methylene blue decomposition relative to photolysis, while doping with barium led to a significant improvement in the photocatalytic characteristics of the material: in the case of 20% Ba substitution, the decomposition of methylene blue reached 99% in 1 hour.

Keywords: bismuth ferrite, BiFeO₃, barium, synthesis, doping, nanopowder, photocatalysis, methylene blue, structure, Raman scattering.