

ISSN 1561-8331 (Print)  
ISSN 2524-2342 (Online)

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**INORGANIC CHEMISTRY**

УДК 544.6:544.52  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-413-418>

Поступила в редакцию 10.07.2018  
Received 10.07.2018

**М. Е. Козыревич<sup>1</sup>, Д. В. Ивашенко<sup>1</sup>, Е. А. Бондаренко<sup>1</sup>, Е. А. Стрельцов<sup>1</sup>, А. И. Кулак<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

**СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОИОДИДА ВИСМУТА**

**Аннотация.** Разработан метод химического осаждения монокристаллических игл тиоиодида висмута BiSI, характеризующихся высокой, достигающей 55 %, квантовой эффективностью генерации фототока в водных растворах электролитов. Установлено, что введение сульфид- и иодид-анионов в раствор приводит к существенному увеличению абсолютных значений фототока, причем наличие сульфид-ионов вызывает значительный (около 0,5 В) сдвиг энергетических зон BiSI в направлении более отрицательных потенциалов. Обнаруженный эффект представляет интерес для повышения фотонапряжения солнечных элементов на основе BiSI и может найти применение в гетерогенно-сенситизированных системах для повышения эффективности инжекции фотоэлектронов из узкозонного сенситизатора в матрицу из широкозонного полупроводника.

**Ключевые слова:** тиоиодид висмута, квантовая эффективность фототока, фотоэлектрохимия полупроводников, солнечные ячейки

**Для цитирования.** Синтез и фотоэлектрохимические свойства тиоиодида висмута / М. Е. Козыревич [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 413–418. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-413-418>

**М. Е. Kazyrevich<sup>1</sup>, D. Y. Ivashenka<sup>1</sup>, E. A. Bondarenko<sup>1</sup>, E. A. Streltsov<sup>1</sup>, A. I. Kulak<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Belarusian State University, Minsk, Belarus*

<sup>2</sup> *Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

**SYNTHESIS AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF BISMUTH THIOIODIDE**

**Abstract.** The method of chemical deposition of monocrystalline bismuth thioiodide BiSI needles with a high quantum efficiency of photocurrent generation (up to 55 %) in aqueous solutions of electrolytes has been developed. It was revealed that the introduction of sulfide and iodide anions into the electrolyte solution leads to an increase of the absolute photocurrent values, as well as the presence of sulfide ions causes the significant (about 0.5 V) shift of BiSI bands energy towards more negative electrode potentials. The observed effect is of interest for increasing the photovoltage of solar cells based on BiSI and can find application in heterogeneous sensitized systems for increasing the efficiency of photoelectrons injection from a narrow-band sensitizer into a matrix of a wide-bandgap semiconductor.

**Keywords:** bismuth thioiodide, photocurrent quantum efficiency, photoelectrochemistry of semiconductors, solar cells

**For citation.** Kazyrevich M. E., Ivashenka D. Y., Bondarenko E. A., Streltsov E. A., Kulak A. I. Synthesis and photoelectrochemical properties of bismuth thioiodide. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 413–418 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-413-418>

**Введение.** Установлено, что соединения висмута, включая халькогениды Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [1–3], оксогалогениды BiOCl, BiOBr, BiOI [4–7], оксосульфиды Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Bi<sub>9</sub>O<sub>7,5</sub>S<sub>6</sub>, Bi<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>9</sub> [8–10] и сложные оксиды BiVO<sub>4</sub>, CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> [11–15], являются эффективными абсорберами светового излучения и способны генерировать электронно-дырочные пары носителей зарядов при поглощении квантов с энергией, превышающей ширину запре-

щенной зоны полупроводника. Это в сочетании с низкой по сравнению с большинством других тяжелых металлов токсичностью соединений висмута [16] и возможностью подбора составов с шириной запрещенной зоны ( $E_g$ ), близкой к оптимальной для поглощения солнечного света, обуславливает перспективность использования соединений висмута в фотоэлектрохимических [2, 3, 5–7, 13] и фотовольтаических [1] преобразователях, а также в качестве фотокатализаторов [9, 14, 15], функционирующих под действием видимого света.

В связи с тем что оксоидид  $\text{BiOI}$ , как и сульфид висмута, обладает выраженными полупроводниковыми свойствами и проявляет высокую активность в фотоэлектрохимических (ФЭХ) системах [4], представлялось интересным изучить ФЭХ свойства тииодида висмута  $\text{BiSI}$ , в состав которого входят как сульфид, так и иодид-ионы. Этот полупроводник обладает шириной запрещенной зоны  $E_g = 1,57$  эВ и высоким коэффициентом поглощения света (более  $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  в области  $\lambda < 600$  нм) [17]. Литературные данные по ФЭХ свойствам тииодида висмута представлены единичными работами по изучению ФЭХ поведения в ацетонитрильном растворе, содержащем редокс-пару  $\text{I}_2/\text{I}^-$  [17, 18].

С учетом данных обстоятельств цель настоящей работы – разработка способа получения тииодида висмута из водных растворов и изучение его фотоэлектрохимических свойств в контакте с водным электролитом как индифферентным (сульфат натрия), так и содержащим сульфид- и иодид-анионы.

**Экспериментальная часть.** Покрытие из  $\text{BiSI}$  на поверхности стекла с оптически прозрачной электропроводящей допированной фтором пленкой  $\text{SnO}_2$  (fluorine doped tin oxide – FTO) получали химическим осаждением из водного раствора, содержащего (моль/дм<sup>3</sup>)  $0,01 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3 + 0,1 \text{ CS}(\text{NH}_2)_2 + 0,015 \text{ KI} + 0,1 \text{ HNO}_3$ . Осаждение осуществляли при температуре  $85^\circ \text{C}$  в течение 120 мин.

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата-гальваностата «Элинс Р-8» в трехэлектродной ячейке с насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. Электродные потенциалы приведены относительно  $\text{Ag, AgCl}|\text{KCl}_{\text{нас}}$ . Зависимости фототока от электродного потенциала получали при освещении  $\text{BiSI}$  электродов монохроматическим излучением с длиной волны  $\lambda = 465$  нм и интенсивностью  $J = 1,2 \text{ мВт/см}^2$ .

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгенодифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения (Ni-фильтр) со скоростью развертки  $0,5$  град/мин. Для сканирующей электронной микроскопии использовали микроскоп LEO 1455 VP.

**Результаты и их обсуждение.** Как видно из электронно-микроскопического изображения (рис. 1, а) химически осажденное покрытие  $\text{BiSI}$  сформировано игольчатыми кристаллитами толщиной  $0,2\text{--}0,5$  мкм и длиной  $10\text{--}12$  мкм. Кристаллиты характеризуются выраженной огранкой

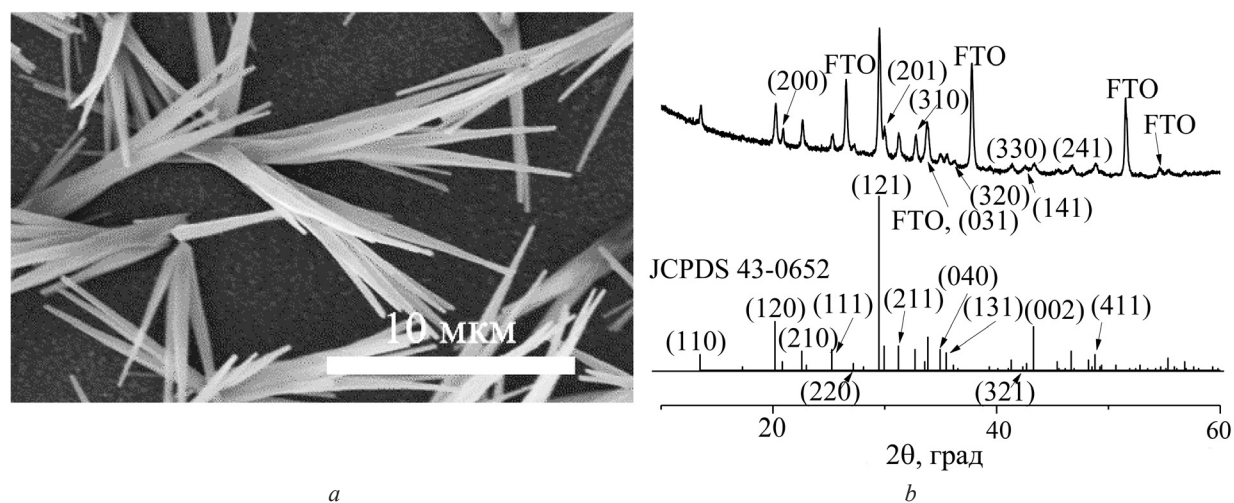


Рис. 1. ЭМ-изображение поверхности (а) и рентгенодифрактограмма (б) тииодида висмута

Fig. 1. SEM image of the surface (a) and XRD patterns (b) of the bismuth thioiodide

и растут расходящимися лучами из центров кристаллизации на поверхности FTO. Следует отметить, что ранее подобная структура наблюдалась для порошка BiSI, полученного гидротермальным синтезом при 160°C из раствора, содержащего BiCl<sub>3</sub>, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS и I<sub>2</sub> [19].

Данные рентгенофазового анализа (рис. 1, b) подтверждают наличие однофазного тииодида висмута со слоистой структурой орторомбической сингонии, типичной для данного соединения (JCPDS 43-0652) с преобладанием рефлекса (121). На рентгенограмме также присутствуют рефлексы от FTO подложки.

При действии света с длиной волны 465 нм на BiSI электрод при электродном потенциале  $E > -0,15$  В в растворе индифферентного электролита (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) генерируется фототок (рис. 2, a). Анодное направление фототока соответствует *n*-типу проводимости полупроводника. Квантовая эффективность фототока (отношение количества электронов, перенесенных в электрохимической цепи, к числу падающих на электрод фотонов) при потенциале насыщения  $E = +1,0$  В достигает 55 %. Такое высокое значение квантовой эффективности фототока можно объяснить тем, что структура BiSI покрытия сформирована игольчатыми монокристаллами. В этом случае от BiSI электрода можно ожидать ФЭХ поведение, типичное для монокристаллических полупроводников, а именно, эффективное разделение фотогенерированных электронно-дырочных пар в области пространственного заряда на границе с электролитом с последующим диффузионно-дрейфовым переносом неосновных носителей зарядов на поверхность электрода, а основных носителей – в направлении к электропроводящей подложке. Снижению рекомбинации фотогенерированных зарядов по сравнению с таковой в типичных поликристаллических полупроводниках способствует отсутствие межкристаллитных барьеров на пути электронного транспорта, а также большая площадь контакта полупроводника с раствором.

При изучении ФЭХ поведения полупроводниковых электродов, особенно с относительно небольшой шириной запрещенной зоны (менее 2 эВ), серьезной проблемой является их низкая фотокоррозионная стабильность в отсутствие редокс-добавок в электролите. Известно, что приемлемая фотокоррозионная стабильность сульфида висмута Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> достигается введением добавок сульфид-анионов [20], в то время как для оксоиодида висмута BiOI целесообразно вводить иодид-анионы [4]. Это связано как с термодинамическим, так и кинетическим факторами – положением энергетических зон полупроводника относительно уровня коррозионных потенциалов и превы-

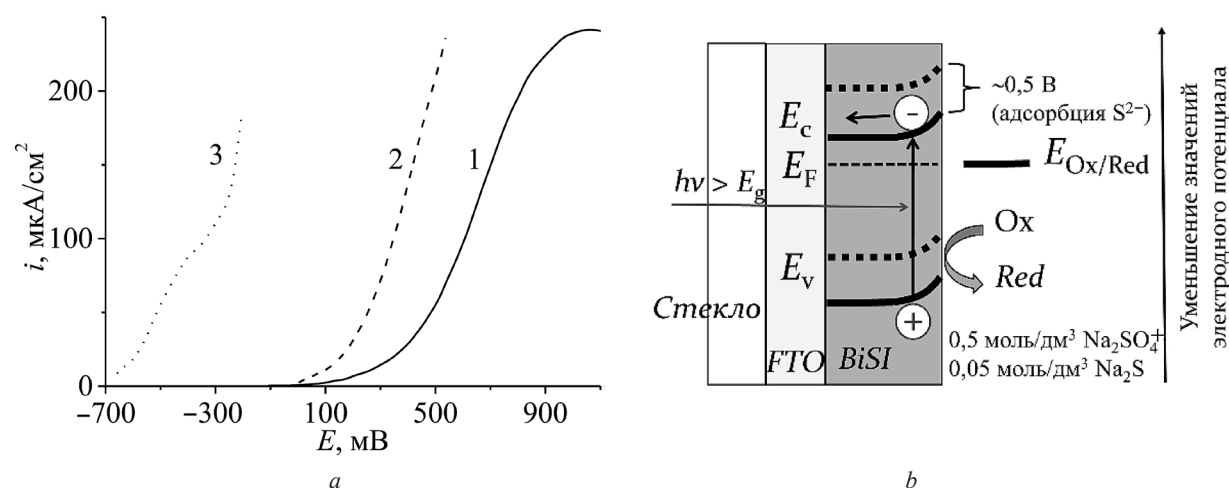


Рис. 2. а – Зависимость фототока от электродного потенциала для BiSI в растворах: 1 – 0,5 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 – 0,5 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 моль/дм<sup>3</sup> KI, 3 – 0,5 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S; б – энергетическая диаграмма, иллюстрирующая механизм генерации анодного фототока на BiSI и сдвиг энергетических зон полупроводника при адсорбции сульфид-анионов;  $E_c$  – дно зоны проводимости,  $E_v$  – потолок валентной зоны,  $E_f$  – уровень Ферми

Fig. 2. a – Photocurrent versus electrode potential for BiSI electrode in different solutions: 1 – 0,5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 – 0,5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 mol/L KI, 3 – 0,5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 mol/L Na<sub>2</sub>S; b – Energy diagram that illustrates the mechanism of the anodic photocurrent generation at BiSI electrode and the shift of the bands energy of the semiconductor during the adsorption of sulfide anions;  $E_c$  – bottom of conduction band,  $E_v$  – top of valence band,  $E_f$  – Fermi level

шением скорости окисления анионов в растворе по сравнению с окислением анионов полупроводникового материала. Поскольку в кристаллическую структуру BiSI входят два типа анионов – сульфид и иодид, представлялось логичным исследовать ФЭХ свойства тиоиодида висмута в растворах, содержащих указанные анионы.

Введение сульфид-ионов в раствор индифферентного электролита (0,5 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) приводит не только к существенному росту значений фототока, но и к резкому смещению потенциала появления фототока ( $E_{\text{он}}$ ) в область более отрицательных значений – от –0,15 до –0,66 В (рис. 2, *a*). Поскольку рост фототока на «классических» полупроводниковых электродах происходит начиная с потенциала плоских зон  $E_{\text{fb}}$  [21], и ожидая, что ФЭХ поведение изучаемых BiSI электродов близко к таковому для монокристаллических полупроводников, можно заключить, что энергетические зоны BiSI при введении сульфид-ионов смещаются в область более отрицательных электродных потенциалов на величину около 0,5 В (рис. 2, *b*). Подобный эффект наблюдался ранее на CdS электродах – при введении сульфид-ионов величина  $E_{\text{fb}}$  уменьшалась на 60 мВ при увеличении концентрации S<sup>2-</sup> на порядок [22]; катодный сдвиг  $E_{\text{fb}}$  наблюдался и на наночастицах Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [23]. Причина такого смещения  $E_{\text{fb}}$  объясняется специфической адсорбцией анионов, приводящей к изменению скачка потенциала в двойном электрическом слое и, следовательно, к смещению зонной диаграммы полупроводника [21].

В отличие от сульфид-анионов, иодид-анионы не оказывают столь сильного влияния на величину  $E_{\text{он}}$  и соответственно на значения  $E_{\text{fb}}$  BiSI электрода. Это, возможно, связано с меньшим эффективным зарядом иодид-иона и менее выраженным хемосорбционным взаимодействием его с BiSI поверхностью. В то же время введение иодид-ионов приводит к значительному увеличению абсолютных значений фототока, что свидетельствует о способности этих ионов, так же, как и сульфид-ионов, эффективно захватывать неосновные носители зарядов (фотодырки).

**Заключение.** Резюмируя изложенное, можно заключить, что химическое осаждение BiSI из водного раствора нитрата висмута, тиомочевины и иодида калия позволяет получить покрытие, состоящее из игольчатых монокристаллов, обладающих способностью генерировать фототок в фотоэлектрохимических системах с высокой квантовой эффективностью, достигающей 55 % ввиду отсутствия межкристаллитных барьеров на пути переноса неравновесных носителей зарядов. Введение сульфид- и иодид-анионов в раствор электролита приводит к существенному увеличению абсолютных значений фототока, причем наличие сульфид-ионов вызывает значительный (около 0,5 В) сдвиг энергетических зон BiSI в область более отрицательных потенциалов. Обнаруженный эффект представляет интерес в качестве способа повышения фотонапряжения ( $V_{\text{oc}}$ ) солнечных элементов на основе BiSI, поскольку величина  $V_{\text{oc}}$  определяется разностью в положении уровня Ферми и редокс-потенциала электролитического контакта. Кроме того, возможность столь сильного смещения энергетических зон BiSI введением сульфид-ионов может найти применение в композиционных электродах «широкозонный оксид–узкозонный сенсibilизатор», где эффективность инжекции фотогенерированных зарядов в оксидную матрицу может быть резко повышена путем сдвига зоны проводимости сенсibilизатора (BiSI) по отношению к дну зоны проводимости широкозонного оксида.

#### Список использованных источников

1. Near IR-sensitive, non-toxic, polymer/nanocrystal solar cells employing Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as the electron acceptor / L. Martinez [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – Vol. 1, № 6. – P. 1029–1035. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100441>
2. Sankapal, B. R. Photoelectrochemical characterization of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films deposited by SILAR technique / B. R. Sankapal, C. D. Lkohande // *Mater. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 73, № 2–3. – P. 151–155. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(01\)00362-5](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(01)00362-5)
3. Enhanced performance of dye-sensitized solar cell using Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanotube/ZnO nanoparticle composite photoanode by the synergistic effect of photovoltaic and thermoelectric conversion / Y. Dou [et al.] // *J. Power Sources.* – 2016. – Vol. 307. – P. 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.113>
4. Photocurrent switching effect on platelet-like BiOI electrodes: Influence of redox system, light wavelength and thermal treatment / M. E. Kazyrevich [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 190. – P. 612–619. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.229>
5. Zhao, K. The first BiOI-based solar cells / K. Zhao, X. Zhang, L. Zhang // *Electrochem. commun.* – 2009. – Vol. 11, № 3. – P. 612–615. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.12.041>



6. Crossed BiOI flake array solar cells / K. Wang [et al.] // *Electrochem. commun.* – 2010. – Vol. 12, № 12. – P. 1764–1767. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.10.017>
7. P-DSSCs with BiOCl and BiOBr semiconductor and polybromide electrolyte / A. Luz [et al.] // *Solid State Sci.* – 2013. – Vol. 19. – P. 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.02.021>
8. Synthesis, crystal structure, and photoelectric properties of a new layered bismuth oxysulfide / S. Meng [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 54, № 12. – P. 5768–5773. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00436>
9. Fabrication of an oxysulfide of bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S and its photocatalytic activity in a Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite / A. L. Pacquette [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2014. – Vol. 277. – P. 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.12.007>
10. Giant incident photon-to-current conversion with photoconductivity gain on nanostructured bismuth oxysulfide photoelectrodes under visible-light illumination / E. A. Bondarenko [et al.] // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29, № 40. <https://doi.org/10.1002/adma.201702387>
11. Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy / M. V. Malashchonak [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 201. – P. 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.053>
12. Park, Y. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation / Y. Park, K. J. McDonald, K.-S. Choi // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42, № 6. – P. 2321–2337. <https://doi.org/10.1039/c2cs35260e>
13. Comprehensive evaluation of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a photocathode material for photoelectrochemical water splitting / S. P. Berglund [et al.] // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28, № 12. – P. 4231–4242.
14. Xie, L. Preparation of a novel Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> flake-like nanophotocatalyst by molten salt method and evaluation for photocatalytic decomposition of rhodamine B / L. Xie, J. Ma, G. Xu // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 110, № 2–3. – P. 197–200. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.035>
15. Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxy method (OPM) / A. E. Nogueira [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol. 415. – P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.010>
16. Slikkerveer, A. Pharmacokinetics and toxicity of bismuth compounds / A. Slikkerveer, F. A. de Wolff // *Med. Toxicol. Adverse Drug Exp.* – 1989. – Vol. 4. – №. 5. – P. 303–323. <https://doi.org/10.1007/bf03259915>
17. Hahn, N. T. BiSI micro-rod thin films: Efficient solar absorber electrodes? / N. T. Hahn, J. L. Self, C. B. Mullins // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3, № 11. – P. 1571–1576. <https://doi.org/10.1021/jz300515p>
18. n-BiSI thin films: Selenium doping and solar cell behavior / N. T. Hahn [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116, № 47. – P. 24878–24886. <https://doi.org/10.1021/jp3088397>
19. A facile and clean synthesis of pure bismuth sulfide iodide crystals / X. Su [et al.] // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 51, № 12. – P. 1864–1868. <https://doi.org/10.1134/s0036023606120047>
20. Peter, L. M. The photoelectrochemical properties of anodic Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films / L. M. Peter // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1979. – Vol. 98, № 1. – P. 49–58. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(79\)87019-7](https://doi.org/10.1016/0368-1874(79)87019-7)
21. Гуревич, Ю. Я. Фотоэлектродимия полупроводников / Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков. – М.: Наука, 1983. – 312 с.
22. Effects of dissolved Cd<sup>2+</sup> and S<sup>2-</sup> ions on the flatband potential of CdS electrode in aqueous solution / H. Minoura [et al.] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1977. – Vol. 16. – P. 865–866. <https://doi.org/10.1143/jjap.16.865>
23. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO<sub>2</sub> / L. M. Peter [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 8378–8381. <https://doi.org/10.1021/jp0303341>

## References

1. Martinez L., Bernechea M., De Arquer F. P. G., Konstantatos G. Near IR-sensitive, non-toxic, polymer/nanocrystal solar cells employing Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as the electron acceptor. *Advanced Energy Materials*, 2011, vol. 1, no. 6, pp. 1029–1035. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100441>
2. Sankapal B. R., Lokhande C. D. Photoelectrochemical characterization of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films deposited by SILAR technique. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, vol. 73, no. 2–3, pp. 151–155. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(01\)00362-5](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(01)00362-5)
3. Dou Y., Wu F., Fang L., Liu G., Mao C., Wan K., Zhou M. Enhanced performance of dye-sensitized solar cell using Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanotube/ZnO nanoparticle composite photoanode by the synergistic effect of photovoltaic and thermoelectric conversion. *Journal of Power Sources*, 2016, vol. 307, pp. 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.113>
4. Kazyrevich M. E., Malashchonak M. V., Mazanik A. V., Streltsov E. A., Kulak A. I., Bhattacharya C. Photocurrent switching effect on platelet-like BiOI electrodes: Influence of redox system, light wavelength and thermal treatment. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 190, pp. 612–619. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.229>
5. Zhao K., Zhang X., Zhang L. The first BiOI-based solar cells. *Electrochemistry Communications*, 2009, vol. 11, no. 3, pp. 612–615. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.12.041>
6. Wang K., Jia F., Zheng Z., Zhang L. Crossed BiOI flake array solar cells. *Electrochemistry Communications*, 2010, vol. 12, no. 12, pp. 1764–1767. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.10.017>
7. Luz A., Conradt J., Wolff M., Kalt H., Feldmann C. P-DSSCs with BiOCl and BiOBr semiconductor and polybromide electrolyte. *Solid State Sciences*, 2013, vol. 19, pp. 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.02.021>
8. Meng S., Zhang X., Zhang G., Wang Y., Zhang H., Huang F. Synthesis, crystal structure, and photoelectric properties of a new layered bismuth oxysulfide. *Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 54, no. 12, pp. 5768–5773. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00436>
9. Pacquette A. L., Hagiwara H., Ishihara T., Gewirth A. A. Fabrication of an oxysulfide of bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S and its photocatalytic activity in a Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, vol. 277, pp. 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.12.007>

10. Bondarenko E. A., Streltsov E. A., Malashchonak M. V., Mazanik A. V., Kulak A. I., Skorb E. V. Giant incident photon-to-current conversion with photoconductivity gain on nanostructured bismuth oxysulfide photoelectrodes under visible-light illumination. *Advanced Materials*, 2017, vol. 29, no. 40. <https://doi.org/10.1002/adma.201702387>
11. Malashchonak M. V., Streltsov E. A., Kuliomin D. A., Kulak A. I., Mazanik A. V. Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, vol. 201, pp. 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.053>
12. Park Y., McDonald K. J., Choi K. S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, no. 6, pp. 2321–2337. <https://doi.org/10.1039/c2cs35260e>
13. Berglund S. P., Abdi F. F., Bogdanoff P., Chemseddine A., Friedrich D., van de Krol R. Comprehensive evaluation of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  as a photocathode material for photoelectrochemical water splitting. *Chemistry of Materials*, 2016, vol. 28, no. 12, pp. 4231–4242. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00830>
14. Xie L., Ma J., Xu G. Preparation of a novel  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  flake-like nanophotocatalyst by molten salt method and evaluation for photocatalytic decomposition of rhodamine B. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, vol. 110, no. 2–3, pp. 197–200. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.035>
15. Nogueira A. E., Longo E., Leite E. R., Camargo E. R. Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxo method (OPM). *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 415, pp. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.010>
16. Slikkerveer A., de Wolff F. A. Pharmacokinetics and toxicity of bismuth compounds. *Medical Toxicology and Adverse Drug Experience*, 1989, vol. 4, no. 5, pp. 303–323. <https://doi.org/10.1007/bf03259915>
17. Hahn N. T., Self J. L., Mullins C. B. BiSI micro-rod thin films: efficient solar absorber electrodes? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, vol. 3, no. 11, pp. 1571–1576. <https://doi.org/10.1021/jz300515p>
18. Hahn N. T., Rettie A. J. E., Beal S. K., Fullon R. R., Mullins C. B. n-BiSI thin films: selenium doping and solar cell behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, no. 47, pp. 24878–24886. <https://doi.org/10.1021/jp3088397>
19. Su X., Zhang G., Liu T., Liu Y., Qin J., Chen C. A facile and clean synthesis of pure bismuth sulfide iodide crystals. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 51, no. 12, pp. 1864–1868. <https://doi.org/10.1134/s0036023606120047>
20. Peter L. M. The photoelectrochemical properties of anodic  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1979, vol. 98, no. 1, pp. 49–58. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(79\)87019-7](https://doi.org/10.1016/0368-1874(79)87019-7)
21. Gurevich Yu. Ya., Pleskov Yu. V. *Photoelectrochemistry of semiconductors*. Moscow, Nauka Publ., 1983. 312 p. (in Russian).
22. Minoura H., Watanabe T., Oki T., Tsuiki M. Effects of dissolved  $\text{Cd}^{2+}$  and  $2^-$  ions on the flatband potential of CdS electrode in aqueous solution. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1977, vol. 16, pp. 865–866. <https://doi.org/10.1143/jjap.16.865>
23. Peter L. M., Wijayantha K. G. U., Riley D. J., Waggett J. P. Band-edge tuning in self-assembled layers of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ . *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, pp. 8378–8381. <https://doi.org/10.1021/jp0303341>

### Информация об авторах

*Козыревич Максим Евгеньевич* – ассистент кафедры электрохимии, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mkozyrevich@gmail.com

*Ивашенко Дмитрий Владимирович* – магистрант химического факультета, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivashenkodm@gmail.com

*Бондаренко Евгений Андреевич* – мл. науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bondarenea@mail.ru

*Стрельцов Евгений Анатольевич* – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой электрохимии, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: streltea@bsu.by

*Кулак Анатолий Иосифович* – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, директор, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

### Information about the authors

*Maksim E. Kazyrevich* – Assistant of the Electrochemistry Department, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mkozyrevich@gmail.com

*Dmitry YI. Ivashenka* – Master Student of the Faculty Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivashenkodm@gmail.com

*Evgeny A. Bondarenko* – Junior Researcher, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bondarenea@mail.ru

*Eugene A. Streltsov* – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Electrochemistry Department, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: streltea@bsu.by

*Anatoly I. Kulak* – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Institute, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by