
ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

По материалам конференции „Оптика кристаллов и наноструктур-2018“, 21—23 мая 2018 г., Хабаровск

УДК 621.315.592.3
DOI: 10.17586/0021-3454-2019-62-3-242-250

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИИ $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

О. И. КАМИНСКИЙ, К. С. МАКАРЕВИЧ, А. В. ЗАЙЦЕВ, С. А. ПЯЧИН,
Е. А. КИРИЧЕНКО, И. А. АСТАПОВ

*Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН,
680042, Хабаровск, Россия
E-mail: alex-im@mail.ru*

Представлены результаты изучения свойств фотокаталитически активной композиции $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, где $y=1,2\dots 1,7$, полученной пиролизным синтезом из органических прекурсорных комплексов стронция и висмута с сорбитом. Установлено, что синтезированные порошковые материалы поглощают свет видимого диапазона вплоть до 500 нм за счет наличия узкозонного полупроводника SrBi_4O_7 . Присутствие широкозонного полупроводника $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ обеспечивает эффективное разделение электронно-дырочных пар. Спектры диффузного отражения композиций имеют отличия от аналогичных спектров механической смеси данных полупроводниковых фаз того же состава, что позволяет предполагать гетероструктурное строение полупроводниковой системы. Каталитические частицы, синтезированные при температуре 500 °С и содержащие 73 мас. % $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z}$ и 27 мас. % $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, обладают наибольшей активностью при фоторазложении метилена синего. Показана возможность управления оптическими свойствами и фотокаталитической активностью композиции за счет совместного формирования фазы висмутата стронция и фазы оксикарбоната висмута.

Ключевые слова: фотокатализ, полупроводники, спектроскопия диффузного отражения, висмутовые материалы, метиленовый синий

Введение. Метод фотокаталитической очистки имеет широкое применение — от финальной стадии подготовки питьевой воды на станциях водозабора до очистки сточных вод нефтеперерабатывающей, лакокрасочной и текстильной промышленности [1, 2]. В основе этого метода лежит явление фотолиза воды на поверхности полупроводника под действием света. В результате продуцируются такие сильные окислительные агенты, как атомарный ки-

слород, свободные гидроксид-радикалы, перекись водорода и другие вещества, способные обеспечить глубокое окисление органических соединений.

Поиск новых каталитически активных систем, способных к фотолизу воды под действием солнечного света, ведется в направлении создания композиций на основе узкозонных полупроводников, обладающих областью поглощения в видимом диапазоне спектра [3]. Однако фотокатализаторы такого состава имеют существенный недостаток, связанный с токсичностью входящих в них тяжелых металлов (например Cd, Pb и др.) [4–6], что делает невозможным использование подобных веществ для очистки воды. Известно, что висмут составляет исключение по уровню токсикологической опасности среди тяжелых металлов. Токсичность висмута настолько мала, что его соединения широко применяются, например, в фармакологии в качестве антацидных средств [7, 8].

Среди соединений висмута высокую каталитическую активность, сопоставимую с анатазом, демонстрирует карбонат $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Однако область его собственного поглощения лежит в УФ-диапазоне спектра. Для сенсibilизации $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ к видимому свету его легируют азотом [9, 10]. Другие соединения висмута, например узкозонный полупроводник $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$, не требуют применения добавок, поскольку характеризуются собственным поглощением в видимом диапазоне спектра [11, 12]. Одним из способов увеличения реакционной способности узкозонных полупроводников является создание гетероструктурных композитов с широкозонными полупроводниками. Так, разработанный ранее пиролитический метод синтеза на основе комплексов висмута с сорбитом [13] позволяет одновременно получать композицию из двух полупроводников. В качестве широкозонного полупроводника в составе композиции был использован $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, а поглощение видимого света достигалось за счет введения узкозонного полупроводника SrBi_4O_7 , состав которого соответствует центральному положению на диаграмме $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ в области твердых растворов [14].

Цель данного исследования — создание и изучение свойств композиции $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ различного состава в зависимости от условий синтеза, а также выявление фазового состава катализатора, обеспечивающего наибольшую фотокаталитическую активность композиции при разложении органического красителя.

Материалы и методы исследований. SrBi_4O_7 и композиции на его основе получены модифицированным методом пиролитического синтеза, предложенного ранее для получения $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ [13]. Образцы композиций синтезированы путем изотермической выдержки предварительно пиролизованной смеси в муфельной печи при температурах 300, 400, 500, 600 и 700 °C в течение 24 ч. Полученные композиции $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ обозначены как SBC-X, где X — температура синтеза.

Содержание оксикарбоната висмута в образцах композиций определялось методом химического анализа. Удельная площадь поверхности частиц измерялась по методу Брунауэра — Эмметта — Теллера (БЭТ) с использованием прибора Sorbi. Фазовый состав образцов исследован с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 при напряжении 40 кВ и токе трубки 40 мА, катод — Cu K α ($\lambda = 0,15$ нм). Спектры диффузного отражения в УФ- и видимом диапазонах получены с использованием спектрофотометрического комплекса на базе монохроматора МДР-41, оснащенного интегрирующей сферой.

Фотокаталитическая активность катализаторов была изучена по скорости разложения водного раствора красителя метиленового синего (МС) до бесцветных продуктов. Для этого использована автоматизированная фотометрическая установка [15]. Источник излучения — газоразрядная лампа Aqua Arc (Sylvania-Osram) мощностью 250 Вт, имеющая сплошной спектр в диапазоне 380–850 нм со спектральным распределением интенсивности излучения, близким к солнечному свету. Для выделения УФ-диапазона использован фильтр ($\lambda > 380$ нм). Оптическая плотность раствора измерялась с интервалом фотокаталитической реакции в 1 мин.

Результаты исследований. Синтезированные композиции представляют собой частицы диаметром несколько нанометров (рис. 1); они собираются в агломераты диаметром 1,5—3,5 мкм.

При этом по данным рентгенофлуоресцентного анализа образуется продукт, фазовый состав которого не изменяется вплоть до 300 °С, поэтому далее приведены только результаты исследования образцов, полученных в температурном интервале 300—700 °С. Дифрактограммы образцов, полученных при различных температурах синтеза, представлены на рис. 2.

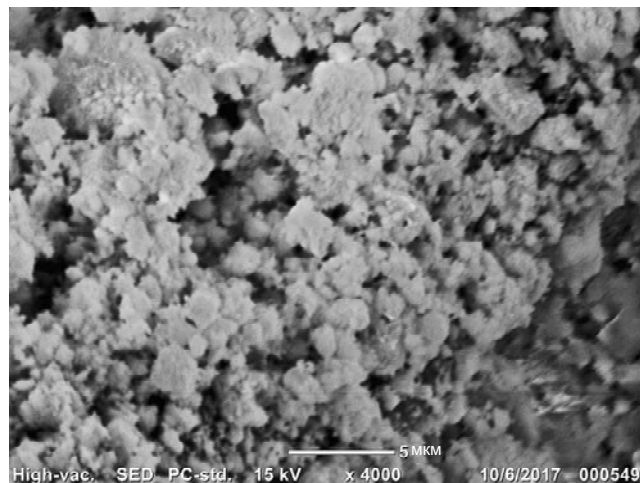


Рис. 1

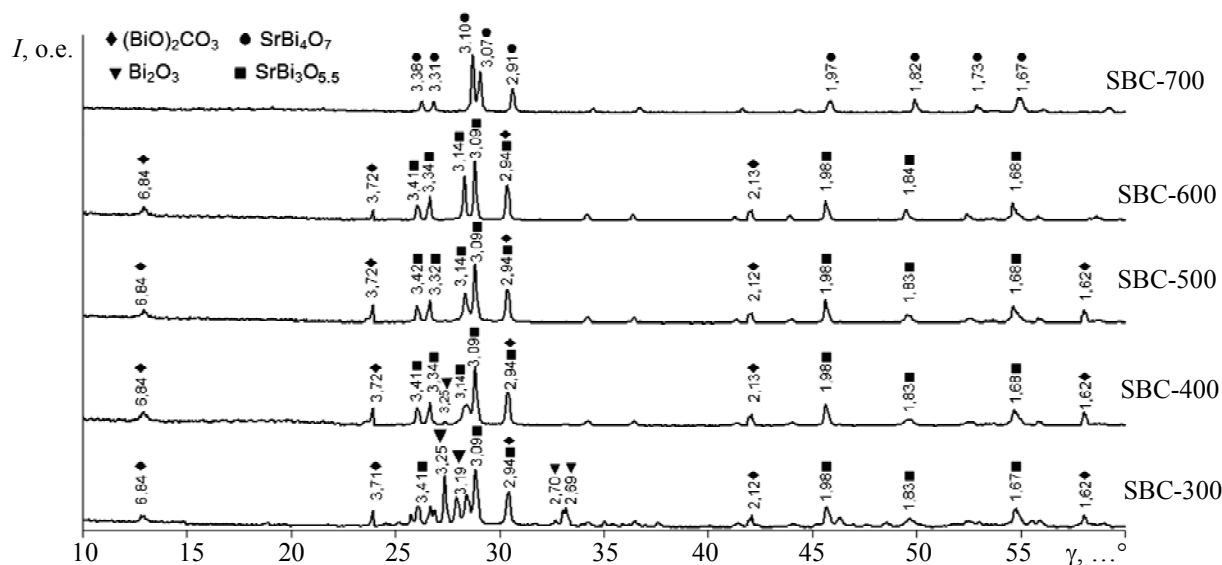


Рис. 2

Изучение процесса фазообразования, происходящего в исследуемой системе при нагревании, показало, что при 300—400 °С композиция состоит из трех фаз: α - Bi_2O_3 , $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и твердого раствора на основе $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z}$, где $y=1,7$; при 500—600 °С имеем двухфазный состав: $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, $\text{SrBi}_3\text{O}_{5.5}$, $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z}$, где $y=1,2$; при 700 °С состав становится однофазным: SrBi_4O_7 .

Титриметрический анализ показал, что концентрация карбонатов в образцах, полученных при 300—400 °С, примерно одинакова и равна 29—32 мас. %. Содержание $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в образце SBC-500 несколько меньше — 27 мас. %, а в композиции SBC-600 — 18 мас. %.

По данным БЭТ-метода наибольшей удельной площадью поверхности ($3,5 \text{ м}^2/\text{г}$) обладает композиция SBC-400 (см. таблицу). При дальнейшем нагревании происходит разрушение карбонатной фазы и укрупнение частиц. Таким образом, присутствие карбонатной фазы способствует формированию более развитой поверхности у двухфазных композиций.

Образец	Удельная площадь поверхности S , м ² /г	Константа скорости $k \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹	Удельная константа скорости $k_s \cdot 10^{-4}$, г·мин ⁻¹ ·м ⁻²
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	2,1	4	1,90
SBC-300	3,2	9	2,81
SBC-400	3,5	1,3	3,71
SBC-500	3,2	1,5	4,69
SBC-600	3,0	1,3	4,33
SrBi_4O_7	2,4	8	3,33

На основе спектров диффузного отражения для каждой синтезированной композиции, а также для SrBi_4O_7 и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ была рассчитана функция Кубелки — Мунка:

$$F(R) = 0,5(1 - R)^2/R - 1,$$

где R — коэффициент отражения.

Значения ширины запрещенной зоны определены по точке пересечения линейного участка графика функции $(F(R)h\nu)^{1/2} = G$ с осью абсцисс — энергией фотона $E = h\nu$ (рис. 3, а). Согласно оценкам, ширина запрещенной зоны SrBi_4O_7 и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ составила 2,50 и 3,38 эВ соответственно. Для композиций SBC-500 и SBC-600 анализ зависимостей $(F(R)h\nu)^{1/2}$ показал, что в них можно выделить два линейных участка I и II (рис. 3, б), представляющих собой суперпозицию графиков двух полупроводников, входящих в состав композиции: участок I соответствует оксикарбонату висмута, участок II — висмутату стронция. Сравнивая аналогичные кривые для механической смеси 73% SrBi_4O_7 + 27% $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, можно заметить, что между ними существует различие.

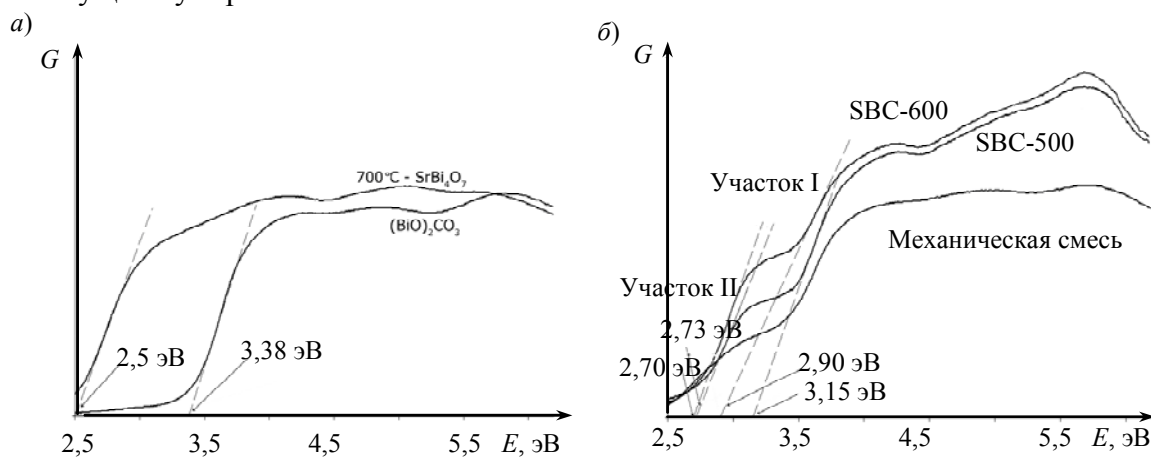


Рис. 3

Изучение фотокаталитической активности проводилось с использованием метилена синего в качестве модельного загрязнителя. Значение концентрации МС вычислялось с помощью калибровочного уравнения, полученного предварительно по результатам измерений оптической плотности раствора в интервале концентраций МС от 0,15 до 1,5 мг/л. Кинетические зависимости изменения концентрации МС при облучении светом видимого диапазона при наличии и отсутствии катализаторов — синтезированных композиций, а также SrBi_4O_7 и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ — показаны на рис. 4. Из всех исследованных образцов наименьшей каталитической активностью обладают однофазные образцы SrBi_4O_7 и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, причем активность висмутата стронция несколько выше, чем оксида висмута, что связано с более широкой областью поглощения первого. Каталитическая активность двухфазных композиций во всех случаях оказывалась выше. При этом наибольшая активность образца SBC-500 связана с тем, что при 500 °С сформировалось достаточное количество висмутата стронция, благодаря чему композиция оказывается сенсibilизирована к видимому свету. С другой стороны, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ сохраняется в достаточном количестве (27 %) для эффективной работы катализатора; при уменьшении его содержания до 18 % эффективность катализатора SBC-600 снижается.

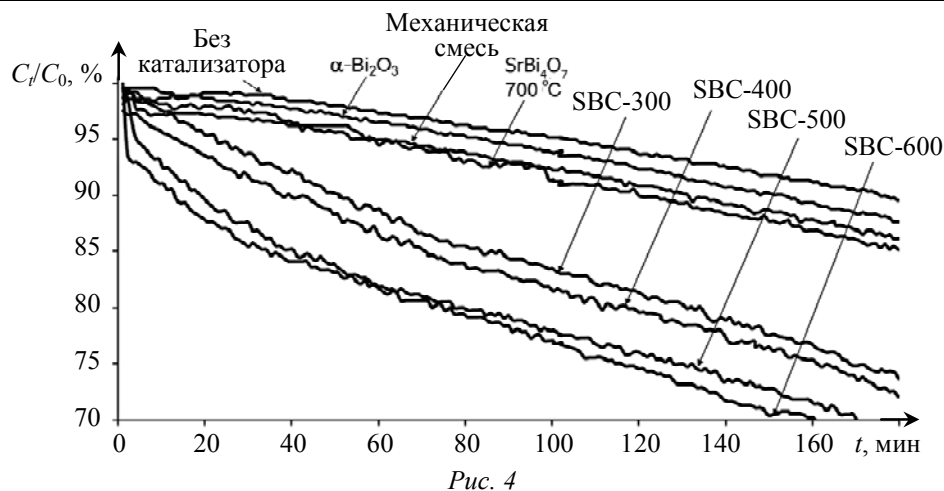


Рис. 4

Константа скорости реакции k была определена посредством нахождения параметров уравнений линейной регрессии для зависимостей $\ln(C/C_0) = f(t)$. Полученные значения k представлены в таблице. Учитывая, что исследуемые образцы имеют различную удельную площадь поверхности, для корректного сравнения каталитической активности была рассчитана константа скорости k_s , нормированная к удельной площади (см. таблицу). По мере увеличения температуры синтеза образцов их каталитическая активность растет и становится наибольшей для композиции SBC-500. Дальнейшее повышение температуры сначала приводит к снижению константы k_s для образца SBC-600; затем следует значительное падение k_s при температуре 700 °С, когда композиция становится однофазной.

Обсуждение результатов. Полученные результаты могут быть объяснены сокаталитическим эффектом различных фаз в композиции $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Формирование такой структуры возможно за счет эпитаксиального роста в процессе совместного синтеза полупроводников, составляющих композицию. На возможность эпитаксиального роста также указывают сходные рентгеноструктурные параметры полученного висмутата стронция и оксикарбоната висмута. Каталитическая активность смеси SrBi_4O_7 и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ имеет промежуточное значение относительно активности входящих в ее состав фаз и уступает активности любой из полученных композиций, включая SBC-500. Следовательно, совместное фазообразование в процессе синтеза повышает эффективность фотокаталитической композиции.

Потенциальные энергии границ валентной зоны (VB) и зоны проводимости (CB) соединений SrBi_4O_7 и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ рассчитаны с использованием следующих уравнений:

$$E_{\text{VB}} = \chi - E^e + 0,5E_g;$$

$$E_{\text{CB}} = \chi - E^e - 0,5E_g,$$

где χ — абсолютная электроотрицательность полупроводника, рассчитанная как среднее геометрическое абсолютной электроотрицательности образующих его атомов (значения χ для SrBi_4O_7 и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ составляют 5,76 и 6,54 эВ соответственно); E^e — абсолютный потенциал стандартного водородного электрода (4,5 эВ); E_g — энергия запрещенной зоны полупроводника, экспериментально полученная исходя из анализа спектров диффузного отражения.

Согласно расчетам, для SrBi_4O_7 $E_{\text{VB}} = 2,51$ эВ и $E_{\text{CB}} = 0,01$ эВ, а для $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ — 3,73 и 0,35 эВ соответственно. Зонную структуру полученных образцов можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 5.

Облучение видимым светом приводит к генерации электронно-дырочных пар только в узкозонном полупроводнике SrBi_4O_7 , поскольку $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ не обладает способностью использовать энергию видимой части спектра (см. рис. 5). Энергии E_{CB} и E_{VB} для SrBi_4O_7 выше, чем для $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, соответственно переход фотогенерированных электронов из зоны проводимости SrBi_4O_7 в зону проводимости $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ энергетически выгоден. В результате электроны накапливаются в зоне проводимости широкозонного полупроводника, тогда как дырки

остаются в валентной зоне SrBi_4O_7 , что приводит к пространственному разделению носителей заряда. Таким образом, время жизни носителей заряда значительно возрастает, что способствует более эффективному течению фотолиза воды.

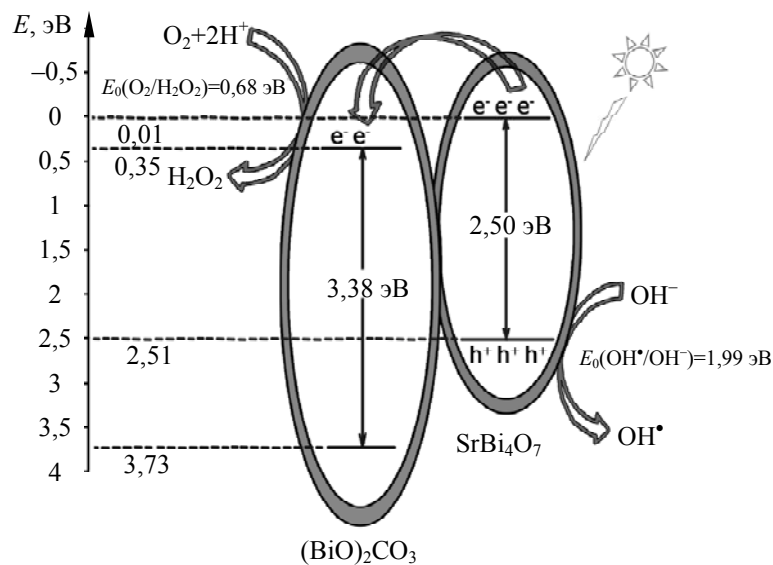
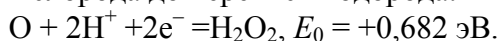
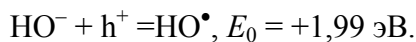


Рис. 5

Значение E_{CB} обоих полупроводников ниже, чем потенциал $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, что обеспечивает восстановление растворенного кислорода до перекиси водорода:



В дальнейшем перекись способна рекомбинировать до гидроксид-радикалов, которые являются активными агентами деструкции органических соединений. Кроме того, образование гидроксид-радикалов также происходит на узкозонном полупроводнике, поскольку значение E_{VB} для SrBi_4O_7 (+2,51 эВ) больше, чем потенциал окисления гидроксид-ионов на фотодырке:



Фотодырки в валентной зоне SrBi_4O_7 , в свою очередь, могут непосредственно окислять МС при сорбции молекул красителя на поверхности полупроводника.

Заключение. По результатам представленного исследования можно сделать следующие выводы.

Использование метода окислительного пиролиза комплексов соответствующих металлов с сорбитом позволяет получить композицию $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, где $y=1,2\dots 1,7$. Фотокаталитическая активность такой композиции под действием света видимого диапазона выше, чем механической смеси того же состава, а также фаз $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и SrBi_4O_7 . Наибольшей каталитической активностью обладают композиции, полученные при 500—600 °С и содержащие 73—82 мас. % $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z}$ и 18—27 мас. % $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

Исследование оптических свойств показало, что спектры композиций не являются простой суперпозицией образующих их полупроводниковых фаз и отличаются от спектров механической смеси того же состава. Отличительная их особенность — характерная область поглощения в диапазоне 200—270 нм, отсутствующая как в спектрах отдельных фаз, составляющих композицию, так и в спектре механической смеси, идентичной составу композиции.

Особенности спектров диффузного отражения полученной композиции $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, а также синергетический эффект формирующих ее фаз, отмеченный при катализе, позволяют предполагать гетероструктурный характер строения композиций.

Формирование такой структуры возможно за счет эпитаксиального роста при одновременном фазообразовании полупроводников в процессе синтеза.

Механизм фотокаталитической активности полупроводниковых фаз, образующих композицию $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}\text{y}(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, объяснен на основе анализа зонной структуры.

Результаты исследования показывают перспективы создания экологически безопасных и эффективных фотокатализаторов на основе висмутовых соединений, чувствительных к облучению видимым светом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank S. N., Bard A. J. Semiconductor electrodes. Photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystalline titanium dioxide electrodes // J. Amer. Chem. Soc. 1977. N 99. P. 4667—4675.
2. Mekprasart W., Pecharapa W. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO_2 and its photo-catalytic activity enhancement under visible light // Proc. of the Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symp. 2011. Vol. 9. P. 509—514.
3. Robab Ahmadvani, Aziz Habibi-Yangjeh. Facile ultrasonic-assisted preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ nanocomposites as magnetically recoverable visible-light-driven photocatalysts with considerable activity // J. of the Iranian Chem. Soc. 2017. Vol. 14, iss. 4. P. 863—872.
4. Zhu H., Yang B., Xu J. et al. Construction of Z-scheme type CdS-Au-TiO_2 hollow nanorod arrays with enhanced photo-catalytic activity // Applied Catalysis B. 2009. Vol. 90, N 3—4. P. 463—469.
5. Quan Gu, Huaqiang Zhuang, Jinlin Long, Xiaohan An, Huan Lin, Huaxiang Lin, Xuxu Wang. Enhanced hydrogen production over C-Doped CdO photocatalyst in NaS/NaSO solution under visible light irradiation // Intern. Journal of Photoenergy. 2017. Vol. 2012.
6. Shaoqin Peng, Ran An, Zhisheng Wu, Yuexiang Li. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over Cd x Zn^{1-x} S solid solution by ruthenium doping // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2012. Vol. 107, iss. 1. P. 105—113.
7. Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
8. Slikkerveer A., de Wolff F. Toxicity of bismuth and its compounds // Toxicol. Met. 1996. N. 2. P. 439—454.
9. Chongjun Wang, Zaiwang Zhao, Bin Luo, Min Fu, Fa Dong. Tuning the morphological structure and photocatalytic activity of nitrogen-doped $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ by the hydrothermal temperature, corporation // J. of Nanomaterials. 2014. Vol. 2014.
10. Xing'an Dong, Wendong Zhang, Wen Cui, Yanjuan Sun, Hongwei Huang, Zhongbiao Wu, Fan Dong. Pt Quantum dots deposited on N-doped $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$: Enhanced visible light photocatalytic NO removal and reaction pathway // Catalysis Science & Technology. 2017. Iss. 6.
11. Wang Y. J., He Y. M., Li T. T., Cai J., Luo M. F., Zhao L. H. Photocatalytic degradation of methylene blue on $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composites under visible-light // J. Chem. Eng. 2012. N 189—190. P. 473—481.
12. Kanlaya Pingmuang, Natda Wetchakun, Wiyong Kangwansupamonkon, Kontad Ounnunkad, Burapat Inceesungvorn, Sukon Phanichphant. Photocatalytic mineralization of organic acids over visible-light-driven Au/BiVO_4 photocatalyst // Intern. Journal of Photoenergy. 2013. Vol. 2013.
13. Пат. 2595343 РФ. Способ получения фотокатализатора на основе висмутата щелочноземельного металла и способ очистки воды от органических загрязнителей фотокатализатором / А. В. Штарева, Д. С. Штарева, К. С. Макаревич, М. В. Перегиняк.
14. Roth R. S., Rawn C. J., Burton B. P., Beech F. Phase equilibria and crystal chemistry in portions of the system $\text{SrO-CaO-Bi}_{203}\text{-CuO}$. Part II—the system $\text{SrO-Bi}_{203}\text{-CuO}$ // J. Research National Inst. of Standards and Technology. 1990. N 95. P. 291.
15. Зайцев А. В., Каминский О. И., Макаревич К. С., Пячин С. А., Автоматизированный комплекс для исследования сорбционной и фотокаталитической активности с объединенной реакционной и измерительной частью // Сб. науч. сообщений (ДВГУПС). 2017. № 22. С. 57—63.

Сведения об авторах

- Олег Игоревич Каминский** — Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, лаборатория функциональных материалов и покрытий; мл. научный сотрудник; E-mail: kamin_div0@mail.ru
- Константин Сергеевич Макаревич** — канд. техн. наук; Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, лаборатория функциональных материалов и покрытий; ст. научный сотрудник; E-mail: makarevich7@mail.ru
- Алексей Владимирович Зайцев** — канд. техн. наук; Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, лаборатория композиционных материалов; научный сотрудник; E-mail: alex-im@mail.ru
- Сергей Анатольевич Пячин** — д-р физ.-мат. наук, доцент; Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, лаборатория функциональных материалов и покрытий; зам. директора по научной работе; E-mail: pyachin@mail.ru
- Евгений Александрович Кириченко** — канд. хим. наук; Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, лаборатория функциональных материалов и покрытий; научный сотрудник; E-mail: himicc@mail.ru
- Иван Александрович Астапов** — канд. физ.-мат. наук; Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, лаборатория композиционных материалов; ст. научный сотрудник; E-mail: immaterial_khv@mail.ru

Поступила в редакцию
15.01.19 г.

Ссылка для цитирования: Каминский О. И., Макаревич К. С., Зайцев А. В., Пячин С. А., Кириченко Е. А., Астапов И. А. Каталитическая активность композиции $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при разложении красителя метиленового синего // Изв. вузов. Приборостроение. 2019. Т. 62, № 3. С. 242—250.

**CATALYTIC ACTIVITY OF THE COMPOSITION $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$
IN DECOMPOSITION OF METHYLENE BLUE DYE**

**O. I. Kaminsky, K. S. Makarevich, A. V. Zaitsev, S. A. Pyachin, E. A. Kirichenko,
I. A. Astapov**

*Institute of Materials Science of Khabarovsk Scientific Center of Far Eastern Branch of the RAS,
680042, Khabarovsk, Russia
E-mail: alex-im@mail.ru*

Results of studying the properties of the photo-catalytically active compositions $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, where $y=1,2,\dots,1,7$, obtained by pyrolytic synthesis from organic precursor complexes of strontium and bismuth with sorbitol, are presented. The synthesized powder materials are shown to absorb light of the visible range up to 500 nm due to the presence of the narrow-band semiconductor SrBi_4O_7 . The presence of the wide-band gap semiconductor $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ provides effective separation of electron-hole pairs. The diffuse reflection spectra of the compositions differ from similar spectra of the mechanical mixture of these semiconductor phases of the same composition, which suggests the presence of a heterostructure in the semiconductor system. The catalytic particles synthesized at a temperature of 500 °C and containing 73 wt. % of $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z}$ and 27 wt. % of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, have the greatest activity in methylene blue photo-decomposition. The possibility of controlling the optical properties and photocatalytic activity of the composition due to the joint formation of the phase of strontium bismuthate and the phase of bismuth oxycarbonate is demonstrated.

Keywords: photocatalysis, semiconductors, diffuse reflection spectroscopy, bismuth materials, methylene blue

REFERENCES

1. Frank S.N. & Bard A.J. *J. Am. Chem.*, 1977, no. 99, pp. 4667–4675.
2. Mekprasart W., Pecharapa W. *Proceedings of the Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium*, 2011, vol. 9, pp. 509–514.
3. Ahmadkhani R., Habibi-Yangjeh A. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2017, no. 4(14), pp. 863–872.
4. Zhu H., Yang B., Xu J. et al. *Applied Catalysis B*, 2009, no. 3–4(90), pp. 463–469.
5. Quan Gu, Huaqiang Zhuang, Jinlin Long, Xiaohan An, Huan Lin, Huaxiang Lin, and Xuxu Wang. *International Journal of Photoenergy*, 2012, vol. 2012, Article ID 857345.
6. Shaoqin Peng, Ran An, Zhisheng Wu, Yuexiang Li. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2012, no. 1(107), pp. 105–113.

7. Yukhin Yu.M., Mikhaylov Yu.I. *Khimiya vismutovykh soyedineniy i materialov* (Chemistry of Bismuth Compounds and Materials), Novosibirsk, 2001, 360 p. (in Russ.)
8. Slikkerveer A., de Wolff F. *Toxicol. Met.*, 1996, no. 2, pp. 439–454.
9. Chongjun Wang, Zaiwang Zhao, Bin Luo, Min Fu, Fa Dong. *Journal of Nanomaterials*, 2014, Vol. 2014.
10. Xing'an Dong, Wendong Zhang, Wen Cui, a Yanjuan Sun, Hongwei Huang, Zhongbiao Wu, Fan Dong. *Catalysis Science & Technology*, 2017, no. 6.
11. Wang Y.J., He Y.M., Li T.T., Cai J., Luo M.F., Zhao L.H. *Chem. Eng. J.*, 2012, no. 189–190, pp. 473–481.
12. Kanlaya Pingmuang, Natda Wetchakun, Wiyong Kangwansupamonkon, Kontad Ounnunkad, Burapat Inceesungvorn, Sukon Phanichphant. *International Journal of Photoenergy*, 2013, vol. 2013, Article ID 943256, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/943256>.
13. Patent RU 2595343, *Sposob polucheniya fotokatalizatora na osnove vismutata shchelochnozemel'nogo metalla i sposob ochistki vody ot organicheskikh zagryazniteley fotokatalizatorom* (Way of Receiving the Photocatalyst on the Basis of the Vismutat of Alkaline-earth Metal and a Way of Water Purification from Organic Pollutants the Photocatalyst), A.V. Shtareva, D.S. Shtarev, K.S. Makarevich, M.V. Pereginayak. (in Russ.)
14. Roth R.S., Rawn C.J., Burton B.P., Beech F. J. *Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 1990, no. 95(291).
15. Zaytsev A.V., Kaminskiy O.I., Makarevich K.S., Pyachin S.A. *Sbornik nauchnykh soobshcheniy DVGUPS* (Collection of Scientific Messages FESTU), 2017, no. 22, pp. 57–63. (in Russ.)

Data on authors

Oleg I. Kaminsky	—	Institute of Materials Science of Khabarovsk Scientific Center of Far Eastern Branch of the RAS, Laboratory of Functional Materials and Coatings; Junior Researcher; E-mail: kamin_div0@mail.ru
Konstantin S. Makarevich	—	PhD; Institute of Materials Science of Khabarovsk Scientific Center of Far Eastern Branch of the RAS, Laboratory of Functional Materials and Coatings; Senior Researcher; E-mail: makarevich7@mail.ru
Aleksey V. Zaitsev	—	PhD; Institute of Materials Science of Khabarovsk Scientific Center of Far Eastern Branch of the RAS, Laboratory of Composite Materials; Researcher; E-mail: alex-im@mail.ru
Sergey A. Pyachin	—	Dr. Sci., Associate Professor; Institute of Materials Science of Khabarovsk Scientific Center of Far Eastern Branch of the RAS, Laboratory of Functional Materials and Coatings; Deputy Director for Scientific Work; E-mail: pyachin@mail.ru
Evgeny A. Kirichenko	—	PhD; Institute of Materials Science of Khabarovsk Scientific Center of Far Eastern Branch of the RAS, Laboratory of Functional Materials and Coatings; Researcher; E-mail: himicc@mail.ru
Ivan A. Astapov	—	PhD; Institute of Materials Science of Khabarovsk Scientific Center of Far Eastern Branch of the RAS, Laboratory of Composite Materials; Senior Researcher; E-mail: immaterial_khv@mail.ru

For citation: Kaminsky O. I., Makarevich K. S., Zaitsev A. V., Pyachin S. A., Kirichenko E. A., Astapov I. A. Catalytic activity of the composition $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z} / \frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ in decomposition of methylene blue dye. *Journal of Instrument Engineering*. 2019. Vol. 62, N 3. P. 242–250 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2019-62-3-242-250