

ИЗМЕРЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВИСМУТАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА КЕРАМИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ В АВТОМАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

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

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

Приведены результаты автоматизированных измерений каталитической активности висмутовых покрытий в ходе реакции фоторазложения водного раствора модельного загрязнителя. Измерения проведены с помощью разработанной установки, в которой объединены фотореакционные и измерительные ячейки. Эффективность фотокаталитических покрытий — нанопорошков висмутата стронция, нанесенных на керамический носитель в один, четыре и семь слоев, оценивалась по скорости уменьшения концентрации органического красителя — метиленового синего — после продолжительного облучения видимым и ультрафиолетовым светом. Показано, что фотокаталитическая активность покрытий на основе висмутатов стронция зависит от кратности их нанесения на керамический носитель. Высокая дискретность кинетических измерений позволила выявить различные стадии фотокаталитического процесса: сорбцию в темноте, фотосорбцию, фотокатализ с постоянной скоростью, стадию замедления фотокаталитического разложения за счет снижения концентрации метиленового синего.

Ключевые слова: измерительная установка, фотокатализ, фотокаталитические покрытия, фотометрия, кинетика, степень превращения

Введение. Фотокаталитические процессы используются для систем самоочистки от вредных органических загрязнителей в растворах и газовой фазе [1, 2]. Исследования фотокаталитических процессов с применением водного раствора субстрата модельного органического загрязнителя и фотокатализаторов проводятся с использованием метода фотоколориметрии [3—5] или хроматографических измерений [6, 7]. Реализация этих методов подразумевает несколько этапов, таких как градуировка анализирующего прибора, отбор пробы раствора субстрата с катализатором, отделение катализатора от раствора субстрата центрифугированием, определение оптической плотности раствора субстрата, расчет концентрации загрязнителя в отобранной пробе. Одновременно требуется изучить саморазложение модельного загрязнителя, химическое и сорбционное его взаимодействие с частицами фотокатализатора в условиях отсутствия фотостимулирующего излучения. Кроме того, необходима проверка воспроизводимости результатов. Таким образом, исследование фотокаталитической активности одного образца связано с достаточно большими временными затратами. Чтобы избежать вышеописанных проблем, было предложено совместить реакционные и измерительные ячейки в рамках одного устройства и автоматизировать процесс измерения оптической плотности анализируемого раствора с загрязнителем. В настоящей статье представлены результаты исследования фотокаталитической активности висмутатных покрытий при использовании автоматизированной установки, в которой реализованы возможности фотооблучения реакционного раствора и измерения его оптической плотности.

В настоящее время особого внимания заслуживают каталитические материалы, способные ускорить разложение органических загрязнителей при действии видимого света, что исключает необходимость применения дорогостоящих в эксплуатации УФ-ламп. Эффективны-

ми сенсibilизаторами фотокаталитических систем к видимому свету являются добавки свинца, кадмия, цинка и других тяжелых металлов [8, 9]. Однако такие материалы могут стать источниками опасного загрязнения сточных вод вследствие постепенной деструкции фотокатализатора и перехода тяжелого металла в водную среду. Согласно известным публикациям, весьма перспективными являются фотокатализаторы на основе соединений висмута — тяжелого металла, безопасного для живых организмов [10, 11]. Краситель метиленовый синий (МС) хорошо зарекомендовал себя как модельный загрязнитель, чувствительный к гидроксильным радикалам и атомарному кислороду [9, 12, 13]. В процессе облучения МС окисляется до образования бесцветных продуктов, поэтому степень его разложения несложно определить фотометрическим методом.

Оборудование и методика измерений. Нанопорошки висмутата стронция, синтезированные пиролитическим методом из нитрата висмута и нитрата стронция в соотношении 1:4 с применением сорбита в роли органического прекурсора [14], использованы в качестве фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету. Эти порошки были нанесены путем однократного, четырехкратного и семикратного осаждения на керамические носители „Вюринг Forte“ производства фирмы „SERA“ (Германия), которые имеют форму полого цилиндра диаметром 16 мм и высотой 17 мм со стенкой толщиной 2 мм. Удельная площадь поверхности керамического носителя равна 0,12 м²/г. Для улучшения адгезии порошка к поверхности носителя образцы отжигали в муфельной печи при температуре 500 °С.

Фотокаталитическая активность покрытий была исследована с помощью разработанной установки [14], принципиальная схема которой приведена на рис. 1. Источником фотостимулирующего излучения 1 служила металлогалогеновая лампа SYLVANIA HSI-TD 150 W Aqua Arc UVS со спектральными характеристиками, наиболее приближенными к спектру солнечного света в ультрафиолетовой и видимой областях. Фотореакционные ячейки представляли собой химически инертные стаканы объемом 500 мл, в которые заливался водный раствор с исследуемым веществом 11 и эталонным 12 для сравнения. В установке предусмотрено облучение одновременно десяти стаканов. Оптическая плотность раствора определялась по изменению интенсивности излучения полупроводникового лазера 3 с длиной волны 650 нм. Интенсивность прошедшего через жидкость излучения измерялась фоторезистором 4 типа VT90N2, сигнал с которого подавался на аналого-цифровой преобразователь 5 и компьютер 10. В момент измерения световой поток металлогалогеновой лампы перекрывался светоизолирующим экраном (заслонкой) 2. Исследуемые жидкости перемешивались посредством вращения лопастей, которые приводились в движение магнитной мешалкой 7. Частота вращения лопастей 700 об/мин. Термостабилизация фотореакционных ячеек осуществлялась с помощью водного охлаждающего термостата 8 марки Julabo F-25. Работа всего комплекса контролировалась специальной программой посредством блока управления 9.

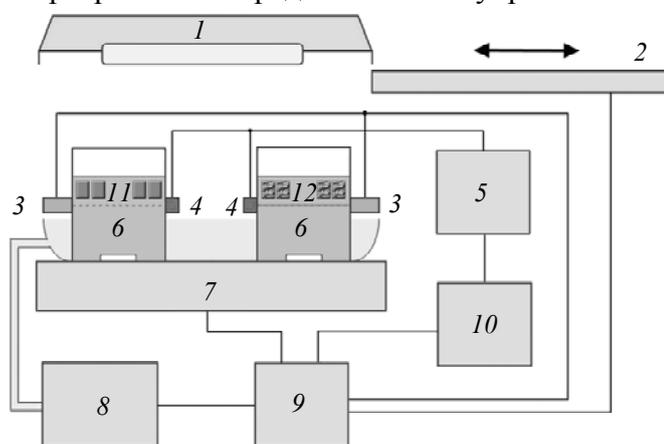


Рис. 1

Методика измерений заключалась в следующем. В реакционные химически инертные стаканы заливали дистиллированную воду объемом 450 мл. Затем последовательно вводили шесть доз МС известной концентрации и измеряли оптическую плотность раствора

$$D = \lg \frac{\Phi_1}{\Phi_2},$$

где Φ_1 — интенсивность лазерного излучения, прошедшего через фотореакционную ячейку заполненную дистиллированной водой; Φ_2 — интенсивность лазерного излучения, прошедшего через фотореакционную ячейку, заполненную дистиллированной водой и раствором МС.

На основе полученных данных строили градуировочную кривую в зависимости от концентрации МС для каждой фотореакционной ячейки. Затем в водный раствор МС на глубину 10 мм помещали четыре керамических носителя с фотокаталитическими покрытиями. На первом этапе длительностью 30 мин анализируемые образцы находились в темноте, при этом через каждые 5 мин проводилось измерение оптической плотности, что позволило оценить роль сорбции и химического взаимодействия фотокатализатора с субстратом в процесс разложения МС. На втором этапе заслонка (светоизолирующий экран) открывалась, происходило облучение фотореакционных ячеек. С интервалом в 5 мин заслонка закрывалась, и измерялась оптическая плотность растворов в течение 15 с. Во время анализа температура фотореакционной ячейки поддерживалась на уровне 25 °С.

Результаты измерений. Автоматизация измерения фотокаталитической активности висмутатных покрытий позволила получить подробные кинетические зависимости изменения оптической плотности (D) модельного загрязнителя от времени фотокаталитического процесса (рис. 2, а). Благодаря полученному массиву экспериментальных данных на графиках можно выделить отдельные стадии процесса: темновую сорбцию, фотосорбцию, стадию фотокатализа, протекающего с постоянной скоростью, стадию замедления скорости фотокатализа за счет снижения концентрации МС (рис. 2, б).

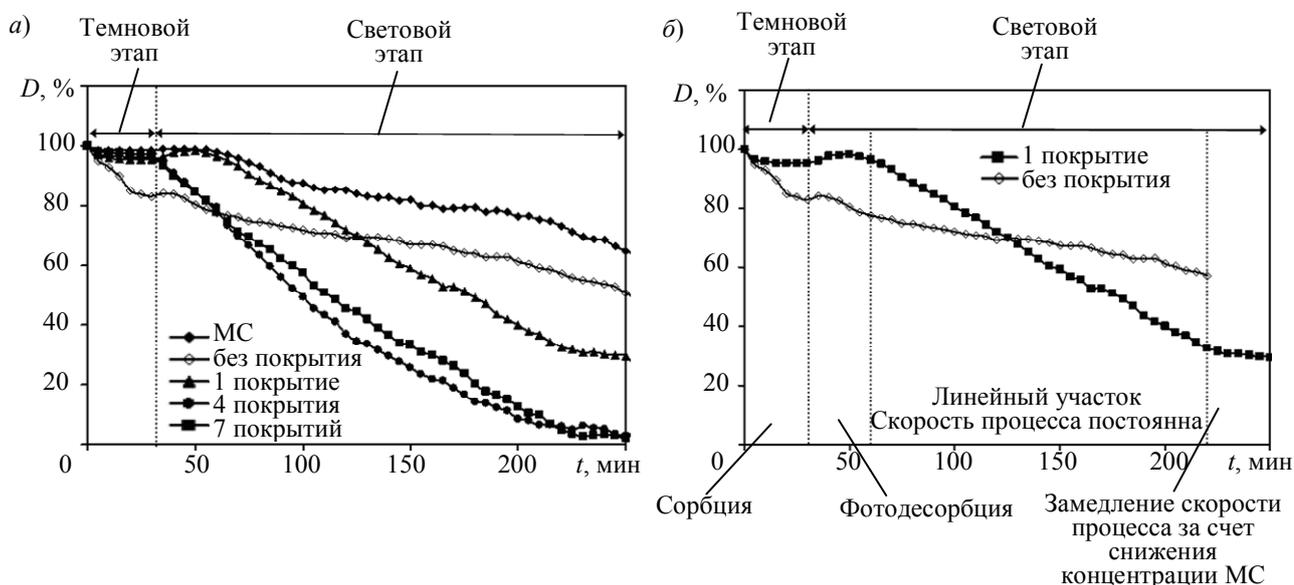


Рис. 2

Как видно, интенсивности отдельных стадий фотокаталитического процесса зависят от количества слоев покрытия, нанесенного на керамический носитель. Образец без покрытия обладает высокой сорбционной активностью в отсутствие фотоизлучения (см. рис. 2, б, стадия „сорбция“), что обусловлено развитой поверхностью носителя, еще не заполненной фотокатализатором. При облучении такого образца происходит десорбция МС в раствор, о чем свидетельствует рост оптической плотности. Вероятным механизмом фотодесорбционного

эффекта может быть изменение заряда поверхности. Как известно, неравновесное распределение электронов и дырок служит причиной возникновения фотосорбции или десорбции. При этом сорбционная способность твердого тела при облучении его светом снижается, если энергия комплекса, образующегося с участием кванта света, оказывается больше энергии комплекса, сформировавшегося на темновой стадии процесса. При воздействии кванта света на фотоактивный полупроводник происходит пространственное разделение зарядов с последующим их перераспределением по поверхности. В свою очередь, молекула метиленового синего в водной среде диссоциирует на отрицательно заряженный ион хлора и положительно заряженный ион согласно химической реакции и может участвовать в процессах, связанных с электростатическим притяжением-отталкиванием на поверхности фотоактивного образца, что подтверждается экспериментальными данными.

Для образца с однослойным покрытием характерна схожая последовательность стадий, однако наблюдается менее выраженная сорбционная способность в отсутствие облучения и более выраженная десорбция МС при облучении (см. рис. 2, б). Уменьшение сорбции связано с частичным заполнением пор носителя частицами фотокатализатора. Увеличение десорбции МС в начальный момент облучения объясняется тем, что комплекс, образованный из сорбционного центра и метиленового синего при участии кванта света, является энергетически менее выгодным. Это свидетельствует о том, что физико-химические характеристики поверхности носителя изменились после нанесения однослойного покрытия. Образцы с 4- и 7-слойным покрытием обладают слабой сорбционной способностью из-за полного покрытия носителя частицами фотокатализатора, а также наилучшей фотокаталитической активностью (см. рис. 2, а). Проведенные исследования показали, что все образцы с нанесенными на них порошками висмутата стронция проявляют фотокаталитическую активность при облучении УФ-видимым светом. Фотокаталитическая активность покрытий заметно возрастает с увеличением количества слоев от 1 до 4, однако большее число слоев фотокатализатора не улучшает их эффективность в процессе разложения МС.

Заключение. Проведены автоматизированные измерения фотокаталитической активности висмутатных покрытий, нанесенных на керамический носитель при воздействии УФ-видимым светом. Предложенная методика исследования фотокаталитических покрытий позволяет получить кинетические зависимости степени разложения модельного загрязнителя с минимальными инструментальными погрешностями и трудозатратами; варьировать временную дискретность между экспериментальными точками кинетических кривых фотокатализа; изучать процессы сорбции и саморазложения субстрата; проводить параллельные и циклические исследования фотокаталитических систем; использовать источники фотостимулирующего излучения с разными спектральными характеристиками; поддерживать постоянной температуру реакций; выявлять наиболее каталитически активные системы, а при создании фотокаталитических покрытий определять минимально необходимое число покрытий для достижения требуемого уровня фотокаталитической активности получаемого материала. Благодаря высокой временной дискретности при автоматизированном исследовании фотокаталитической активности возможно детально идентифицировать различные стадии процесса и сравнить их особенности для различных фотокаталитических материалов, что позволяет более подробно изучить процессы фотохемосорбции в системе „фотокатализатор-субстрат“ при действии света.

Работа выполнена при поддержке Правительства Хабаровского края, договор № 1191/2018Д от 28.06.2018 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крюков А. И., Строюк А. Л., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Нанопотокатализ. Киев: Академперіодика, 2013. 618 с.
2. Артемьев Ю. М., Рябчук В. К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб: Изд-во Санкт-Петербург. ун-та, 1999. 304 с.
3. Li X., Zheng R., Luo Q., Wang D., An J., Yin R., Liu Y., Wu D., Han X. Cyclized polyacrylonitrile modified Ag_3PO_4 photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation // Appl. Surface Science. 2015. Vol. 356. P. 941—950. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.10.003 0169-4332.
4. Gao X., Wang Z., Zhai X., Fu F., Li W. The synthesis of lanthanide doped BiVO_4 and its enhanced photocatalytic activity // J. of Molecular Liquids. 2015. Vol. 211. P. 25—30. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.06.058.
5. Li R., Gao X., Fan C., Zhang X., Wang Y., Wang Y. Facile approach for the tunable fabrication of BiOBr photocatalysts with high activity and stability // Appl. Surface Science. 2015. Vol. 355. P. 1075—1082. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.07.175.
6. Liao X., Chen J., Wang M., Liu Z., Ding L., Li Y. Enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activities of SnO_2/SiC nanowire heterostructure photocatalysts // J. of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 658. P. 642—648. DOI: 10.1021/jp1122823.
7. Алексеев И. С., Миклис Н. И. Исследование свойств фотокаталитических нанопокртыт TiO_2 по очистке воздуха от паров органических растворителей // Вестн. Витеб. гос. технолог. ун-та. 2013. № 24. С. 23—25.
8. He Y. M., Wu Y., Sheng T. L., Wu X. T. Photodegradation of acetone over V-Cd-O composite catalysts under visible-light // J. Hazard. Materials. 2010. Vol. 180. P. 675—682. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.091.
9. Randeep Lamba, Ahmad Umar, S.K. Mehta, Sushil Kumar Kansal. ZnO doped SnO_2 nanoparticles heterojunction photo-catalyst for environmental remediation // J. of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 653. P. 327—333 DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.08.220.
10. Штарева Д. С., Штарева А. В., Зайцев А. В. Очистка сточных вод предприятий от нефтепродуктов: опыт применения фотокатализаторов видимого света на основе висмутатов щелочно-земельных металлов // Экологический вестн. науч. центров Черноморского экономического сотрудничества. 2014. № 4. С. 88—92.
11. Makarevich K. S., Zaitsev A. V., Kaminsky O. I., Kirichenko E. A., Astapov I. A. Catalytic activity of a composition based on strontium bismuthate and bismuth carbonate at the exposure to the light of the visible range // Intern. Journal of Chemical Engineering. 2018. Vol. 2018. ID 4715629. DOI: 10.1155/2018/4715629.
12. Zheng J.-Q., Zhu Y.-J., Xu J.-S., Lu B.-Q., C. Qi, Chen F., Wu J. Microwave-assisted rapid synthesis and photocatalytic activity of mesoporous Nd-doped SrTiO_3 nanospheres and nanoplates // Materials Lett. 2013. Vol. 100. P. 62—65. DOI: 10.3390/app9010055.
13. Yu W., Liu X., Pan L., Li J., Liu J., Zhang J., Li P., Chen C., Sun Z. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO_2 // Appl. Surface Science. 2014. Vol. 319. P. 107—112. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.038.
14. Макаревич К. С., Зайцев А. В., Каминский О. И., Пячин С. А., Астапов И. А. Формирование и исследование композиции $\text{SrBi}_{4-y}\text{O}_{7-z}/\frac{1}{2}y(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в процессе фотокаталитической деструкции метилена синего // Материалы XV регион. науч. конф. „Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование“. Благовещенск, 2017. С. 107—110.

Сведения об авторах

- Алексей Владимирович Зайцев** — канд. техн. наук; Институт материаловедения Хабаровского научно-го центра ДВО РАН, лаборатория композиционных материалов; научный сотрудник; E-mail: alex-im@mail.ru
- 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 научно-го центра ДВО РАН, лаборатория функциональных материалов и покрытий; ст. научный сотрудник; E-mail: makarevich7@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
- 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

Поступила в редакцию
15.01.19 г.

Ссылка для цитирования: Зайцев А. В., Каминский О. И., Макаревич К. С., Кириченко Е. А., Пячин С. А. Измерение фотокаталитической активности висмутатных покрытий на керамическом носителе в автоматическом режиме // Изв. вузов. Приборостроение. 2019. Т. 62, № 3. С. 278—284.

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY MEASURING OF BISMUTH COATINGS ON THE CERAMIC CARRIER IN AUTOMATIC MODE

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

*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 automated measurements of the catalytic activity of bismuth coatings in the photodegradation reaction of an aqueous solution of a model pollutant are presented. The measurements were carried out with the help of a developed installation, in which the photoreaction and measurement cells are combined. Strontium bismuth nanosized powders synthesized by the pyrolytic method using sorbitol as an organic precursor, were deposited on a ceramic carrier as one-, four-, and seven-layer coatings. The effectiveness of photocatalytic coatings was assessed by the rate of decrease in the concentration of the organic methylene blue dye after prolonged irradiation by visible and ultraviolet light. The photocatalytic activity of strontium bismuthate-based coatings are shown to depend on the multiplicity of their deposition on the ceramic carrier. The high discreteness of the kinetic measurements revealed various stages of the photocatalytic process: sorption in the dark, photo-sorption, photocatalysis at a constant speed, the stage of slowing down the photocatalytic decomposition by reducing the concentration of methylene blue.

Keywords: measuring installation, photocatalysis, photocatalytic coatings, photometry, kinetics, degree of conversion

REFERENCES

1. Kryukov A.I., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Ya., Pokhodenko V.D. *Nanofotokataliz* (Nanophotocatalysis), Kiev, 2013, 618 p. (in Russ.)
2. Artem'yev Yu.M., Ryabchuk V.K. *Vvedeniye v geterogennyy fotokataliz* (Introduction to Heterogeneous Photocatalysis), St. Petersburg, 1999, 304 p. (in Russ.)
3. Li X., Zheng R., Luo Q., Wang D., An J., Yin R., Liu Y., Wu D., Han X. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 356, pp. 941–950. DOI 10.1016/j.apsusc.2016.10.003 0169-4332.
4. Gao X., Wang Z., Zhai X., Fu F., Li W. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 211, pp. 25–30. DOI 10.1016/j.molliq.2015.06.058.
5. Li R., Gao X., Fan C., Zhang X., Wang Y., Wang Y. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 355, pp. 1075–1082. DOI 10.1016/j.apsusc.2015.07.175.
6. Liao X., Chen J., Wang M., Liu Z., Ding L., Li Y. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 658, pp. 642–648. DOI 10.1021/jp1122823.
7. Alekseyev I.S., Miklis N.I. *Vestnik of Vitebsk State Technological University*, 2013, no. 24, pp. 23–25. (in Russ.)
8. He Y.M., Wu Y., Sheng T.L., Wu X.T. *J. Hazard. Mater.*, 2010, vol. 180, pp. 675–682. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.04.091.
9. Lamba R., Umar A., Mehta S.K., Kansal S.K. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 653, pp. 327–333. DOI 10.1016/j.jallcom.2015.08.220.
10. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Zaitsev A.V. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2014, no. 4, pp. 88–92. (in Russ.)
11. Makarevich K.S., Zaitsev A.V., Kaminsky O.I., Kirichenko E.A., Astapov I.A. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018, vol. 2018, ID 4715629. DOI 10.1155/2018/4715629.
12. Zheng J.-Q., Zhu Y.-J., Xu J.-S., Lu B.-Q., Qi C., Chen F., Wu J. *Materials Letters*, 2013, vol. 100, pp. 62–65. DOI: 10.3390/app9010055.
13. Yu W., Liu X., Pan L., Li J., Liu J., Zhang J., Li P., Chen C., Sun Z. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 319, pp. 107–112. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.038.

14. . Makarevich K.S., Zaytsev A.V., Kaminskiy O.I., Pyachin S.A., Astapov I.A. *Fizika: fundamental'nyye i prikladnyye issledovaniya, obrazovaniye* (Physics: Fundamental and Applied Research, Education), Proceedings of the XV regional scientific conference, Blagoveshchensk, 2017, pp. 107–110. (in Russ.)

Data on authors

- | | | |
|---------------------------------|---|---|
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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 |

For citation: Zaitsev A. V., Kaminsky O. I., Makarevich K. S., Kirichenko E. A., Pyachin S. A. Photocatalytic activity measuring of bismuth coatings on the ceramic carrier in automatic mode. *Journal of Instrument Engineering*. 2019. Vol. 62, N 3. P. 278—284 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2019-62-3-278-284