

К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 544.526.5

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ
 $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$ (Me = Co, Cu, Fe, Mn, Nb)

© 2020 г. Е. С. Буянова^а, З. А. Михайловская^{а,б,*}, М. В. Юрченко^а, О. А. Липина^с

^а Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^б Российская академия наук, Уральское отделение, Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого, 620016 Екатеринбург, Россия

^с Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург, 620990, Россия
*e-mail: zozoikina@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

По стандартной керамической технологии синтезированы и рентгенографически аттестованы порошки $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$ (Me = Co, Cu, Fe, Mn, Nb) со средним размером частиц 9–12 мкм и удельной поверхностью 1.2–1.6 м²/г. Фотокаталитическая активность всех составов изучена на примере процесса окисления родамина Б в водном растворе. Установлено, что ее величина достаточно высока и находится в прямой зависимости от значений ионных радиусов металлов, содержащихся в слоях $(\text{V}(\text{Me})\text{O}_3\Box_{0.5})^{2-}$, где \Box – вакансии кислорода. Предложен механизм действия фотокатализаторов на основе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (BIMEVOX), доказано образование радикалов $\text{O}_2^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$ как основных окисляющих агентов родамина Б.

Ключевые слова: BIMEVOX, фотокатализ, запрещенная зона, спектр диффузионного отражения, родамин Б

DOI: 10.31857/S0044453720120067

Нано- и микроразмерные частицы оксидов металлов, облучаемые светом ультрафиолетового (УФ) и видимого диапазона, могут быть источником активных кислородсодержащих частиц, а также фотогенерированных электронов и дырок [1]. Такие свойства сложнооксидных соединений обуславливают их фотокаталитическую активность, а значит возможность использования в процессах водо- и газочистки, очистки поверхностей конструкционных материалов, конверсии солнечной энергии, в солнечных батареях и фотохимических реакторах [1]. Наиболее эффективными с “энергетической” точки зрения являются сложнооксидные фотокатализаторы, работающие в видимом и ближнем УФ-диапазоне, т.е. имеющие минимальные значения ширины запрещенной зоны (E_g), и/или фотокатализаторы, для которых положение валентной и проводящей зон обеспечивает существенное снижение потенциалов целевых реакций окисления [1].

Наиболее изученные в настоящее время оксидные фотокатализаторы, активные в водных средах – это TiO_2 , ZnO и сложные оксиды на их основе. Они отличаются химической стабильностью, нетоксичностью и дешевизной [2–4]. Од-

нако из-за относительно высоких значений ширины запрещенной зоны ($E_g \approx 3.2\text{--}3.37$ эВ [2]) их использование ограничено ультрафиолетовой областью. В качестве альтернативы исследуются другие оксидные полупроводники. Один из возможных вариантов получения материалов с меньшими значениями E_g (т.е. активными при больших длинах волн) заключается в построении валентной зоны полупроводника с использованием $2p$ -орбитали кислорода, гибридной с s -орбиталью металла (например, $6s$ Bi) [5]. Поэтому Bi-содержащие оксиды металлов рассматривают как потенциальные активные фотокатализаторы видимого света [6]. Например, BiVO_4 с величиной запрещенной зоны 2.4 эВ показал высокую фотокаталитическую активность в реакциях выделения O_2 при облучении реакционной зоны видимым светом (420 нм), и в настоящее время BiVO_4 – один из самых перспективных фото- и электрофотокатализаторов расщепления воды и водочистки [7–9]. Выраженной фотокаталитической активностью в видимой области спектра обладают сложные оксиды на основе CaBi_2O_4 [10] Bi_2WO_6 [11], Bi_2MoO_6 [12] и $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ [13], а

сложные оксиды на основе титанатов [14], ниобатов [15], и танталатов [16] висмута активны в ближнем УФ.

В противоположность BiVO_4 , ванадат висмута состава $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и сложные оксиды на его основе (семейство BIMEVOX) как фотокатализаторы исследованы весьма ограниченно [17, 18]. Однако значения E_g у $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и BIMEVOX меньше, чем у BiVO_4 [19–25], и составляют 1.9–2.26 эВ. Предполагается, что край валентной зоны $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ состоит из $2p$ -орбиталей кислорода, а край зоны проводимости образован $3d$ -орбиталями ванадия [19]. Таким образом, деформация кислородсодержащих полиэдров (например, за счет введения допантов в $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) может приводить к небольшим изменениям плотности состояний кислорода и изменению ширины запрещенной зоны [24, 25]. Кроме того, бóльшая по сравнению с BiVO_4 концентрация поляризационных центров, сосредоточенных на слоях $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ и $(\text{VO}_3\Box_{0.5})^{2-}$ (где \Box – вакансия кислорода) в $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, может способствовать более эффективному разделению фотогенерированных пар электронов и дырок [18].

Для $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ в нанокристаллическом состоянии наблюдается увеличение его фотоактивности и изменение оптических свойств [20] по сравнению с микроразмерными порошками, а при совместном использовании с наноразмерным TiO_2 – композиционный эффект [21]. В работах [22, 23] показано, что оптические свойства и каталитическая активность [23] $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ чувствительны к условиям синтеза, которые определяют количественное соотношение V^{+5} и V^{+4} в образцах. Из всех представителей семейства BIMEVOX фотокаталитическая активность описана только для составов, где $\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$ [22], Ni [24], Cu, Zn [17], Mn [25].

Цель настоящей работы – исследовать фотокаталитическую активность твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Nb}$), полученных в идентичных условиях, на примере окисления одного и того же загрязняющего агента, а также предложить механизмы работы указанных фотокатализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложные оксиды $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$, где $\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Nb}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ синтезированы по стандартной керамической технологии в интервале температур 773–1123 К. Фазовый состав продуктов контролировали рентгенографически (ДРОН-3, ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН, Cu-K_α -излучение, интервал углов $2\theta = 5\text{--}70$ град со скоростью 2 град/мин). Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD [26], определение кристаллографических параметров – с

использованием программных пакетов “FPeaK”, “Celref”.

Анализ распределения частиц по размерам выполнен методом динамического светорассеяния на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Удельная площадь поверхности порошков определена методом BET (Sorbi M (Meta)). Измерение спектров диффузного отражения проводили на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu (ИХТТ УрО РАН), оснащенный приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой, в качестве эталона использовали сульфат бария. Из данных спектра диффузионного отражения (R) по формуле рассчитывали функцию Кубелки–Мунка F [27], пропорциональную коэффициенту поглощения излучения

$$F = (1 - R)^2 / 2R. \quad (1)$$

Для расчета ширины запрещенной зоны в координатах $(Fhv)^2 - hv$ линейные участки экстраполировали на ось абсцисс [27], получая величину E_g .

Фотокаталитические свойства $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$ исследованы на примере окисления роданина Б (RhВ) в водном растворе под воздействием ультрафиолетового излучения. Благодаря отсутствию сорбции на стекле, стабильности в широком диапазоне рН и температур, доступности ксантеновый краситель RhВ является распространенной моделью органического загрязнителя для исследования фотокаталитических свойств оксидных систем [1].

Концентрация RhВ в данной работе составила 25 мг/л, содержание катализатора – 1 г/л реакционной смеси. Источником УФ- и видимого излучения служила модифицированная ртутная газоразрядная лампа высокого давления мощностью 125 Вт с кварцевым/стеклянным корпусом (максимум излучения ~365 нм, на который приходится ~96% интенсивности светового потока). Величину светового потока контролировали при помощи люксметра Testo 545 и радиометра ТКА-ПКМ-13. Окисление RhВ проводили в стационарном коаксиальном реакторе объемом 200 мл с внешней водяной системой охлаждения и конвекционным воздушным охлаждением. Для насыщения смеси кислородом через керамический рассеиватель подавали воздух со скоростью 4 л/мин, перемешивание реакционной смеси осуществлялось магнитной мешалкой (~400 об./мин) и конвекционными потоками воздуха. Рабочую температуру смеси в интервале 313–315 К контролировали при помощи термопары. Эффективность системы водяного охлаждения регулировали путем изменения скорости подачи воздуха на радиатор водяного контура. До начала фотокаталитического эксперимента реакционную смесь перемешивали не менее получаса

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки исследуемых образцов

Состав	Пр. гр.	$a \pm 0.005, \text{Å}$	$b \pm 0.005, \text{Å}$	$c \pm 0.005, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$C2/m$	5.561	15.312	16.447	89.76
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	I_4/mmm	3.937	3.937	15.475	90
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	I_4/mmm	3.921	3.921	15.467	90
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	$P2_122_1$	5.563	5.560	15.456	90
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	I_4/mmm	3.922	3.922	15.437	90
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	I_4/mmm	3.905	3.905	15.729	90

в закрытом и затемненном сосуде. Образцы реакционной смеси объемом 5 мл отделяли через 0, 30, 60, 120, 180, 300, 600, 900, 1200, 1800 с от начала внесения источника света в фотокаталитический реактор. Каждую порцию смеси фильтровали с использованием бумажных фильтров “синяя лента” в отсутствие внешних источников света, отделяя раствор от порошка фотокатализатора. Спектры полученных фильтратов изучали на спектрофотометре Unicо 2800, и, убедившись в отсутствии полупродуктов, поглощающих свет в том же диапазоне, что и RhB, рассчитывали степень превращения α из отношения оптических плотностей раствора при длине волны максимального поглощения (552 нм) до и после воздействия излучения на реакционную смесь по формуле [28]:

$$\alpha = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\%, \quad (2)$$

где A_t – оптическая плотность раствора после воздействия излучения за время t , A_0 – оптическая плотность исходного раствора. В качестве холостых точек брали значения оптической плотности реакционной смеси, облученной видимым светом без катализатора (8 ч) и значения оптической плотности раствора RhB после воздействия света ртутной газоразрядной лампы со стеклянным корпусом без катализатора (1800 с). Фотокаталитическую активность исследуемых соединений сравнивали с активностью промышленного оксида титана TiO_2 (удельная поверхность 25 м²/г, Degussa). Для изучения природы активных частиц в реакционную смесь добавляли поглотители радикалов в соответствующих концентрациях: оксалат аммония 0.002 моль/л, *трет*-бутанол 0.01 моль/литр, аскорбиновую кислоту (0.05 моль/л). Данные соединения блокируют дырки (h^+), гидрооксил-радикалы (OH), и супероксид радикалы (O^{2-}) соответственно [29].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные твердые растворы $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$ (Me = Co, Cu, Fe, Mn, Nb) и незамещенный ванадат висмута кристаллизуются в моноклинной, орторомбической или тетрагональной симметрии, рассчитанные параметры

элементарной ячейки (табл. 1) согласуются с результатами ранее проведенных исследований [25, 30–32].

Средний размер частиц порошков всех исследуемых образцов составляет 9–12 мкм, удельная поверхность – 1.2–1.6 м²/г.

Фрагменты спектров диффузного отражения образцов приведены на рис. 1. Форма полос для твердых растворов близка к аналогичной для $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, за исключением составов с кобальтом и марганцем, где наблюдаются дополнительные размытые минимумы отражения, что может определяться наличием электронных переходов, соответствующих поглощению излучения, в тетраэдрах MeO_4 (Me = Co, Mn), характерных для структуры BiCOVOX и BiMnVOX [25, 32, 33]. Для определения ширины запрещенной зоны E_g сложных оксидов построены степенные зависимости функции Кубелки–Мунка от энергии фотонов $(Fhv)^2 - hv$ (рис. 2). Видно, что кривые идентичны, однако для составов с кобальтом и марганцем можно выделить небольшие участки, по-видимому, соответствующие полосам поглощения. Результаты определения ширины запрещенной зоны приведены в табл. 2. Для прямых переходов ее величина составляет в среднем 2.02–2.26 эВ, что соответствует длине волны ~620–550 нм, и мало зависит от состава сложного оксида. Это позволяет использовать для проведения фотохимических исследований источник излучения, имеющий спектральные линии в видимой и ультрафиолетовой области спектра, что и сделано в настоящей работе. Только для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{11-d}$ величина E_g ближе к 2.0 эВ, что в купе с размытостью полосы диффузного отражения косвенным образом может свидетельствовать о большей дефектности данных кристаллов [24, 25, 34]. Небольшие изменения ширины запрещенной зоны могут быть связаны со вкладом 3d-орбиталей Co, Cu, Fe, Mn и 4d-орбиталей Nb в зону проводимости, а также искажениями в кислородной подрешетке слоя $(V(\text{Me})\text{O}_3\text{O}_{0.5})^{2-}$ [24, 25], однако однозначной корреляции на данный момент не выявлено.

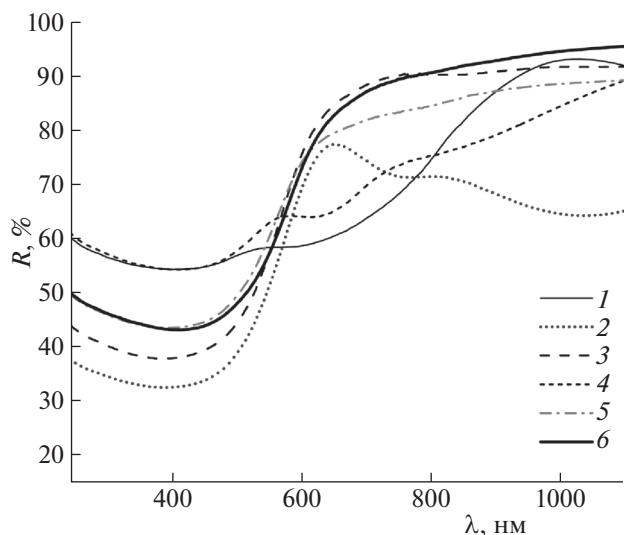


Рис. 1. Фрагмент спектров диффузионного отражения $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$, $\text{Me} = \text{Co}$ (1), Cu (2), Fe (3), Mn (4), Nb (5); $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-d}$ (6).

Чтобы исключить влияние возможной адсорбции RhB на поверхности порошка сложного оксида на изменение оптической плотности исследуемых растворов, исследовали оптическую плотность проб, выдержанных в присутствии ка-

тализатора без облучения в течение 60 мин. Отсутствие изменений оптической плотности у таких растворов свидетельствует о том, что в дальнейших экспериментах при введении излучения в систему падение оптической плотности раствора происходит исключительно вследствие процессов разложения красителя, а не сорбции красителя на твердой фазе. Для оценки возможности разложения RhB без применения фотокатализатора, проведен эксперимент с использованием излучения, не содержащего УФ-С- и УФ-В-линий (лампа со стеклянным корпусом), чтобы исключить частичное разложение красителя в этих условиях. В этом случае также наблюдалось минимальное падение оптической плотности раствора (рассчитанная степень превращения в конце облучения продолжительностью 30 мин составила $\sim 1\%$, что сравнимо с величиной инструментальной погрешности). Таким образом, в описанных условиях не происходит изменения спектров поглощения RhB (появления новых линий, уширения полос).

В противоположность вышесказанному, введение в реактор порошка фотокатализатора при одновременном действии облучения приводит к заметному даже визуально изменению оптической плотности фильтрата реакционной смеси. Однако дополнительных линий поглощения в спектре не зафиксировано, уширение линий RhB

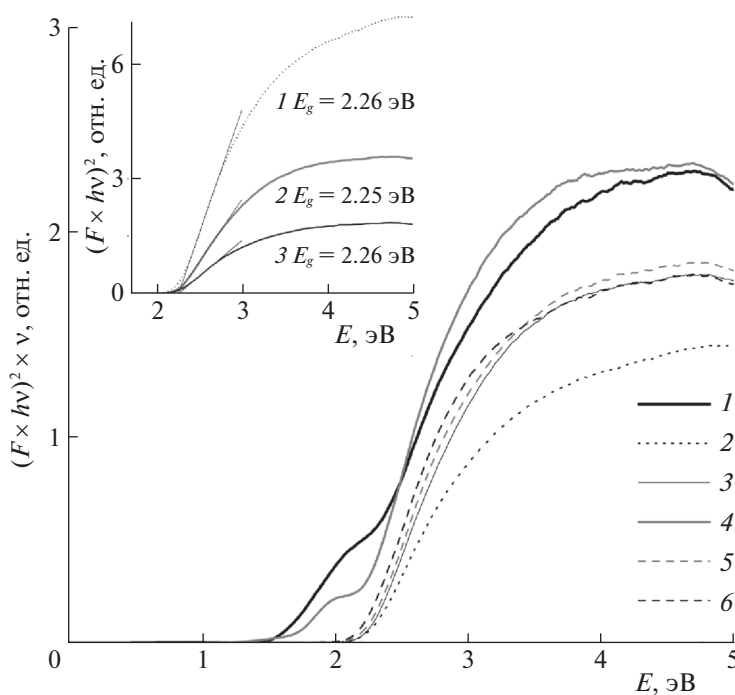


Рис. 2. Нормированные кривые функций $(Fhv)^2$ для различных составов BIMEVOX: $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$, $\text{Me} = \text{Co}$ (1), Cu (2), Fe (3), Mn (4), Nb (5); $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-d}$ (6) с факторами нормализации $n = 0.2$ (2), 4.5 (1), 0.5 (3), 1 (5, 6), (5). На вставке показан пример аппроксимации линейных участков функции для $\text{Me} = \text{Cu}$ (1), Fe (2), Nb (3) для ненормализованных кривых.

не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии каких-либо промежуточных продуктов процесса фотоокисления, поглощающих излучение в том же диапазоне, что и RhB. Это позволило рассчитать степень превращения α RhB по формуле (2). Полученные зависимости степени превращения RhB от времени при облучении светом и использовании в качестве катализаторов всех составов VIMEVOX, реперного оксида TiO_2 , и для процесса фотолиза приведены на рис. 3 (измерения для каждого состава проводили в трех параллелях, на рисунке приведены усредненные данные). Существенных отличий между видом кривых для разных составов VIMEVOX не наблюдается, а времени, требующегося для достижения степени превращения $\approx 80\%$, требуется примерно в 3–4 раза больше, чем для системы с оксидом титана. Если учесть, что порошки VIMEVOX при выбранных условиях синтеза имеют на порядок меньшую удельную поверхность по сравнению с оксидом титана, то можно предположить, что при уменьшении размеров частиц и изменении их морфологии времени для полного окисления RhB, потребуется существенно меньше. Наибольшие значения степени превращения RhB после 1800 с воздействия достигаются при использовании ванадатов висмута, допированных ниобием и марганцем.

Для оценки констант скоростей реакции построены зависимости логарифма относительной концентрации RhB от времени для разных случаев (рис. 4). Зависимости линейны, т.е. реакция имеет псевдопервый порядок, что согласуется с данными для других сложноокисидных фотокатализаторов [1]. Рассчитанные константы скоростей реакции приведены в табл. 3. Значения кон-

Таблица 2. Величины ширины запрещенной зоны E_g исследуемых образцов

Состав	E_g , эВ
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	2.20 ± 0.02
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	2.02 ± 0.02
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	2.26 ± 0.05
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	2.25 ± 0.04
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	2.15 ± 0.05
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	2.25 ± 0.03

стант различаются между собой до полутора раз. Согласно [1] при использовании источников света высокой интенсивности лимитирующей стадией фотокатализа является адсорбция органического компонента и кислорода на поверхности фотокатализатора. Так как все исследуемые порошки VIMEVOX близки по своим морфологическим свойствам, то одним из факторов, определяющих изменение их адсорбционных характеристик, может быть природа атома-заместителя. В работах [18, 24, 25] утверждается, что величина поляризуемости ионов, образующих слой $(\text{V}(\text{Me})\text{O}_3\text{O}_{0.5})^{2-}$ в структуре VIMEVOX, играет решающую роль при оценке этого свойства. Сравнить поляризуемости ионов, находящихся в одной степени окисления можно, опираясь на значения их ионных радиусов (см. табл. 3). В рядах Cu–Co–Mn и V–Nb у одноименно заряженных ионов наблюдается возрастание ионного радиуса, что согласуется с изменением констант скорости реакций и ростом каталитической активности соответствующих составов.

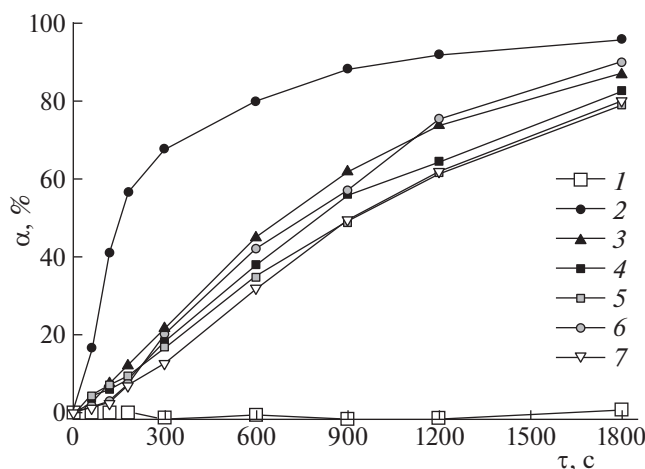


Рис. 3. Зависимости степени превращения родамина Б от времени в отсутствии и присутствии катализаторов; 1 – фотолиз, 2 – TiO_2 ; $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$, Me = Mn (3), Co (4), Cu (5), Nb (6), Fe (7).

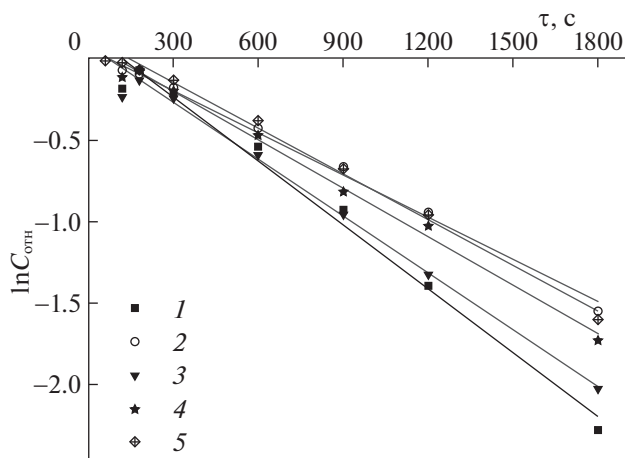


Рис. 4. Кинетические кривые процесса окисления родамина Б; $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$, Me = Nb (1), Cu (2), Mn (3), Co (4), Fe (5).

Таблица 3. Константы скорости реакции окисления родамина Б в присутствии катализаторов

Катализатор	$K \times 10^2, \text{ мин}^{-1}$	α	ИР, Å
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	5.10 ± 0.13	2+	0.57
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	5.76 ± 0.11	2+	0.59
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	6.88 ± 0.22	2+	0.66
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	5.57 ± 0.11	2+/3+	0.63/0.49
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	7.40 ± 0.07	5+	0.355
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{11-d}$	7.65 ± 0.20	5+	0.48

Обозначения: α – степень окисления допанта, ИР – ионный радиус для КЧ = 4 [35].

Для $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и BIMEVOX в работах [24, 25] предложен механизм действия их как фотокатализаторов, включающий в себя следующие стадии: адсорбция органического загрязнителя на поверхности BIMEVOX; фотогенерация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне; образование радикала $\cdot\text{OH}$ [25], либо радикала $\text{O}_2^{\cdot-}$ [24], которые являются активными окисляющими агентами; окисление загрязнителя. Однако экспериментального подтверждения образования тех или иных радикалов представлено не было.

Для исследования механизма действия катализатора на примере $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{11-d}$ в настоящей работе использовали ряд известных приемов [29]. В качестве поглотителей радикалов для снижения активности $\text{O}_2^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$ использовали аскорбиновую кислоту и *трет*-бутанол соответственно, для блокировки концентрирующихся на поверхности сложного оксида дырок h^+ – оксалат

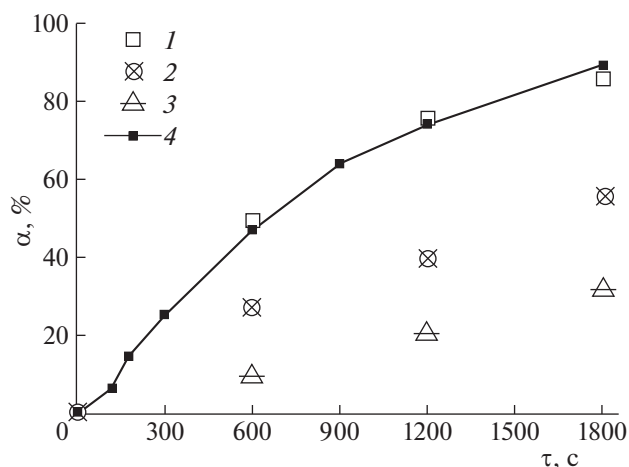
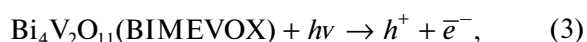


Рис. 5. Зависимости степени превращения окисления родамина Б от времени в присутствии оксалата аммония (1), аскорбиновой кислоты (2) и *трет*-бутилового спирта (3); 4 – без акцепторов радикала.

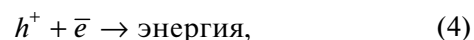
аммония. Указанные соединения вводили по одному в реакционную смесь и анализировали изменение вида спектров и степени превращения RhB в присутствии поглотителя радикалов и без него. Обнаружено, что изменения спектра RhB не происходит и новых линий (кроме полос поглощения поглотителей радикалов) не наблюдается, т.е. не зависимо от природы радикала реакции окисления идут без образования устойчивых полупродуктов, имеющих полосы поглощения в наблюдаемой области спектра.

Кривые изменения степени превращения RhB от времени в присутствии различных вводимых соединений и без них представлены на рис. 5. Очевидно, что введение оксалата аммония не влияет на процесс окисления, следовательно, окисление RhB в водном растворе происходит с участием $\text{O}_2^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$. Кроме того, было обнаружено, что степень превращения RhB в присутствии аскорбиновой кислоты и степень превращения RhB в присутствии *трет*-бутилового спирта дают в сумме степень превращения RhB без акцепторов радикалов. Следовательно, радикалы $\text{O}_2^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$ образуются независимо друг от друга и их взаимопревращения отсутствуют или минимальны. Уменьшение степени превращения RhB в случае блокировки радикалов $\cdot\text{OH}$ примерно в 2 раза выше, чем в случае блокировки радикалов $\text{O}_2^{\cdot-}$, что означает бóльший вклад радикалов $\cdot\text{OH}$ в протекающие процессы. Таким образом, схематически механизм работы $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (BIMEVOX) как фотокатализатора можно представить следующим образом:

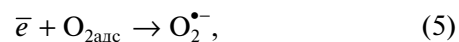
– при поглощении фотонов возникает пара электрон-дырка:



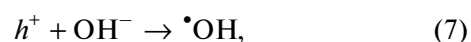
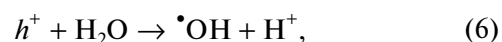
– возможна их рекомбинация с выделением теплоты:



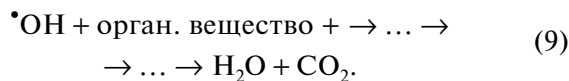
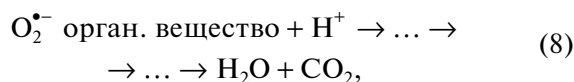
– адсорбированный на поверхности катализатора кислород ($\text{O}_{2\text{адс}}$) являясь акцептором электронов, генерирует радикалы $\text{O}_2^{\cdot-}$:



– дырки окисляют H_2O и OH^- на поверхности катализатора, образуя радикалы $\cdot\text{OH}$:



– окисление органического компонента активными частицами с образованием CO_2 , H_2O и других простых неорганических соединений:



Таким образом, фотокаталитическая активность ванадата висмута и твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Nb}$) в процессе окисления RhB, полученных в идентичных условиях и имеющих близкие морфологические характеристики, является достаточно высокой и находится в прямой зависимости от величины ионных радиусов металлов, которые содержатся в слоях $(\text{V}(\text{Me})\text{O}_3\text{O}_{0.5})^{2-}$. Предложен механизм действия фотокатализаторов на основе VIMEVOX, доказано образование радикалов $\text{O}_2^{\bullet-}$ и $\bullet\text{OH}$ как основных окисляющих агентов RhB.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zaleska-Medynska A. Metal Oxide-Based Photocatalysis. Amsterdam: Elsevier, 2018. 364 p.
- Ani J., Akpan U.G., Olutoye M.A. et al. // J. Clean. Prod. 2018. V. 205. P. 930.
- Raizada P., Sudhaik A., Singh P. // Mat. Sci. Energy Technol. 2019. V. 2. № 3. P. 509.
- Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C. et al. // Appl. Catal. Environ. 2012. V. 125. P. 331.
- Kudo A., Omori K., Kato H. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121 № 49. P. 11459.
- Park J.-H., Woodward P.M. // Int. J. Inorg. Mater. 2000. V. 2. № 1. P. 153.
- Fakhrul M., Samsudin R., Sufian S. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 268. № 15. P. 438.
- Tayebi M., Lee B.K. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2019. V. 111. P. 332.
- Malathi A., Madhavan J., Ashokkumar M. et al. // Appl. Catal. A. 2018. V. 555. P. 47.
- Tang J., Zou Z., Ye J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 3. P. 4463.
- Zhang C., Zhu Y. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 13. P. 3537.
- Zhao X., Xu T., Yao W. et al. // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. № 18. P. 8036.
- Luan J., Zou Z., Lu M. et al. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 273. № 1–2. P. 241.
- Muktha B., Priya M.H., Madras G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 23. P. 11442.
- Zou Z., Ye J., Arakawa H. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 333. № 1–2. P. 57.
- Muktha B., Darriet J., Madras G. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 12. P. 3919.
- Trzcinski K., Gasiorowski J., Borowska-Centkowska A. et al. // Thin Solid Films. 2017. V. 638. P. 251.
- Jiang Z., Liu Y., Li M. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 31.
- Zainullina V.M., Zhukovskii V.M., Buyanova E.S et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 2. P. 225.
- Qiao L., Zhu A., Liu W. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2018. V. 20. № 8. P. 1116.
- Liang M., Yang Z., Mei Y. et al. // Nano. 2018. V. 13. № 3. P. 1850028.
- Thakral V., Uma S. // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. № 9. P. 1250.
- Gonzalez L.T., Leyva-Porras C., Sánchez-Domínguez M. et al. // Water Air Soil Pollut. 2017. V. 228. № 2. P. 75.
- Al-Areqi N.A.S., Al-Kamali A.S.N., Ghale K.A.S. et al. // Radiat. Eff. Defects Solids. 2014. V. 169. № 2. P. 117.
- Alarique H.Q.N.M., Al-Aghbari E.S., Al-Areqi N.A.S. et al. // Am. J. Phys. Chem. 2014. V. 3. № 6. P. 102.
- JCPDS – Internation Centre for Diffraction Data. 2000. PCPDFWiN V. 2.1.
- Harry G. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1976. V. 80. № 4. P. 567.
- Kang M., Liang J., Wang F. et al. // Mater. Res. Bull. 2020. V. 121. № . P. 110614.
- Molla I.M.A., Tateishi I., Furukawa M. et al. // Open J. Inorg. Non-Metallic Mater. 2017. V. 7. № 1. P. 1.
- Buyanova E.S., Morozova M.V., Emelyanova J.V. et al. // Solid State Ionics. 2013. V. 243. № P. 8.
- Buyanova E.S., Emel'yanova Y.V., Morozova M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1297.
- Watanabe A., Das K. // J. Solid State Chem. 2002. V. 163. № 1. P. 224.
- Naeem M., Hasanain S.K. // J. Phys.-Condens. Mat. 2012. V. 24. № 24. P. 245305.
- Артемов Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во С.-Петер. ун-та. 1990. 304 с.
- Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.