

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<sup>а</sup>, З. А. Михайловская<sup>а,б,\*</sup>, М. В. Юрченко<sup>а</sup>, О. А. Липина<sup>с</sup>

<sup>а</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

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

<sup>с</sup> 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 м<sup>2</sup>/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  $\text{O}_2^{\bullet-}$  и  $\bullet\text{OH}$  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  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  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,  $\text{BiVO}_4$  с величиной запрещенной зоны 2.4 эВ показал высокую фотокаталитическую активность в реакциях выделения  $\text{O}_2$  при облучении реакционной зоны видимым светом (420 нм), и в настоящее время  $\text{BiVO}_4$  – 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  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  [10]  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [11],  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  [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  $\text{BiVO}_4$ , 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  $\text{BiVO}_4$  [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  $\text{BiVO}_4$  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  $\text{TiO}_2$  – 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  $\text{V}^{+5}$  и  $\text{V}^{+4}$  в образцах. Из всех представителей семейства BIMEVOX фотокаталитическая активность описана только для составов, где Me = Al, Ga [22], Ni [24], Cu, Zn [17], Mn [25].

Цель настоящей работы – исследовать фотокаталитическую активность твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$  (Me = Co, Cu, Fe, Mn, 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 Me = Co, Cu, Fe, Mn, 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,  $\text{Cu-K}_\alpha$ -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.	$a \pm 0.005, \text{Å}$	$b \pm 0.005, \text{Å}$	$c \pm 0.005, \text{Å}$	$\beta$ , 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  $\alpha$  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  $\text{TiO}_2$  (удельная поверхность 25 м<sup>2</sup>/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].

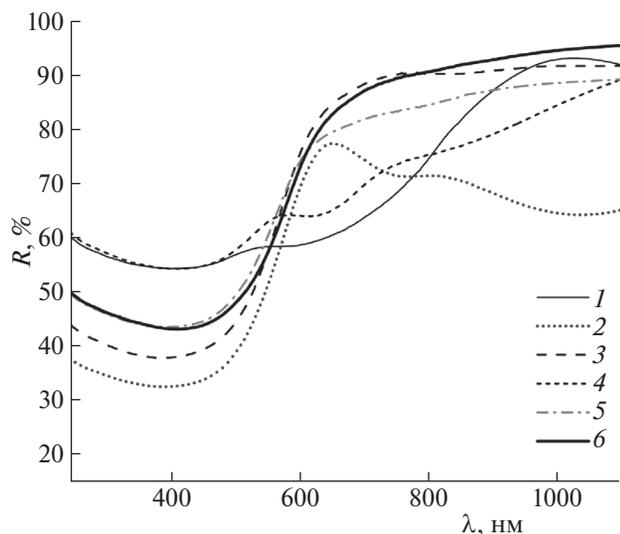
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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 м<sup>2</sup>/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  $\text{MeO}_4$  (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.

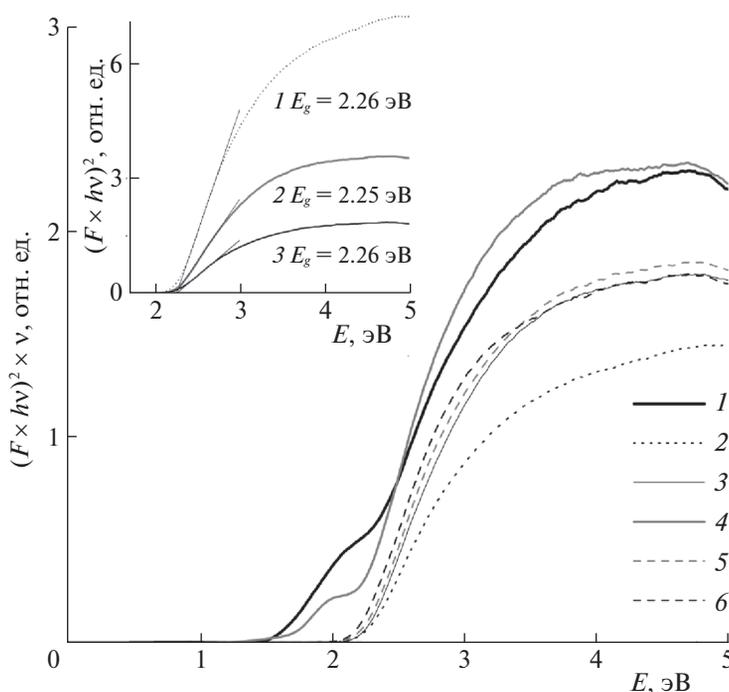


**Рис. 1.** Фрагмент спектров диффузионного отражения  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$ ,  $\text{Me} = \text{Co}$  (1),  $\text{Cu}$  (2),  $\text{Fe}$  (3),  $\text{Mn}$  (4),  $\text{Nb}$ (5);  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-d}$  (6).

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),  $\text{Cu}$  (2),  $\text{Fe}$  (3),  $\text{Mn}$  (4),  $\text{Nb}$ (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),  $5$  (5). На вставке показан пример аппроксимации линейных участков функции для  $\text{Me} = \text{Cu}$  (1),  $\text{Fe}$  (2),  $\text{Nb}$  (3) для ненормализованных кривых.

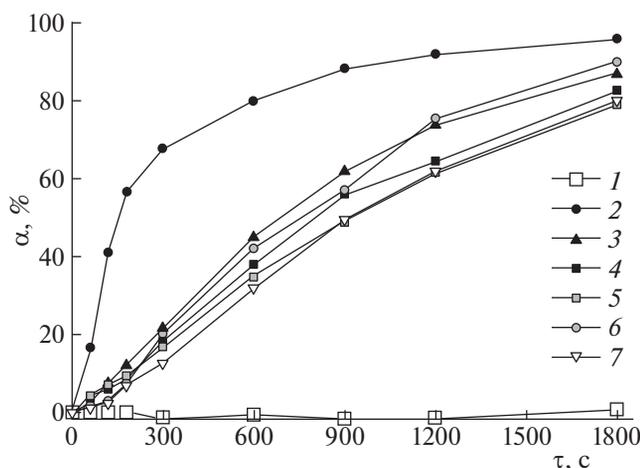
не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии каких-либо промежуточных продуктов процесса фотоокисления, поглощающих излучение в том же диапазоне, что и RhB. Это позволило рассчитать степень превращения  $\alpha$  RhB по формуле (2). Полученные зависимости степени превращения RhB от времени при облучении светом и использовании в качестве катализаторов всех составов VIMEVOX, реперного оксида  $\text{TiO}_2$ , 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 сложноокисных фотокатализаторов [1]. Рассчитанные константы скоростей реакции приведены в табл. 3. Значения кон-

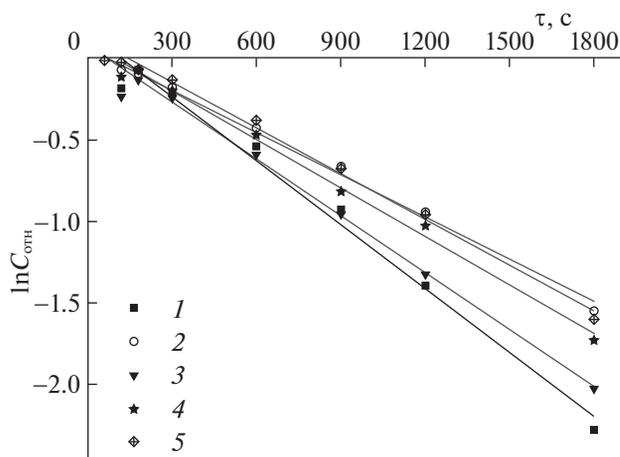
**Таблица 2.** Величины ширины запрещенной зоны  $E_g$  исследуемых образцов

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

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 –  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-d}$ , 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).

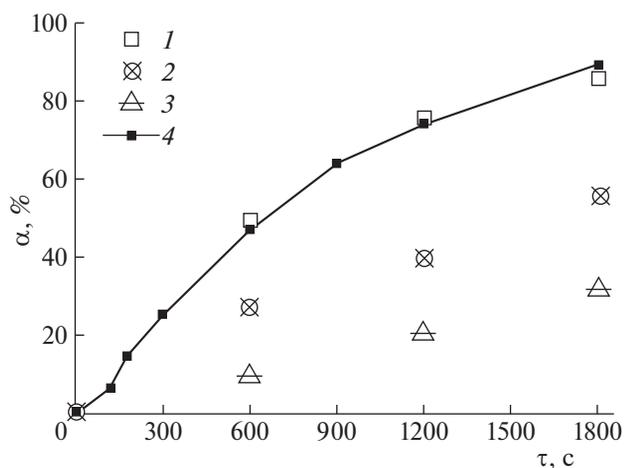
**Таблица 3.** Константы скорости реакции окисления родамина Б в присутствии катализаторов

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

Обозначения:  $\alpha$  – 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

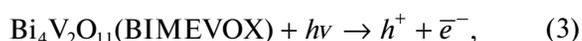


**Рис. 5.** Зависимости степени превращения окисления родамина Б от времени в присутствии оксалата аммония (1), аскорбиновой кислоты (2) и *трет*-бутилового спирта (3); 4 – без акцепторов радикала.

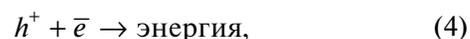
аммония. Указанные соединения вводили по одному в реакционную смесь и анализировали изменение вида спектров и степени превращения RhB в присутствии поглотителя радикалов и без него. Обнаружено, что изменения спектра RhB не происходит и новых линий (кроме полос поглощения поглотителей радикалов) не наблюдается, 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:

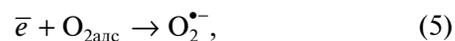
– при поглощении фотонов возникает пара электрон-дырка:



– возможна их рекомбинация с выделением теплоты:



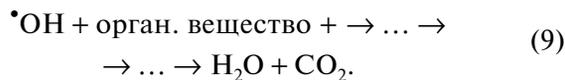
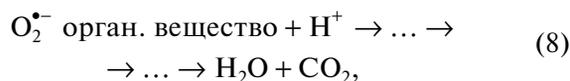
– адсорбированный на поверхности катализатора кислород ( $\text{O}_{2\text{адс}}$ ) являясь акцептором электронов, генерирует радикалы  $\text{O}_2^{\cdot-}$ :



– дырки окисляют  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$  на поверхности катализатора, образуя радикалы  $\cdot\text{OH}$ :



– окисление органического компонента активными частицами с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  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  $(\text{V}(\text{Me})\text{O}_3\text{□}_{0.5})^{2-}$ . 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 – International 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.