

УДК 535.217:544.536.1:544.526.5

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ТИТАНАТА ВИСМУТА $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ

© 2022 г. Е. Д. Фахрутдинова¹, *, Л. С. Егорова¹, В. А. Светличный¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский государственный университет”, Томск, Россия

*E-mail: fakhrutdinovaed@gmail.com

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Разработана методика получения смешанных оксидов титана и висмута на основе метода импульсной лазерной абляции в жидкости. Выявлены основные условия синтеза, влияющие на фазовый состав материалов, получена монофаза со структурой $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Исследована фотокаталитическая активность синтезированных материалов в процессе фоторазложения Родамина Б под действием излучения светодиодного источника (375 нм).

DOI: 10.31857/S0367676522100064

ВВЕДЕНИЕ

Семейство титанатов висмута (ВТО), соединений, образующиеся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, включает четыре основных соединения со стехиометрией $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$. Первоначальный интерес к ВТО был связан с их сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, диэлектрическими свойствами. Эти материалы исследовались в качестве замены керамики на основе свинца в конденсаторах, датчиках и прочих электронных приборах и устройствах хранения информации нового поколения [1–3]. В последние годы значительный интерес вызывают фотокаталитические (ФК) свойства ВТО. Для ФК процессов при УФ и видимом возбуждении интерес представляют как широкозонный $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (~3.0 эВ), так и узкозонный $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (~2.65 эВ). Эти материалы из ряда ВТО обладают наибольшей фотокаталитической активностью и стабильностью [4]. Считается, что ВТО $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ со структурой силленита, имеющее в структуре полиэдры с неподеленной парой электронов Bi—O , которые служат донорами электронов и позволяют лучше разделять фотогенерированные электронно-дырочные пары [5], является перспективным кандидатом в качестве высокоактивного фотокатализатора в области видимого света.

Получают ВТО обычно твердофазным синтезом [6], совместным осаждением растворов солей [7] или золь-гель методом [8]. К недостаткам существующих методов синтеза ВТО структур можно отнести технологические проблемы, связанные с длительностью синтеза порошков опреде-

ленного фазового состава, а также трудности формирования материала с заданной микроструктурой. В данной работе предлагается использовать для синтеза титанатов висмута со структурой $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ метод, основанный на импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости. ИЛА представляет особый интерес, так как при синтезе материалов не используются дополнительные химические прекурсоры, что позволяет получать “чистые” нанокolloиды или порошки при абляции в жидкости или газе [9, 10]. Варьируя состав мишеней, параметры лазерного излучения и реакционную среду можно получать уникальные материалы с желаемыми физико-химическими свойствами [10].

Цель настоящей работы – исследование влияния условий синтеза при импульсной лазерной абляции в жидкости на фазовый состав титанатов висмута (в том числе ставилась задача получения монофазы силленита $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) и исследование оптических и фотокаталитических свойств полученных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов

Синтез материалов осуществляли по следующей методике. Первоначально проводили ИЛА металлических мишеней Bi (99.9% чистоты) и Ti (99.9% чистоты) в дистиллированной воде при воздействии сфокусированного излучения Nd:YAG лазера (LS2131M-20, LOTIS ТП, Республика Беларусь; $\lambda = 1064$ нм, $E_{\text{имп}} = 150$ мДж, $\tau_{\text{имп}} =$

= 7 нс и $f = 20$ Гц). Свежеприготовленные коллоидные растворы смешивались в молярном соотношении $\text{Bi} : \text{Ti} = 12 : 1$ и $24 : 1$ (нестехиометрическое соотношение) и сушились в открытых стеклянных емкостях при 60°C до порошкового состояния (образцы ВТО и ВТхО). Далее образцы отжигались на воздухе при 600°C в течение 4 ч (образцы ВТО_600, ВТхО_600).

Часть свежеприготовленных коллоидов с молярным соотношением $\text{Bi} : \text{Ti} = 12 : 1$ перед сушкой и отжигом подвергалась дополнительной обработке: (1) лазерному облучению в течение 2.5 ч при тех же параметрах лазерного излучения при которых велась абляция; (2) продувке газом CO_2 30 мл/мин в течение 15 мин. Образцы были обозначены ВТО_hv, ВТОhv_600 и ВТО_СO₂ и ВТО_СO₂_600, соответственно. Методика лазерного синтеза двойных оксидов подробно описана в работе [11] на примере силикатов висмута.

Методы исследования материалов

Морфология поверхности материалов изучалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega 3 SBH (Tescan, Чехия).

Удельную поверхность и пористость определяли по низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора TriStar II 3020 (Micromeritics, США). Удельная площадь поверхности рассчитывалась по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Фазовый состав материалов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с монохроматическим $\text{CuK}\alpha$ -излучением (1.54 \AA) в диапазоне углов 2θ от 10 до 80° . Содержание фаз рассчитывалось с помощью программы POWDER CELL 2.4.

Оптические свойства материалов исследовали методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) на спектрофотометре Cary 100 с приставкой DRA-CA-301, Labsphere в интервале длин волн 230 – 800 нм. В качестве эталона измерения использовался MgO . По краю полосы поглощения методом Тауца была оценена ширина запрещенной зоны. Для этого строилась графическая зависимость в координатах (1):

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

где $n = 1/2$ для прямозонного и $n = 2$ – для не прямозонного переходов.

Фотокаталитические свойства материалов были оценены по фоторазложению водного раствора модельного органического красителя Родамина Б ($5 \cdot 10^{-6}$ М) при облучении светодиодным источником (LED) с длиной волны 375 нм и мощностью 51 мВт. Загрузка катализатора составляла 0.5 г/л, объем облучаемой смеси – 30 мл.

Эксперимент проводился с учетом темновой стадии для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Концентрация раствора родамина Б определялась фотометрически с помощью спектрофотометра Cary 100. Константа скорости реакции k (кинетика реакций первого порядка) определялась по тангенсу угла наклона из формулы (2):

$$\ln(C_0/C) = kt, \quad (2)$$

где C_0 – начальное, C – текущее значение концентрации красителя, t – время реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Согласно данным рентгеновской дифракции (табл. 1) образец ВТО состоит преимущественно из фазы оксикарбоната висмута (орторомбическая сингония, PDF#04-014-4950) с присутствием фазы гидроксикарбоната висмута $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (орторомбическая сингония PDF#00-038-0579) и фазы оксида висмута $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (моноклинная сингония PDF#04-016-7495). Появление углеродсодержащих фаз в структуре можно объяснить сушкой коллоидного раствора на воздухе и большим сродством висмута к углероду [11]. Титан содержащих фаз на рентгенограмме обнаружено не было, формируемый оксид титана предположительно находится в аморфном состоянии. Это следует из [12], где при ИЛА титана в воде показало, что получаемые наночастицы оксидных форм титана находятся в аморфном состоянии и только после отжига при 400°C структура приобретает дальний порядок. Данные СЭМ, представленные на рис. 1а показывают, что исходный материал состоит из пластинчатых (ламельлярных) образований, которые могут быть собраны в агломераты микронного размера. Пластинчатая структура обычно характерна для окси- и гидроксикарбонатов висмута [13, 14]. Удельная поверхность ВТО – максимальная из всех полученных образцов – $103 \text{ м}^2/\text{г}$. После отжига при 600°C оксикарбонат висмута разлагается и формируется титанат висмута со структурой $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (кубическая сингония, PDF#00-034-0097), фаза α -оксида висмута остается в том же процентном соотношении. Согласно СЭМ поверхность образца после отжига состоит из частиц сложной формы размером несколько сотен нм (рис. 1б). Удельная поверхность после отжига значительно сокращается ($< 1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Для усиления взаимодействия индивидуальных коллоидов и формирования титаната висмута была проведена дополнительная лазерная обработка смеси коллоидов. Лазерная обработка коллоидов может инициировать взаимодействие между частицами, влиять на фазовый состав и приводить к различным морфологическим изме-

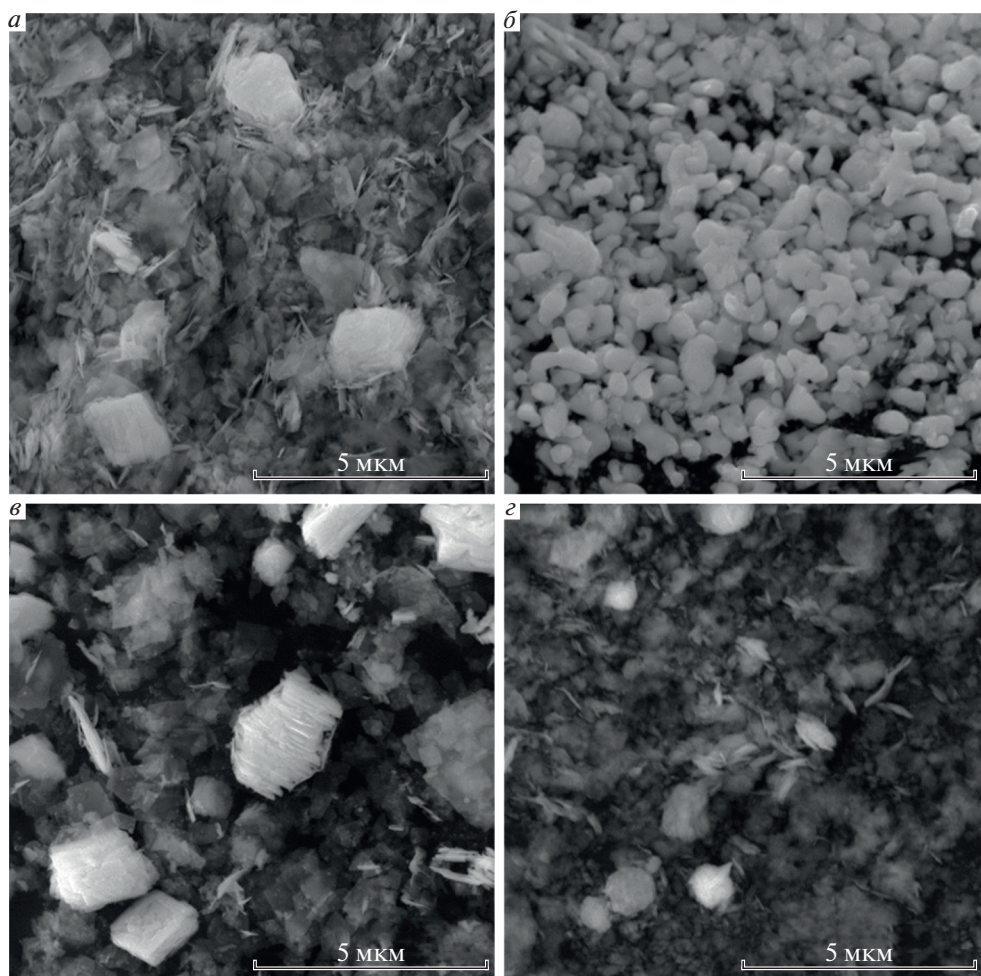


Рис. 1. СЭМ микрофотографии образцов, полученных при различных условиях синтеза: ВТО (а); ВТО₆₀₀ (б), ВТО_{hv} (в), ВТО_{CO₂} (г).

нениям [15, 16]. В данном случае лазерное облучение не привело к значительным изменениям фазового состава. У образца ВТО_{hv} формируются те же фазы, но содержание оксида висмута уменьшается до 7%. Дополнительное лазерное облучение ведет к уменьшению площади удельной поверхности до $24 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно СЭМ (рис. 1в) образец ВТО_{hv} также состоит из ламеллярных образований, которые собраны в более крупные агломераты, по сравнению с образцом без лазерной обработки. После отжига при 600°C в образце также формируется титанат висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и сохраняется 7% стабильного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Морфология образца ВТО_{hv}₆₀₀ аналогична морфологии образца ВТО₆₀₀, а удельная поверхность $< 1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Так как образующийся в коллоидных растворах $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ является устойчивым соединением и не участвует в формировании структуры $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ для увеличения содержания фазы оксикарбоната висмута и уменьшении доли оксида висмута

свежеприготовленная смесь коллоидов была обработана углекислым газом. В образце ВТО_{CO₂} качестве основной фазы в структуре формируется оксикарбонат висмутита без примеси гидроксикарбоната и сохраняется металлический Bi (тригональная сингония, PDF#01-071-4643) в количестве 10%. Удельная поверхность образца составляет $63 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно СЭМ, образец также представлен пластинчатыми образованиями (рис. 1г), которые собраны в агломераты. После отжига образец ВТО_{CO₂}₆₀₀ состоит только из монофазы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (кубическая сингония, PDF#00-034-0097). Согласно СЭМ, морфология образца ВТО_{CO₂}₆₀₀ аналогична морфологии ВТО₆₀₀, представленной на рис. 1б. Отжиг образца также ведет к значительному сокращению удельной поверхности до $< 1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для оценки влияния содержания $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ на оптические и фотокаталитические свойства ВТО дополнительно был синтезирован образец с ббль-

Таблица 1. Фазовый состав, удельная поверхность и ширина запрещенной зоны исследуемых образцов

Образец	Фазовый состав		$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	E_g , эВ
	фаза	содержание, %		
ВТО	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3^*$	85	103	3.39
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	15		2.95
ВТО_600	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	85	<1	2.72
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	15		—
ВТО_hv	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3^*$	93	24	3.24
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	7		—
ВТОhv_600	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	93	<1	2.80
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	7		—
ВТО_СO ₂	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	90	18	3.42
	Bi (метал.)	10		—
ВТО_СO ₂ _600	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	100	<1	2.86
ВТхО	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3^*$	85	10	3.41
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	15		2.95
ВТхО_600	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	80	<1	2.76
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	20		—

* Вместе с оксикарбонатом висмута в образцах присутствует фаза гидроксикарбоната висмута $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ в количестве 5–7%.

шим содержанием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Для этого концентрация титана при синтезе была уменьшена в 2 раза и соотношение Bi : Ti составило 24 : 1. После сушки образец ВТхО также как и ВТО состоял из оксикарбоната висмута с примесью гидроксикарбоната висмута и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Количество α -оксида увеличилось до 15%. После отжига в образце ВТхО_600 содержание $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ увеличивается до 20% (табл. 1). Увеличение содержания $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при отжиге можно связать с тем, что при недостатке титана, часть разложившегося $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ идет на формирование структуры $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, а часть разлагается с формированием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. В пользу данного предположения также свидетельствует исследование фазовых превращений при абляции висмута в воде [17].

На рис. 2а и 2б представлены спектры поглощения полученных образцов. Все исходные образцы имеют один ярко выраженный край полосы поглощения в области 350 нм, который можно отнести к поглощению карбонатов висмута с шириной запрещенной зоны от 3.14–3.45 эВ в зависимости от способа организации структуры [13]. В нашем случае рассчитанная ширина запре-

щенной зоны, оцененная для непрямозонного перехода, составила ~3.4 эВ (рис. 2а, вкладка). Для образцов ВТО и ВТхО в длинноволновой части спектра в области 400–450 нм поглощения наблюдается плечо, которое можно отнести к поглощению $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. α -оксид висмута, непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 2.85–3.00 эВ. В данном случае ширина запрещенной зоны $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ составила 2.95 эВ. После отжига (рис. 2б) в спектрах поглощения образцов присутствует только выраженный длинноволновый край полосы поглощения в области 400–450 нм, рассчитанная ширина запрещенной зоны образцов варьируется от 2.72–2.86 эВ для прямозонного перехода (рис. 2б, вкладка). Эта E_g соответствует титанату висмута со структурой $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Необходимо отметить, что ширины запрещенной зоны $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ близки, поэтому разделить их в спектре затруднительно. Можно предположить, что α -оксид приводит к размытию края полосы поглощения и появлению малоинтенсивного плеча в области 450 нм, для образцов ВТО_600 и ВТхО_600.

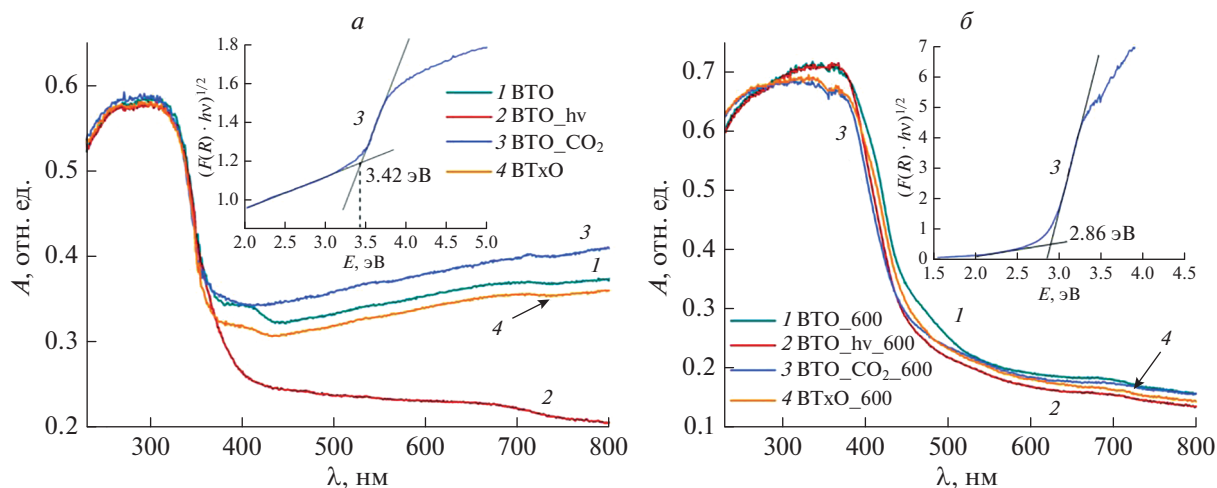


Рис. 2. Спектры поглощения исходных образцов (а) и образцов после отжига 600°C (б). На вставках пример расчета ширины запрещенной зоны по методу Тауца.

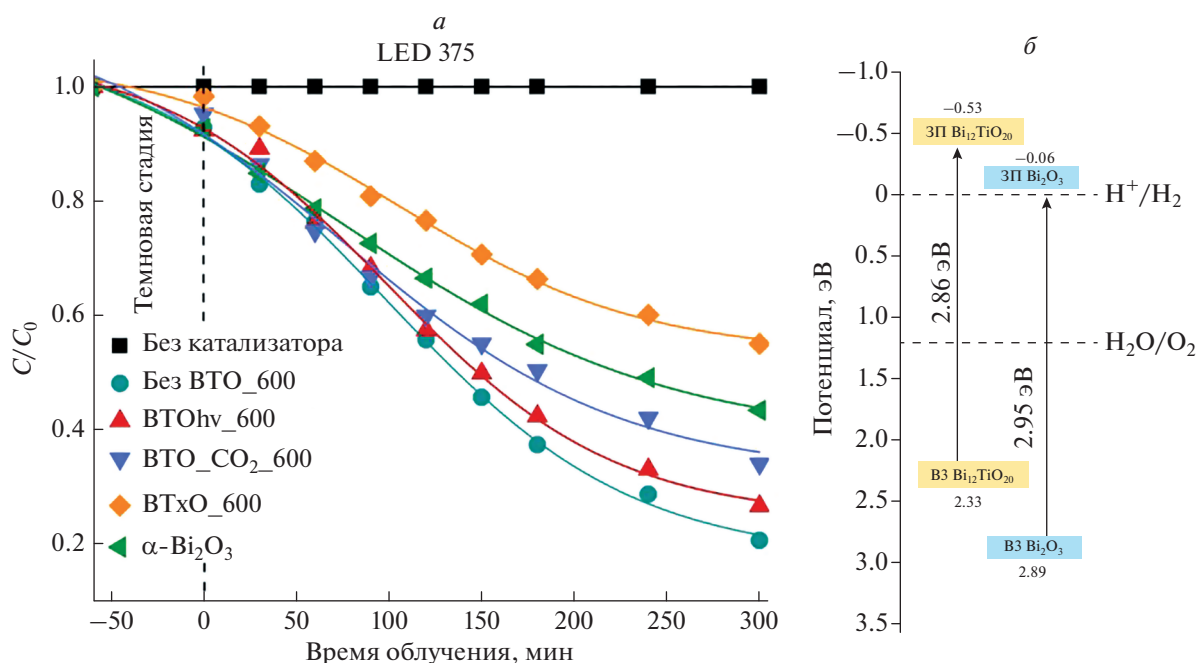


Рис. 3. Кинетические зависимости фотодегradации Родамина Б (а) и рассчитанное положение энергетических зон для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (б).

Результаты исследования ФК активности полученных материалов представлены в виде кинетических кривых (рис. 3а) и констант скорости разложения Родамина Б (табл. 2). В отсутствие катализатора разложение Родамина Б при облучении не происходит. Образец $\text{BTO_CO}_2\text{_600}$ состоящий из монофазы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ не показывает

высокой ФК активности и разрушает краситель на 67% за пять часов облучения ($k = 0.0035 \text{ мин}^{-1}$). Более эффективно фоторазложение красителя происходит на катализаторах, содержащих примесь $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ до 15%. Для образцов BTO_600 и BTOhv_600 , содержащих 7 и 15% $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, константы скорости разложения Родамина Б состав-

Таблица 2. Константы скорости фотораспада Родамина Б

Образец	k , мин ⁻¹
ВТО_СО ₂ _600	0.0035
ВТО_600	0.0043
ВТО _{hν} _600	0.0051
ВТ _х О_600	0.0018
α-Bi ₂ O ₃	0.0025

вили 0.0043 и 0.0051 мин⁻¹, соответственно. Увеличение ФК активности ВТО_600 и ВТО_{hν}_600 можно связать с формированием гетеропереходов II типа между Bi₁₂TiO₂₀ и α-Bi₂O₃ [18]. Основанием для данного предположения послужила теоретическая оценка положения валентной зоны и зоны проводимости согласно методике, представленной в [19–21]. С учетом экспериментально определенной по методу Тауца ширины запрещенной зоны (табл. 1), положение валентных зон и зон проводимости Bi₁₂TiO₂₀ и α-Bi₂O₃ (рис. 3б) близки к данным авторов [21]. Такой сформированный гетеропереход, относящийся ко II типу, благоприятен для разделения фотогенерированных носителей заряда и позволяет увеличивать эффективность ФК процесса [18]. Однако, при дальнейшем увеличении содержания α-Bi₂O₃ до 20% образец ВТ_хО_600 ФК активность образца значительно падает. Сам α-Bi₂O₃ также имеет невысокую ФК активность ($k = 0,0024$ мин⁻¹). Увеличение содержания α-Bi₂O₃ может уменьшить у поверхности площадь гетеропереходов II типа и/или увеличить число центров рекомбинации, что приведет к снижению ФК активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние условий синтеза на структуру и морфологию титаната висмута, получаемого из индивидуальных коллоидов, синтезированных импульсной лазерной абляцией титана и висмута.

Показано, что дополнительное лазерное облучение коллоидов ведет к уменьшению площади удельной поверхности с 103 до 24 м²/г за счет укрупнения и агломерирования частиц и уменьшению содержания α-оксида висмута в образцах. Полностью избавиться от α-Bi₂O₃ помогает продувка свежеполученной смеси коллоидов углекислым газом. С другой стороны, увеличить количество α-Bi₂O₃ в конечном образце можно за счет уменьшения доли титана в образцах при синтезе.

Исследование ФК активности показало, что лучшую активность проявляют образцы, которые помимо фазы силленита Bi₁₂TiO₂₀ содержат до 15% α-Bi₂O₃ за счет формирования гетероструктуры между Bi₁₂TiO₂₀ и α-Bi₂O₃. Монофазный образец Bi₁₂TiO₂₀ и образец Bi₁₂TiO₂₀ с большим содержанием α-оксида висмута (20%) наименее активны при разложении Родамина Б.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bubbarao E.C.* // Phys. Rev. 1961. V. 122. No. 3. P. 804.
2. *Fouskova A., Cross L.E.* // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. No. 7. P. 1834.
3. *Chiang Y.M., Farrey G.W., Soukhovjak A.N.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. No. 25. P. 3683.
4. *Naciri Y., Hsini A., Ahdour A. et al.* // Chemosphere. 2022. V. 300. Art. No. 134622.
5. *Wei W., Dai Y., Huang B.B.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 5658.
6. *Subohi O., Kumar G.S., Malik M.M.* // Optik. 2013. V. 124. P. 2963.
7. *Xu S., Shangguan W., Yuan J. et al.* // Mater. Sci. Engin. B. 2007. V. 137. P. 108.
8. *Fang G., Wang L., Zhang G. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. Art. No. 16388.
9. *Mihailescu I.N., Caricato A.P.* Pulsed laser ablation: advances and applications in nanoparticles and nanostructuring thin films. Singapore: Jenny Stanford Publishing, 2018. 580 p.
10. *Zeng H., Du X.-W., Singh S.C. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 1333.
11. *Shabalina A.V., Fakhrudinova E.D., Golubovskaya A.G. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 575. Art. No. 151732.
12. *Fakhrudinova E.D., Shabalina A.V., Gerasimova M.A. et al.* // Materials. 2020. V. 13. Art. No. 2054.
13. *Cen W., Xiong T., Tang C. et al.* // Ind. Engin. Chem. Res. 2014. V. 53. Art. No. 15002.
14. *Dong F., Xiong T., Wang R. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 6631.
15. *Izgaliev A.T., Simakin A.V., Shafeev G.A. et al.* // Quantum Electron. 2004. V. 34. No. 1. P. 47.
16. *Adams D.P., Murphy R.D., Saiz D.J. et al.* // Surf. Coat. 2014. V. 248. P. 38.
17. *Svetlichnyi V.A., Fakhrudinova E.D., Nazarova T.S. et al.* // Solid State Phenom. 2020. V. 312. P. 172.
18. *Wang Y., Wang Q., Zhan X. et al.* // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 8326.
19. *Butler M.A., Ginley D.S.* // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. P. 228.
20. *Nethercot Jr. A.H.* // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 1088.
21. *Wang L., Li H., Zhang S. et al.* // Solid State Sci. 2020. V. 100. Art. No. 106098.

Laser assisted synthesis of bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ for application in photocatalysis**E. D. Fakhrutdinova^{a, *}, L. S. Egorova^a, V. A. Svetlichnyi^a**^a *National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia***e-mail: fakhrutdinovaed@gmail.com*

A technique of preparation mixed oxides of titanium and bismuth based on the pulsed laser ablation in a liquid method has been developed. The main synthesis conditions affecting the phase composition of materials are revealed, and a monophase with the $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ structure is obtained. The photocatalytic activity of materials during the photodecomposition of Rhodamine B under the action of LED radiation (375 nm) was studied.