

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 542.973

ПОВЫШЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВИСМУТАТОВ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ
ГЕТЕРОСТРУКТУР С КАРБОНАТОМ ВИСМУТИЛА

© 2022 г. А. В. Штарева^{а, *}, Д. С. Штарев^а, М. И. Баланов^а, В. О. Крутикова^б, И. А. Астапов^б

^аДальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия

^бИнститут тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, ул. Ким Ю. Чена, 65, Хабаровск, 680000 Россия

*e-mail: shtareva_anna@mail.ru

Поступила в редакцию 16.02.2022 г.

После доработки 07.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

Исследованы фотокаталитические свойства гетероструктур, состоящих из различных висмутатов стронция и карбоната висмутила. Обнаружен эффект повышенной фотокаталитической активности гетероструктур типа $Sr_xBi_yO_z/(BiO)_2CO_3$ для различных висмутатов стронция. Установлено, что повышение фотокаталитической активности подобных гетероструктур связано с образованием гетероперехода II-типа.

Ключевые слова: фотокатализаторы видимого света, висмутаты стронция, карбонат висмутила

DOI: 10.31857/S0044457X2209015X

ВВЕДЕНИЕ

Висмутаты различных щелочноземельных металлов в последнее время интенсивно исследуются. Среди последних работ можно выделить исследование следующих соединений данного класса: $CaBi_2O_4$ [1–3], $Ca_4Bi_6O_{13}$ [2–4], $CaBi_6O_{10}$ [5, 6], $Ca_6Bi_6O_{15}$ [2], $Ca_5Bi_{14}O_{26}$ [2, 3], $CaBiO_3$ [7], $Ca_2Bi_2O_5$ [3] и $CaBi_2O_{6-x}$ [8] (висмутаты кальция); $SrBi_4O_7$ [9], $SrBi_2O_4$ [10, 11], $Sr_2Bi_2O_5$ [12–14], $Sr_3Bi_2O_6$ [15, 16] и $Sr_6Bi_2O_{11}$ [15] (висмутаты стронция); $BaBiO_3$ [17–21] и $BaBi_2O_4$ [22] (висмутаты бария); $Bi_{26-x}Mg_xO_{40}$ [23] (висмутат магния). Приведенный список исследованных висмутатов различных щелочноземельных металлов неполный, но видно, что данные материалы являются перспективным классом фотокатализаторов видимого света, что обусловлено широким спектром области их практического использования. Это и эффективное разложение органических соединений [7, 15], и фотолиз воды [21], и фотокаталитическое восстановление CO_2 [22].

Приведенные статьи, как правило, описывают свойства фотокаталитически активных материалов. Следовательно, можно столкнуться со своеобразной систематической ошибкой: есть много данных о свойствах активных фотокатализаторов, и практически нет информации об оптических, структурных и других свойствах неактивных материалов. Данная тенденция, опасна, так

как искажает представления о фотокаталитически активных материалах и мешает правильному и независимому анализу закономерностям изменения их свойств.

Кроме исследования собственной фотокаталитической активности различных соединений, научные группы решают вопросы ее повышения. Как правило, при этом прибегают к легированию фотокатализаторов благородными или редкоземельными металлами: серебром [24, 25], палладием [26], церием [27], лантаном [14]. Однако их использование ведет к значительному удорожанию фотокаталитического материала, а увеличение фотокаталитической активности может быть ограниченным из-за увеличения скорости рекомбинационных процессов на создаваемых в ходе легирования дефектах.

Недавно показано [28], что фотокаталитически активные полупроводники могут значительно увеличивать собственную фотокаталитическую активность при добавлении фотокаталитически неактивного соединения, такого как карбонат стронция. В работе [29] отмечено, что подобный подход может привести не только к усилению фотокаталитической активности, но и к появлению фотокаталитических свойств у фотокаталитически неактивных соединений. В работе [30] показано, что эффект повышения каталитической активности при добавлении углеродсодержащего сокатализатора наблюдается и для

палладиевых катализаторов, что значительно расширяет спектр материалов, для которых может наблюдаться данный эффект.

Настоящая работа является продолжением исследований [29]. Цель работы исследовать фотокаталитическую активность гетероструктур, состоящих из висмутатов стронция различного состава, с одной стороны, и карбоната висмута — с другой.

Выбор объектов исследования обусловлен следующими соображениями. Три висмутата стронция, использованные в настоящем исследовании: $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$, представляют собой репрезентативную выборку. Полученные одним методом они обладают близкими морфологическими характеристиками (размер, удельная площадь поверхности и др.). Фотокаталитические свойства этих материалов тщательно изучены и объяснены [15]: среди них присутствует активный фотокатализатор ($\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$), фотокаталитически неактивный полупроводник ($\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$), а также соединение с промежуточными свойствами ($\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$). Подробно исследованы люминесцентные свойства этих висмутатов стронция [31]. Наблюдается обратная ситуация: наиболее выражены люминесцентные свойства у $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ занимает промежуточную позицию, у $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ они отсутствуют.

Выбор в качестве второго элемента гетероструктуры карбоната висмута ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) оправдан. С одной стороны, карбонат висмута как перовскитоподобный материал со структурой Ауривилиллиуса проявляет самостоятельную фотокаталитическую активность [32–34]. С другой стороны, предыдущие исследования были посвящены карбонату катиона А (стронция). Поэтому логично исследовать свойства гетероструктур, в обеих частях которой будет присутствовать катион В — висмут.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для получения висмутатов стронция в качестве прекурсоров использовали реактивы производства ACROS Chemicals чистоты не менее 99.5% без дополнительной подготовки. Для получения гетероструктур применяли коммерческий карбонат висмута производства ООО “Вектон” с чистотой не менее 99%. Этиловый спирт производства “Вектон”, использованный в ходе синтеза, имел чистоту не менее 99.8%. Для оценки фотокаталитической активности использовали фенол производства Aldrich чистоты не менее 99.5%. Для сравнения фотокаталитической активности исследуемых гетероструктур применяли коммерческий диоксид титана марки P25 (Evonik).

Методика синтеза объектов исследования. Синтез трех чистых фаз висмутата стронция ($\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$) проводили по методике, описанной в [15]. Сначала смешивали стехиометрические соотношения нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и оксида висмута Bi_2O_3 , растирали в агатовой ступке с абсолютным этиловым спиртом. Затем смесь прекурсоров подвергали двухступенчатому нагреву на воздухе. На первом этапе смесь прокаливали при 650°C в течение 24 ч, в результате чего происходило разложение нитрата стронция до оксида стронция (SrO). На втором этапе (отжиг производили в течение 24 ч) образовались соответствующие фазы висмутатов стронция: $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ при 700°C , $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ при 825°C и $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ при 775°C .

Полученные чистые фазы висмутатов стронция использовали для синтеза гетероструктур $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{O}_z/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ с различным массовым соотношением висмутатной и карбонатной частей. Синтез проводили по методике, описанной в [28, 29]. Образцы получали измельчением и последующим спеканием X мас. % соответствующего висмутата стронция и $Y = 100 - X$ мас. % $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Спекание образцов гетероструктур происходило при температуре синтеза соответствующих чистых фаз висмутатов стронция в течение 72 ч с периодическим перетирированием через каждые 12 ч. Для каждого из висмутатов стронция описанным методом получено 11 образцов гетероструктур, с шагом в 10 мас. %. Все синтезированные гетероструктуры обозначены следующим образом: $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{O}_z/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (X/Y), где $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{O}_z = \text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$, X и Y — весовые соотношения соответствующих компонентов.

Методы характеристики объектов исследования. Фазовый состав образцов анализировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku Mini Flex II (Япония) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Съемку проводили в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом 0.02° , скорость сканирования — 2 град./мин, напряжение 15 кВ. Идентификацию фаз и их содержание в образце производили с помощью программного пакета PDXL (ver. 1.8.1.0).

Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, TESCAN, Чехия) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Элементный состав и его распределение в синтезированных гетероструктурах устанавливали методом энергодисперсионной спектроскопии (X-MaxN, Oxford Instruments).

Зарядовые состояния, в которых находятся элементы в объектах исследования, и потенциал потолка валентной зоны (для карбоната висмута) определяли методом рентгеновской фото-

электронной спектроскопии (ПФЭС) на спектрометре Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi (AlK α -излучение, 1486.6 эВ, спектральное разрешение 0.5 эВ); эталонная линия углерода C1s (связь C–C) взята при энергии связи 284.8 эВ [35].

Измерение размеров частиц висмутатов стронция и карбоната висмута, из которых впоследствии получали исследуемые гетероструктуры, производили с помощью анализатора размеров частиц Nanotracs Ultra.

Оптические свойства полученных гетероструктур исследовали методом спектроскопии диффузного отражения. Для этого регистрировали спектры диффузного отражения в форме $A(\lambda) = 1 - R(\lambda)$ в спектральном диапазоне 250–1250 нм при нормальных условиях с использованием УФ-Вид-БИК-спектрофотометра Cary 5000 и внешней интегрирующей сферы DRA 2500; в качестве стандартного образца сравнения использовали оптически чистый сульфат бария BaSO $_4$.

Определение фотокаталитической активности. Фотокаталитическую активность всех синтезированных образцов гетероструктур из висмутатов стронция различного состава и карбоната висмута исследовали по скорости разложения фенола в водном растворе в их присутствии под действием света. В целом условия фотокаталитического теста соответствовали условиям, при которых исследовали фотокаталитические активности чистых висмутатов стронция [15]: реактор периодического типа с боковым кварцевым окном; перед облучением водную суспензию образцов гетероструктур (концентрация 1.0, 300 мл) предварительно гомогенизировали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин, затем добавляли водный раствор фенола до общей концентрации 100 ppm; затем полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 ч в темноте до достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Образцы облучали ксеноновой лампой мощностью 150 Вт (OSRAM) через оптический отсекающий фильтр, устанавливая удаление УФ-излучения с длиной волны ниже 300 нм (световая мощность 7 мВт/см 2).

Через определенные промежутки времени из реакторов отбирали аликвоты и фильтровали через фильтр Minisart (диаметр пор 0.2 мкм) для удаления твердых частиц перед анализом концентрации фенола с помощью ВЭЖХ (жидкостный хроматограф 1260 Infinity, оснащенный УФ-детектором и колонкой Agilent Technologies C18). Подвижная фаза представляла собой смесь метанола/воды в соотношении 50/50 по объему; длина волны детектирования составляла 210 нм при ширине полосы 4 нм. Фотокаталитическую активность образцов оценивали по скорости фотодегradации фенола с использованием кинетического выражения:

$$C(t) = C_0 - kt,$$

где C_0 – начальная концентрация фенола, t – время облучения, k – константа скорости дегradации квазипервого порядка.

Чтобы сравнить результаты с другими фотокатализаторами определяли фотокаталитическую активность диоксида титана при тех же условиях эксперимента (соотношение между фотокатализатором и водным раствором фенола, концентрация фенола и т.д.), что и при исследовании фотокаталитической активности гетероструктур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав синтезированных гетероструктур исследовали методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы всех гетероструктур типа Sr $_x$ Bi $_y$ O $_z$ /(BiO) $_2$ CO $_3$ (Sr $_x$ Bi $_y$ O $_z$ = Sr $_2$ Bi $_2$ O $_5$, Sr $_3$ Bi $_2$ O $_6$ и Sr $_6$ Bi $_2$ O $_{11}$) с различным массовым соотношением компонентов представлены на рис. 1. Все гетероструктуры проявляют хорошую степень кристалличности и отсутствие аморфных фаз. Видно, как происходит изменение рентгенограмм гетероструктур Sr $_x$ Bi $_y$ O $_z$ /(BiO) $_2$ CO $_3$ при изменении их состава.

С увеличением доли карбоната висмута и уменьшением доли висмутатов стронция происходит уменьшение интенсивностей рефлексов соответствующих фаз. Соотношение между висмутатом стронция и карбонатом висмута (BiO) $_2$ CO $_3$, определенное по полученным рентгенограммам приведено в табл. 1. С точностью, ограниченной точностью метода рентгенофазового анализа, соотношение компонентов в гетероструктурах соответствуют ожидаемым.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

На рис. 2а–2в приведены изображения типичных частиц гетероструктур, содержащих 80 мас. % висмутата стронция и 20 мас. % карбоната висмута, полученных методом СЭМ. Видно, что во всех случаях удается получить гетероструктуры с выраженным интерфейсом – границей раздела между висмутатной и карбонатной частями композиции. Данные картирования частиц показывают, что светлые области СЭМ-изображений соответствуют карбонату висмута, а темные – висмутатам стронция.

На рис. 2г–2е на примере гетероструктуры Sr $_6$ Bi $_2$ O $_{11}$ /(BiO) $_2$ CO $_3$ показано, как соотношение компонентов влияет на внешний вид получаемых частиц. Видно, что при увеличении доли карбоната висмута в составе гетероструктуры, он бо-

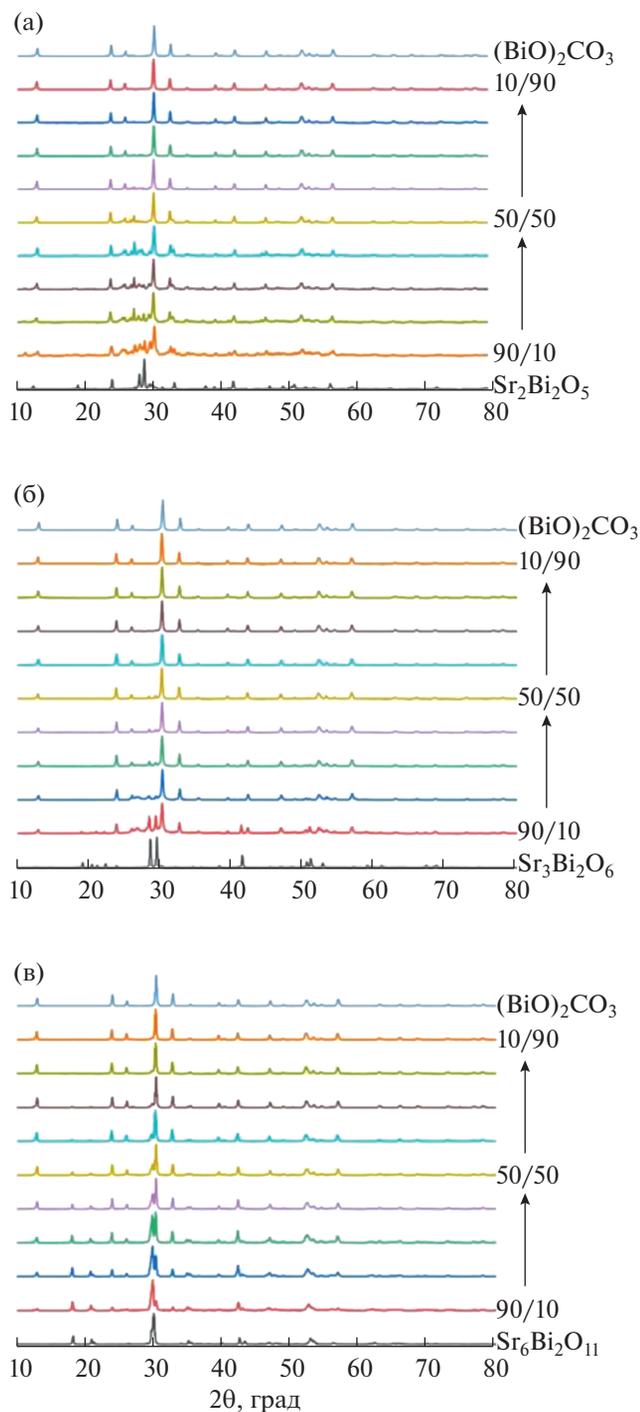


Рис. 1. Рентгенограммы гетероструктур $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (а) $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (б) и $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (в) с различным массовым соотношением компонентов. Числами через дробь обозначено массовое соотношение компонентов: доля висмутата стронция/доля карбоната висмутила.

лее полно покрывает поверхность висмутатов стронция.

Таким образом, выбранный способ получения гетероструктур позволяет эффективно управлять

соотношением компонентов в гетероструктурах и оказывает прямое действие на площадь границы между компонентами.

Распределение частиц по размерам

На рис. 3 приведены гистограммы распределения частиц висмутатов стронция и карбоната висмутила по размерам.

Видно, что в анализируемых гетероструктурах висмутатная и карбонатные части имеют различные относительные размеры. Так, в гетероструктуре $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ частицы висмута стронция, имеющие размер 486–578 нм, немного меньше частиц карбоната висмутила размером 687–972 нм. Для гетероструктуры $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ наблюдается противоположная картина: частицы висмута стронция, имеющие размер 3.89–4.62 мкм, больше частиц карбоната висмутила. Гетероструктура $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ образована частицами примерно одинакового размера — частицы висмутата стронция в ней имеют размер 818–972 нм. Ранее показано [25], что различия в относительных размерах висмутатной и карбонатной частей гетероструктур может оказывать существенное влияние на их фотокаталитическую активность.

Оптические свойства карбоната висмутила

Оптические свойства чистого карбоната висмутила в последнее время детально исследовались несколькими группами [32–34]. Однако полученные в них значения ширины запрещенной зоны в значительной степени зависят от выбранного метода синтеза, размеров и формы частиц. Согласно обзору [33], ширина запрещенной зоны карбоната висмутила может изменяться от 2.87 до 3.55 эВ. Поэтому для целей настоящего исследования было проведено исследование оптических свойств карбоната висмутила, использованного для получения гетероструктур.

На рис. 4 приведен спектр диффузного отражения коммерческого карбоната висмутила, использованного для получения гетероструктур.

Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) для него определялась методом Тауца в приближении непрямых переходов и с учетом преобразования Кубелки–Мунка. Полученное значение $E_g = 3.39$ эВ попадает в указанный выше диапазон и в точности соответствует ширине запрещенной зоны, определенной, например, в работе [36]. Примечательно, что практически аналогичное значение (372 нм) можно получить при интерполяции линейного участка спектра диффузного отражения до уровня $R = 100\%$.

Таблица 1. Фазовый состав гетероструктур $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{O}_z/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ с различным массовым соотношением компонентов по данным рентенофазового анализа

Ожидаемое соотношение компонентов (доля висмутата/ доля карбоната)	Соотношение компонентов в образцах по данным РФА (доля висмутата/доля карбоната)		
	$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	$\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	$\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$
100/0	100/0	100/0	100/0
90/10	90/10	91/9	88/12
80/20	78/22	81/19	78/22
70/30	71/29	69/31	70/30
60/40	61/39	59/41	58/42
50/50	51/49	49/51	48/52
40/60	41/59	40/60	42/58
30/70	29/71	29/71	32/68
20/80	21/79	21/79	18/82
10/90	10/90	12/88	12/88
0/100	0/100	0/100	0/100

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и зонная структура гетероструктур из карбоната стронция и карбоната висмутила

РФЭС-спектры всех элементов, входящих в состав карбоната висмутила, а также обзорный спектр приведен на рис. 5. Каждая линия из дуплетной линии висмута (рис. 5б) простая и описывается одной гауссианой. Линия с максимумом на 164.4 эВ соответствует линии $\text{Bi}4f_{5/2}$, а с максимумом на 159.9 эВ – $\text{Bi}4f_{7/2}$. При этом весь висмут присутствует в состоянии Bi^{3+} . Линия кислорода (рис. 5в), напротив, является сложной и раскладывается в сумму трех гауссиан. Полоса с наименьшей энергией связи соответствует кислороду в ионе висмутила (BiO), две остальные полосы – кислороду в карбонате (C-O и C=O). Линия углерода (рис. 5г) является наиболее сложной и состоит из 4 отдельных линий. Несмотря на это, все эти отдельные линии связаны или с углеродом в структуре карбоната, или со связью C-S . Таким образом, коммерческий карбонат висмутила, использованный для получения гетероструктур, достаточно чистый и не содержит примесей.

Для того, чтобы определить потенциал потолка валентной зоны (E_{VB}) карбоната висмутила исследован низкоэнергетический край линии $\text{O}2p$ (рис. 6). Видно, что потенциал потолка валентной зоны карбоната висмутила составляет 1.87 эВ. Полученное значение потенциала потолка валентной зоны близко величине 1.57 эВ, полученной для карбоната висмутила в работе [32].

Зонные структуры висмутатов стронция получены ранее [15], а экспериментальные данные настоящего исследования позволяют предложить следующие зонные структуры исследуемых гетероструктур (рис. 7).

Видно, что зонные структуры $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ имеют много общего. Во-первых, ширины запрещенных зон этих висмутатов стронция сопоставимы с шириной запрещен-

ной зоны карбоната висмутила. Во-вторых, потенциал дна зоны проводимости карбоната висмутила (–1.52 эВ отн. HNE) лишь немного менее электроотрицателен, чем у висмутатов стронция (–1.56 и –1.69 эВ для $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ соответственно). Для гетереструктуры $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ наблюдается другая картина: ширина запрещенной зоны висмутата стронция существенно меньше, чем у карбоната висмутила, а потенциалы их зон проводимости сильно различаются.

Таким образом, в гетероструктурах $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ может наблюдаться эффект повышения фотокаталитической активности, обнаруженный ранее для систем $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/\text{SrCO}_3$ и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/\text{SrCO}_3$ и обусловленный формированием гетероперехода II типа [29]. В рамках предложенной в [29] модели повышение фотокаталитической активности обусловлено следующим. Активирующее излучение производит генерацию электрон-дырочных пар. Затем некоторые фотоэлектроны могут мигрировать через интерфейс из висмутатной части композиции в карбонатную, так как потенциалы из зон проводимости достаточно близки. Таким образом, при создании гетероструктур подобного типа повышение фотокаталитической активности достигается в основном за счет пространственного разделения фотоносителей, а, следовательно, и реакционных центров протекания окислительной и восстановительной полуреакций.

Исходя из полученных зонных структур, можно предположить, что в гетероструктурах $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ может наблюдаться эффект повышения фотокаталитической активности, а в гетероструктурах $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ – нет.

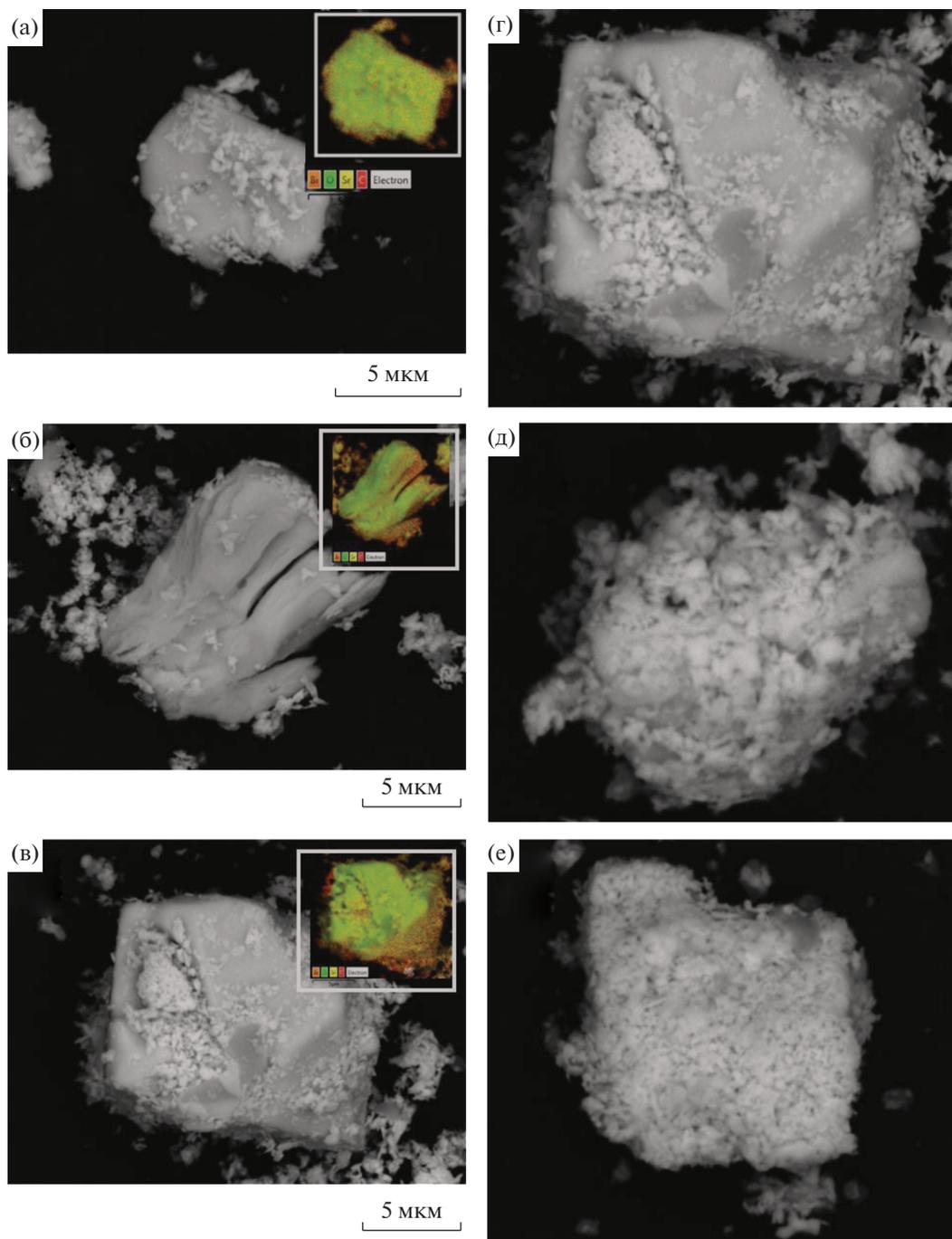


Рис. 2. СЭМ-изображения и их энергодисперсионные картирования (на вставках) (а)–(в) типичных частиц $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (80/20) (а), $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (80/20) (б) и $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (80/20) (в); СЭМ-изображения типичных частиц $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ с различным отношением висмутат/карбонат (г)–(е): 80/20 (г), 50/50 (д) и 20/80 (е).

Фотокаталитическая активность

На рис. 8 показано как влияет доля карбоната висмутила в составе гетероструктур типа $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{O}_z/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ на их фотокаталитическую активность. Видно, что для гетероструктуры $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ наблюдается увеличение (точнее появление) фо-

токаталитической активности при определенном содержании карбоната висмутила. Наиболее выражен этот эффект при содержании карбоната висмутила 40–50 мас. %. В целом при содержании карбоната висмутила в гетероструктуре от 10 до 60 мас. % их фотокаталитическая активность со-

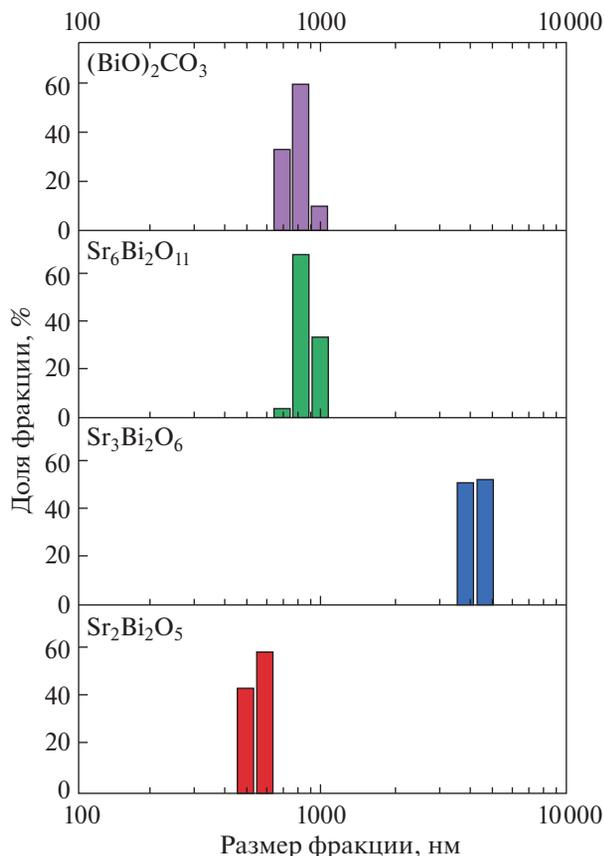


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц висмутатов стронция и карбоната висмутила по размерам.

поставима или превосходит активность коммерческого диоксида титана, определенную при тех же условиях для сравнения.

Для гетероструктуры $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ситуация иная. И сам висмутат стронция $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ [15] и карбонат висмутила [32–34] $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ обладают фотокаталитической активностью. Незначительное увеличение фотокаталитической активности наблюдается лишь при 70 мас. % карбоната висмутила в гетероструктуре. Но данное повышение активности достоверное, но очень незначительное.

Ранее показано [15], что чистый висмутат стронция $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ проявляет высокую фотокаталитическую активность. Но добавление к нему карбоната висмутила не сопровождается увеличением фотокаталитической активности. Как видно из рис. 8, по мере увеличения доли $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ происходит лишь уменьшение фотокаталитической активности из-за уменьшения доли активного компонента.

Напомним, что в работе исследуются фотокаталитические свойства висмутатов стронция — щелочноземельного металла. Его присутствие в водном растворе фенола может изменять кислотность, что может влиять на скорость разложения фенола. Действительно, присутствие в водном растворе исследуемых гетероструктур смещает pH в щелочную область. Наиболее выражен этот процесс для гетероструктур типа $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, наименее — для $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Однако для всех рассматриваемых в работе типов гетероструктур отсутствует явная корреляция между фотокаталитиче-

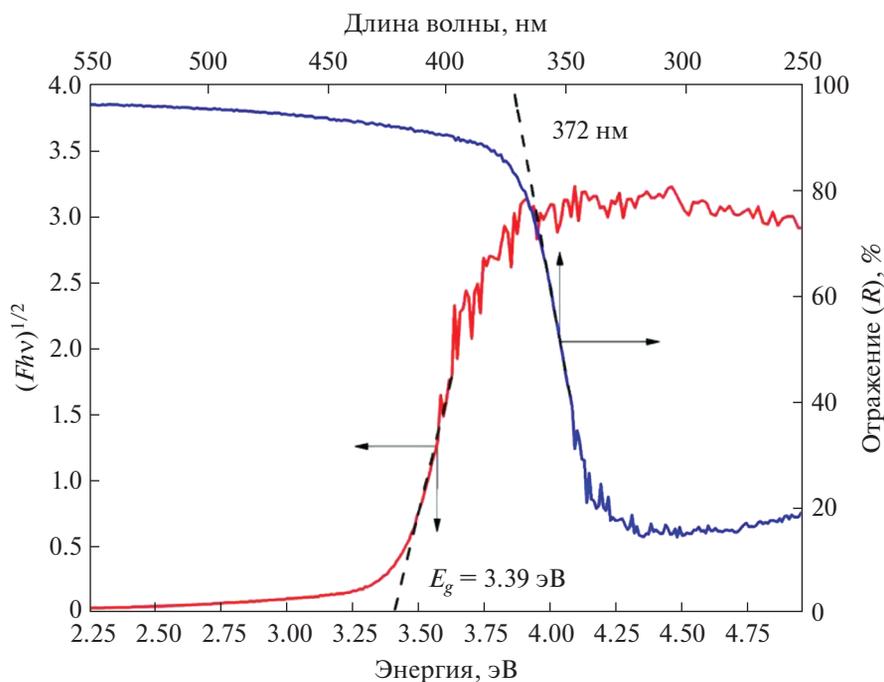


Рис. 4. Спектр диффузного отражения и график Тауца в приближении непрямых переходов для карбоната висмутила.

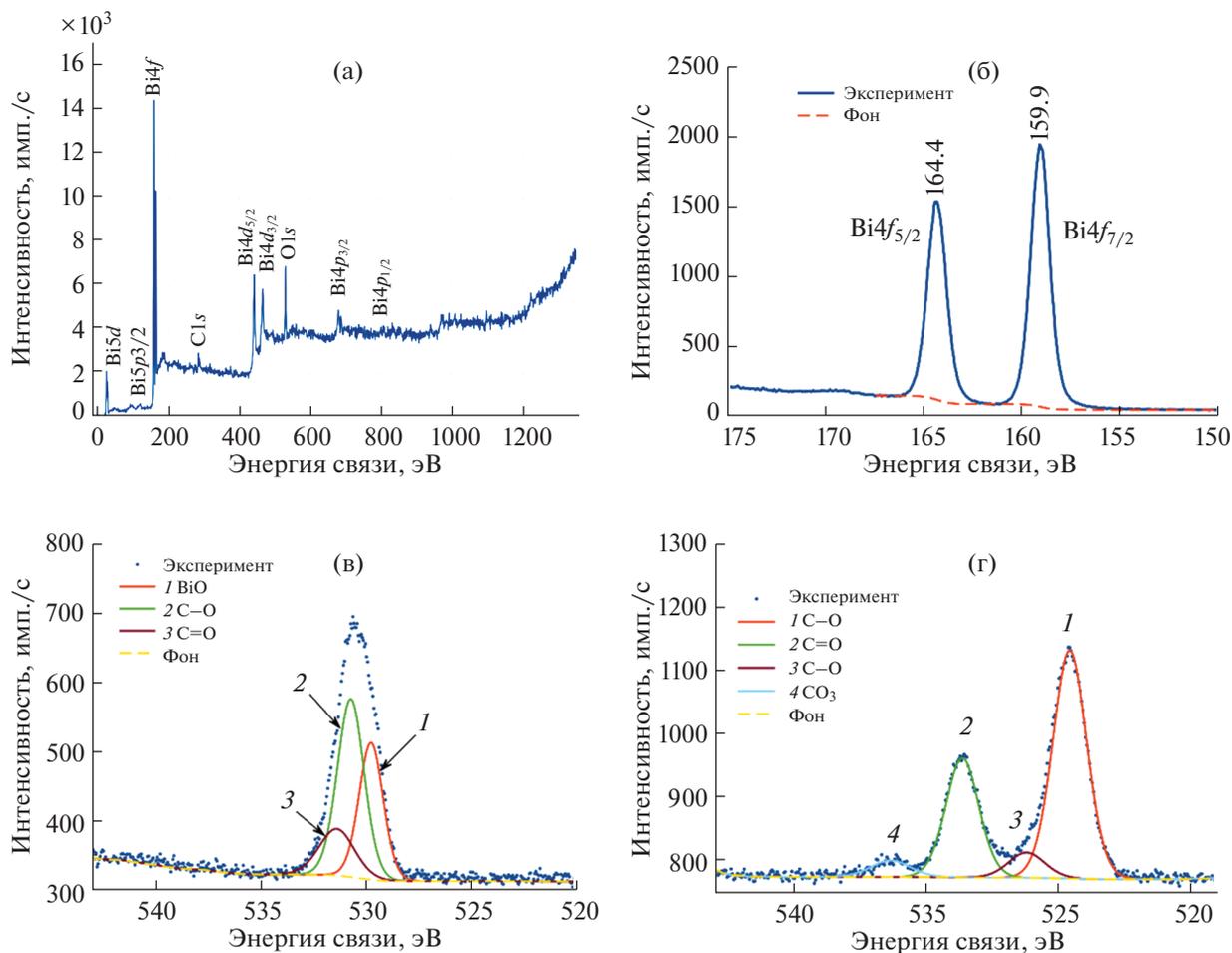


Рис. 5. РФЭС-спектры карбоната висмута: обзорный (а), а также в области характерных энергий связи Bi4f(б), O1s (в) и C1s (г).

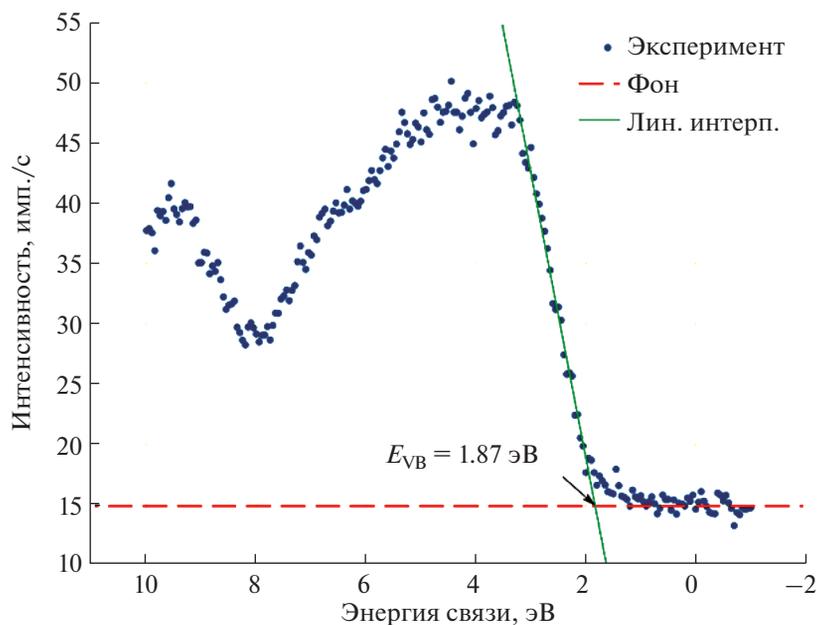


Рис. 6. РФЭС-спектр карбоната висмута. Горизонтальная пунктирная линия – фон, сплошная наклонная прямая линия – линейная экстраполяция низкоэнергетического края РФЭС-спектра. Шкала энергии связи представлена относительно ННЭ в соответствии с методикой, представленной в [37].

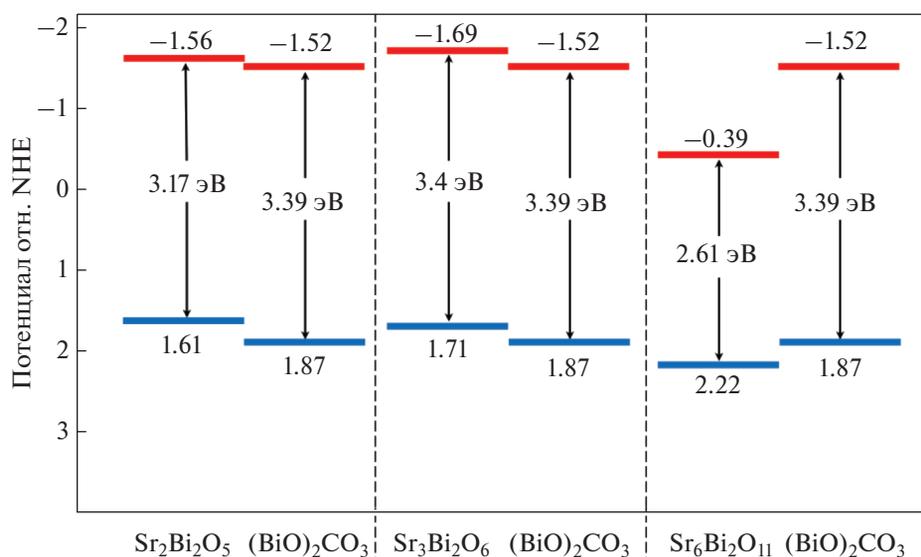


Рис. 7. Зонные структуры гетероструктур из различных висмутатов стронция и карбоната висмута.

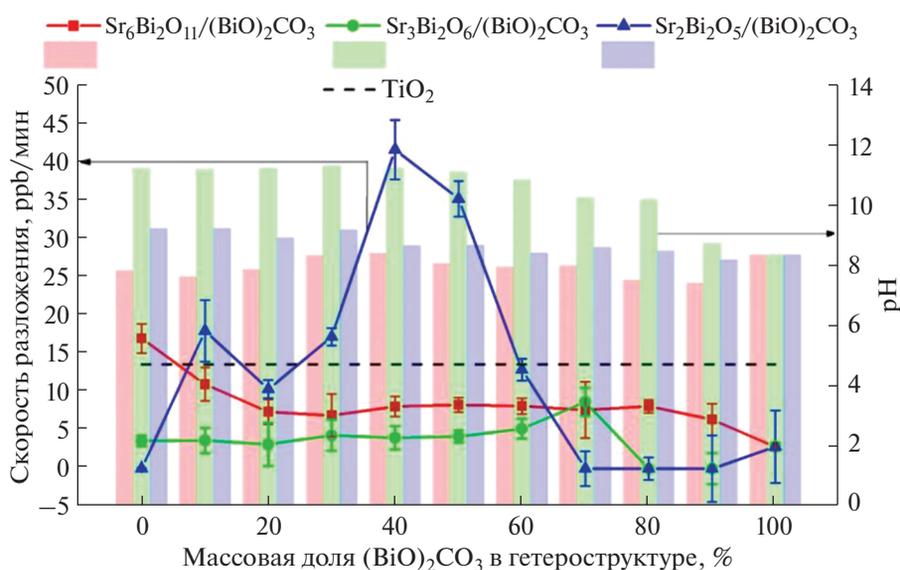


Рис. 8. Зависимость фотокаталитической активности гетероструктур типа $\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{O}_z / (\text{BiO})_2\text{CO}_3$ от доли карбоната висмута.

ской активностью и кислотностью водного раствора фенола.

Численное моделирование интерфейса

Для объяснения эффекта увеличения фотокаталитической активности гетероструктур $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5 / (\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6 / (\text{BiO})_2\text{CO}_3$ можно использовать модель, предложенную в [29]. Так, повышение фотокаталитической активности обусловлено формированием характерной зонной структуры, при которой фотоэлектроны из висмутата стронция мигрируют в карбонат вис-

мута, за счет чего происходит эффективное разделение реакционных центров и увеличение времени жизни носителей зарядов. То, что эффект повышения фотокаталитической активности для системы $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5 / (\text{BiO})_2\text{CO}_3$ максимально выражен при 40–50 мас. % карбоната висмута, а для $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6 / (\text{BiO})_2\text{CO}_3$ – при 70 мас. % может быть связан с тем, что именно при таком его содержании в гетероструктурах наблюдается формирование максимального количества границ между висмутатной и карбонатной частями композиции. Чтобы проверить это утверждение применим методы численного моделирования, по-

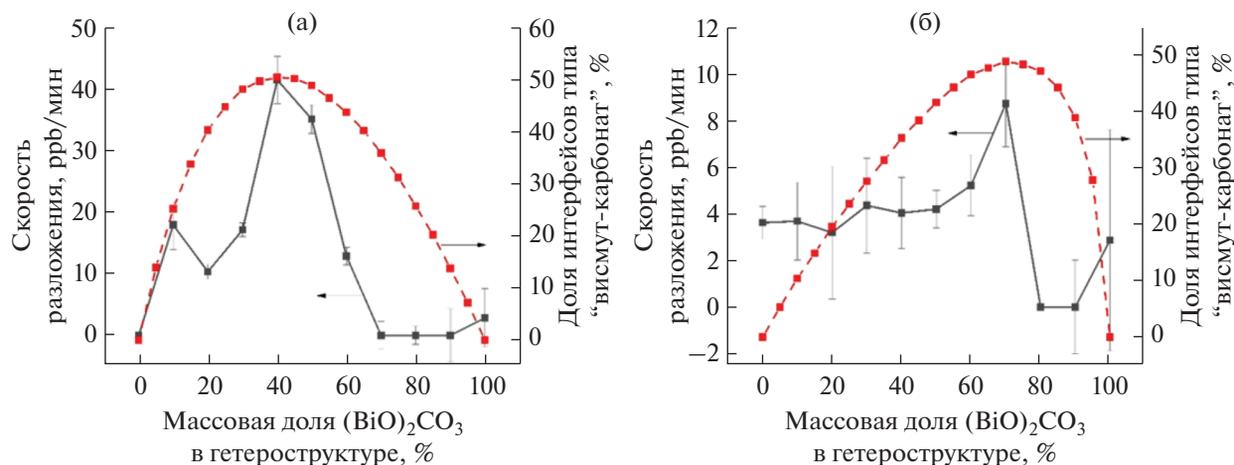


Рис. 9. Сопоставление экспериментальных зависимостей фотокалалитических активностей (черная сплошная линия) от доли карбоната в гетероструктурах $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (а) и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (б) с результатами моделирования количества интерфейсов типа висмутат–карбонат (красная пунктирная линия).

дробно описанные в [29], а также гистограммы распределения частиц по размерам, приведенным на рис. 3. Сопоставление проведенных расчетов с экспериментальными зависимостями приведено на рис. 9.

Видна хорошая сходимость результатов: действительно, максимальная фотокалалитическая активность обоих типов гетероструктур наблюдается при максимальной выраженности в них интерфейсов типа висмутат стронция–карбонат висмутила. При более детальном рассмотрении данных гетероструктуры $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (см. черную сплошную линию на рис. 9б) видно, что введение 70 мас. % карбоната висмутила сопровождается статистически достоверным двухкратным повышением фотокалалитической активности. Причина этого повышения описана выше. Причина слабой выраженности данного эффекта по всей видимости в следующем. Ширина запрещенных зон $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ практически идентична. Это значит, что фотоэлектроны висмутата стронция, мигрировавшие в карбонат висмутила, могут практически беспрепятственно в нем рекомбинировать. Соответственно из двух причин повышения фотокалалитической активности – увеличение времени жизни фотоносителей и пространственное разделение окислительной и восстановительной полуреакций, – в гетероструктуре $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ может реализовываться только последняя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель, объясняющая повышение фотокалалитической активности гетероструктур, состоящих из висмутатов и карбонатов щелочноземельных металлов. В этой модели повышение активности подобных гетероструктур связано с характерным типом зонной структуры и

определенным соотношением размеров компонентов гетероструктуры.

Модель успешно интерполирована на новый тип гетероструктур – состоящих из висмутатов стронция и карбоната висмутила. Показано, что модель успешно работает и на этом новом классе гетероструктур. В соответствие с ней фотокалалитическая активность гетероструктуры $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ не должна повышаться, так как не образуется нужный для этого тип гетероперехода. Напротив, гетероструктуры $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ образуют гетеропереход II типа, благоприятной для повышения фотокалалитической активности. При этом максимальное повышение фотокалалитической активности наблюдается при соотношении компонентов, благоприятном для формирования наибольшего количества интерфейсов между карбонатной и висмутатной частями композиции, что подтверждается результатами моделирования.

Важным дополнением разрабатываемой модели повышения фотокалалитической активности гетероструктур, вносимым настоящим исследованием, является следующее. Сопоставление данных, полученных для $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, показывает, что для повышения фотокалалитической активности необходимо, чтобы ширина запрещенной зоны карбоната (неактивной примеси) была значительно больше ширины запрещенной зоны висмутата, так как при этом обеспечивается как увеличение времени жизни фотоносителей, так и пространственное разделение реакционных центров (окислительных и восстановительных полуреакций).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang J.W., Zou Z.G., Ye J.H. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 4463.
<https://doi.org/10.1002/anie.200460176>
2. Luo W., Tang J., Zou Z. et al. // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 455. P. 346.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.096>
3. Shtarev D.S., Ryabchuk V.K., Rudakova A.V. et al. // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. P. 1551.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201902236>
4. Obata K., Matsumoto K., Uehara T. et al. // *Chem. Lett.* 2011. V. 40. P. 288.
<https://doi.org/10.1246/cl.2011.288>
5. Wang Y.J., He Y.M., Li T.T. et al. // *Catal. Commun.* 2011. V. 18. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.12.011>
6. Shtarev D.S., Ryabchuk V.K., Makarevich K.S. et al. // *ChemistrySelect.* 2017. V. 2. P. 9851.
<https://doi.org/10.1002/slct.201702204>
7. Rokesh K., Sakar M., Do T.-O. // *ChemPhotoChem.* 2020. V. 4. P. 373.
<https://doi.org/10.1002/cptc.201900265>
8. Kumada N., Xu N., Miura A. et al. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2014. V. 122. P. 509.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.122.509>
9. Yang Y.-C., Wang X., Qu J. // *Appl. Mechan. Mater.* 2014. V. 522–524. P. 411.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.522-524.411>
10. Hu X., Hu C., Qu J. // *Appl. Catal. B. Environ.* 2006. V. 69. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.05.008>
11. Hu C., Hu X., Guo J. et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 5508.
<https://doi.org/10.1021/es052405v>
12. Shan Z., Xia Y., Yang Y. et al. // *Mater. Lett.* 2009. V. 63. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.009>
13. Zhou W., Yu X. // *Desalinat. Water Treatment.* 2011. V. 30. P. 295.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2172>
14. Obukuro Y., Matsushima S., Obata K. et al. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 658. P. 139.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.199>
15. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Ryabchuk V.K. et al. // *Catalysis Today.* 2020. V. 340. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.035>
16. Yang Y., Li J., Yuan Y. et al. // *Dalton Transactions.* 2018. V. 47. P. 1888.
<https://doi.org/10.1039/C7DT04610C>
17. Lee S.-H., Jung W.-H., Sohn J.-H. et al. // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. P. 6351.
<https://doi.org/10.1063/1.371697>
18. Tang J., Zou Z., Ye J. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 12779.
<https://doi.org/10.1021/jp0733441>
19. Hatakeyama T., Takeda S., Ishikawa F. et al. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2010. V. 118. P. 91.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.91>
20. Khraisheh M., Khazndar A., Al-Ghouti M.A. // *Int. J. Energy Res.* 2015. V. 39. P. 1142.
<https://doi.org/10.1002/er.3318>
21. Ge J., Yin W.-J., Yan Y. // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 1017.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04880>
22. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Kevorkyants R. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. P. 3509.
<https://doi.org/10.1039/C9TC06457E>
23. Shtarev D.S., Kevorkyants R., Molokeev M.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 8173.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00486>
24. Zhang P., Liu B., Li Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 2036.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621140096>
25. Chomkitichai W., Jansanthea P., Chaneei D. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1995.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621130027>
26. Intaphong P., Phuruangrat A., Yeebu H. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 2123.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621140047>
27. Zhang X., Li M., Li L. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 2027.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621140084>
28. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Mikhailovskii V.Ju. et al. // *Catal. Today.* 2019. V. 335. P. 492.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.016>
29. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Kevorkyants R. et al. // *Chemosphere.* 2021. V. 267. P. 1147.
<https://doi.org/10.1007/s43630-021-00086-y>
30. Shapovalov S.S., Popova A.S., Ioni Yu.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1621.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110140>
31. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Selivanov N.I. et al. // *ChemPhotoChem.* 2020. V. 4. P. 5209.
<https://doi.org/10.1002/cptc.202000128>
32. Tang J., Cheng G., Zhou H. et al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. V. 12. P. 4028.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6168>
33. Cui K., He Y., Jin S. // *Chemosphere.* 2016. V. 149. P. 245.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.111>
34. Xu C., Qiu P., Li L. et al. // *Appl. Mater. Inter.* 2018. V. 10. P. 25321.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b05925>
35. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (<http://srdata.nist.gov/>)
<https://doi.org/10.18434/T4T88K>
36. Liu Y., Wang Z., Huang B. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. P. 172.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.058>
37. Chambers S.A., Droubay T., Kaspar T.C. et al. // *J. Vacuum Sci. Technol. B.* 2004. V. 22. P. 2205.
<https://doi.org/10.1116/1.176852>