

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛЫХ СФЕР BiFeO_3

© А. В. Дмитриев, Е. В. Владимирова, М. В. Кандауров,
Л. Ю. Булдакова, И. В. Бакланова, М. В. Кузнецов

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: av.dmit.10.10@gmail.com

Поступила в Редакцию 9 августа 2018 г.

После доработки 22 октября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

Методом ультразвукового спрей-пиролиза синтезированы однофазные полые сферы феррита висмута диаметром ~ 1 мкм как в потоке воздуха, так и в потоке аргона. Все образцы обладали фотокаталитической активностью, превышающей активность стандартного катализатора TiO_2 при облучении ультрафиолетом. Образцы, синтезированные в потоке аргона, обладают каталитической активностью при облучении синим светом. Проведенное комплексное исследование позволило установить, что появление каталитической активности под действием видимого света не связано с морфологией частиц порошка, наличием дефектности по кислороду и изменением ширины запрещенной зоны. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено пониженное содержание адсорбированного кислорода на поверхности BiFeO_3 , синтезированного в потоке аргона. Обсуждаются возможные механизмы появления каталитической активности в области видимого спектра.

Ключевые слова: феррит висмута, спрей-пиролиз, полые сферы, фотокатализатор.

DOI: 10.1134/S0044461819010134

Фотокатализ является наиболее дешевым и экологически чистым технологическим процессом, используемым для очистки воды и воздуха. Среди существующих фотокатализаторов наиболее совершенными являются катализаторы на основе диоксида титана, который имеет высокую фотокаталитическую активность и в то же время безопасен. Однако из-за широкой запрещенной зоны, превышающей 3 эВ, данные катализаторы работают только в УФ области. Представляется перспективным поиск катализаторов с шириной запрещенной зоны порядка 2 эВ, что позволит проводить фотокатализ при облучении видимым светом.

Феррит висмута — BiFeO_3 (BFO) представляет собой полупроводник с искаженной структурой перовскита. Он имеет запрещенную зону шириной 2.1–2.4 эВ и обладает высокой химической стабильностью, что делает его хорошим кандидатом для использования в качестве фотокаталитического материала, чувствительного к видимому свету [1]. В то же время установлено, что объемные образцы BFO не обладают каталитической активностью, активность появляется только в наноструктурированном состоянии [2].

Несмотря на многочисленные работы, посвященные исследованию каталитических свойств порошков BFO, причины возникновения каталитической активности в наноструктурированных агломератах BFO не установлены [3–5]. Признано, что многие факторы могут влиять на фотокаталитическую эффективность данного материала (размер частиц, легирующие примеси, вакансии кислорода и т. д.). Многими авторами отмечалась зависимость каталитической активности от морфологии [6, 7], определяемой как размер, форма и пространственная организация наночастиц. Исследование зависимости каталитических свойств от различных факторов осложняется тем, что при синтезе BFO образуются соединения $[\text{Bi}_{26}\text{FeO}_{39}]$ (силленит) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, препятствующие интерпретации результатов измерений каталитической активности. В данном направлении представляется перспективным поиск методов синтеза однофазных образцов BFO с различной морфологией наноструктуры. Такие исследования позволят установить основные факторы, определяющие фотокаталитическую активность BFO.

Ранее [8] была показана эффективность использования метода ультразвукового спрей-пиролиза

(УЗСП) для синтеза порошков BFO из нитратного раствора. Фактически реализован золь-гель процесс в каплях микрометрового размера. Общая схема синтеза состоит в том, что аэрозоль исходного раствора на первой стадии проходит зону сушки, где удаляется растворитель и формируется наноструктура в виде сфер, состоящих из гидратированных оксидов Bi и Fe. После сушки эти частицы попадают в зону синтеза, где формируется фаза BFO с сохранением сложившейся в процессе сушки морфологии. Изменяя температуру сушки, можно влиять на морфологию агломератов и как следствие получать BFO с различными свойствами. Варьирование температуры сушки не единственный способ управления морфологией. Известно, что существенное влияние на морфологию оказывает изменение концентрации раствора и использование различных органических хелатирующих агентов [9]. В работах [10–12] показана перспективность использования винной кислоты (БК) в качестве хелатирующего агента для синтеза BFO золь-гель методом.

В литературе отсутствуют сведения об исследовании влияния условий спрей-пиролиза (концентрации исходного раствора и количества винной кислоты) на морфологию и свойства BFO.

В данной работе представлены результаты синтеза однофазных наноструктурированных агломератов BFO методом УЗСП из нитратных растворов и растворов с винной кислотой и исследования их каталитической активности.

Экспериментальная часть

Для получения растворов навески карбонильного железа (P10) и оксида висмута Bi_2O_3 (ос.ч.), взятые в стехиометрическом соотношении, растворяли в 30%-ной азотной кислоте при перемешивании и нагревании. Остывший раствор разбавляли в мерной колбе до концентрации железа и висмута 0.25, 0.32 и 0.48 моль·л⁻¹. В пересчете на феррит висмута эти концентрации составили 75, 100 и 150 г BiFeO_3 на 1 л раствора. Полученные растворы обозначены как S75, S100 и S150. К раствору S100 добавляли винную кислоту $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (ч.д.а.) при температуре раствора 50°C и постоянном перемешивании. Была приготовлена серия растворов S100/3, S100/4 и S100/5 с мольными соотношениями Bi:Fe: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, равными 1:1:3; 1:1:4; 1:1:5. Для всех растворов pH < 1.

Для получения порошков использовалась экспериментальная установка УЗСП с частотой 1.7 МГц, представленная в работе [13]. Синтез проводили в интервале температур 500–900°C при температуре

сушки 350°C. Расход несущего воздуха — 14.6 мл·с⁻¹, что соответствовало времени синтеза 5.4 с. Образцы, полученные из нитратных растворов, обозначены BFO75, BFO100 и BFO150 и с различной концентрацией БК — BFO100/3, BFO100/4 и BFO100/5. Дополнительно были синтезированы образцы BFO100/3A, BFO100/4A и BFO100/5A в потоке аргона из растворов S100/3, S100/4 и S100/5.

Фазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) с вторичным монохроматором с излучением $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ в интервале $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ с шагом 0.03° . Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом дифрактометре STOE STADI-P, оборудованном линейным детектором мини-PSD с использованием излучения $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ в интервале $2\theta = 5\text{--}120^\circ$ с шагом 0.02° . В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний [$a = 5.43075$ (5) Å].

Морфологию образцов, их химический состав и равномерность распределения химических элементов изучали с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU, оборудованного системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 350 X-max 80.

Для исследования пористой структуры образцов использовали метод низкотемпературной (77 K) сорбции азота на установке Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity 2390t. Методами БЭТ и ВЖН определены параметры пористости.

Измерения плотности проводили на вакуумной пикнометрической системе AccuPyc II 1340 (Micromeritics, США).

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры исследовали с помощью спектрометра VG ESCALAB MK II. Порошки BFO наносили на In-фольгу для минимизации их зарядки при измерениях. В качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовалась линия $\text{Mg}_{K\alpha}$ (1253.6 эВ) без монохроматора. Спектрометр откалибровали по линии $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и загрузку образца оценивали с использованием спектров углерода $\text{C}1s$ (284.5 эВ) из поверхностных загрязнений.

Спектры поглощения в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах спектра записаны в интервале 190–1400 нм на спектрометре UV-2600 фирмы Shimadzu при использовании BaSO_4 в качестве стандарта.

Фотокаталитическую активность образцов BFO оценивали по скорости разложения эталонного органического соединения (гидрохинона — ГХ). Содержание ГХ в растворе контролировали методом вольтамперометрии со стеклоуглеродным индикатором

ным электродом. Гидрохинон был выбран, поскольку система гидрохинон–хинон проявляет электрохимическую активность в широком интервале pH и гидрохинон в водных растворах дает хорошо выраженную обратимую волну окисления–восстановления, высота которой пропорциональна концентрации ГХ в широком интервале. Кроме того, гидрохинон относится к соединениям ароматического ряда, которые обладают повышенной устойчивостью к окислению, следовательно, окисление гидрохинона является показателем того, что менее устойчивые органические соединения будут окислены.

Обсуждение результатов

В результате синтеза порошков из растворов S75, S100, S150, S100/3, S100/4 и S100/5 в интервале температур 500–900°C установлено, что однофазные образцы BFO получаются в узком температурном интервале. Для получения однофазных образцов отклонение от температуры синтеза не должно превышать $\pm 25^\circ$. Температуры синтеза приведены в табл. 1.

Рентгенограммы образцов, синтезированных из растворов S75, S100, S150, полностью идентичны. На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных порошков. Синтезировать однофазный образец из раствора S100/5 в потоке аргона не удалось. В остальных образцах все рефлексы соответствуют ферриту BiFeO_3 со структурой перовскита и пространственной группой $R3c$ (ICSD Collection Code 15299). В ходе полнопрофильного анализа рентгенограмм с использованием структурных моделей соответствующих соединений рассчитаны параметры

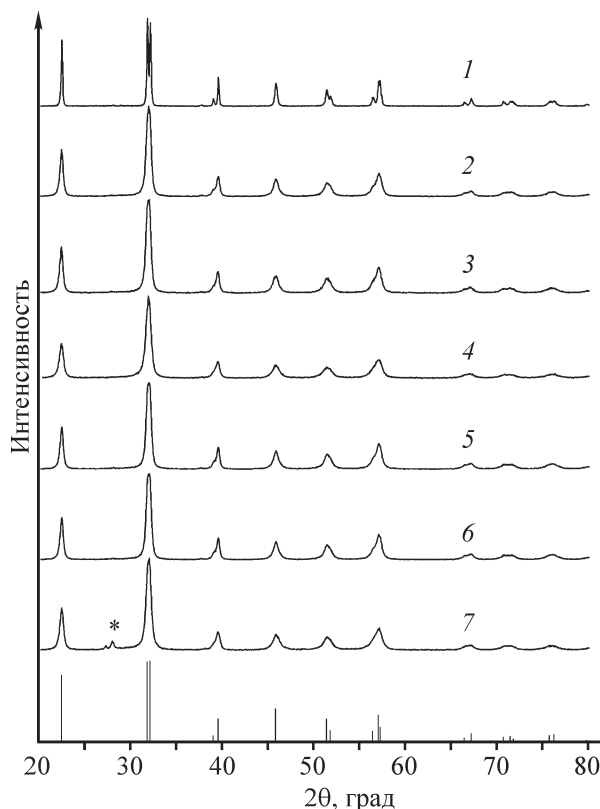


Рис. 1. Рентгенограммы образцов BFO100 (1), BFO100/3 (2), BFO100/4 (3), BFO100/5 (4), BFO100/3A (5), BFO100/4A (6), BFO100/5A (7). Звездочкой обозначена примесная фаза $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

решетки основной фазы a_{hex} и c_{hex} (табл. 1). При помощи метода Ле Бейла с использованием подхода [14], позволяющего определить вклад размерных

Таблица 1

Условия синтеза и результаты рентгеноструктурного анализа образцов

Образец	$c_{\text{р-ра}}, \text{г} \cdot \text{дл}^{-3}$	$T_{\text{синт}}, ^\circ\text{C}$	$a_{\text{hex}}, \text{\AA}$	$c_{\text{hex}}, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	ОКР
BFO75	75	800	5.581	13.873	3.946	4.005	1.014	72.0
BFO100	100	800	5.581	13.873	3.946	4.005	1.014	72.0
BFO150	150	800	5.581	13.873	3.946	4.005	1.014	72.0
BFO100/3	100	650	5.581	13.829	3.946	3.992	1.011	35.41
BFO100/4	100	650	5.585	13.803	3.949	3.984	1.008	35.0
BFO100/5	100	600	5.593	13.773	3.955	3.976	1.005	29.56
BFO100/3A	100	650	5.581	13.829	3.946	3.992	1.011	35.41
BFO100/4A	100	650	5.585	13.803	3.949	3.984	1.008	35.0
BFO100/5A	100	600	5.593	13.773	3.955	3.976	1.005	29.56

эффектов в полной ширине на половине высоты линии, были определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Эти значения использованы для оценки размеров частиц. Для анализа искажений решетки использовали параметры ромбоэдрической ячейки: $a = a_{\text{hex}}/\sqrt{2}$ и $c = c_{\text{hex}}/2\sqrt{3}$. Полученные данные приведены в табл. 1.

При увеличении концентрации ВК в растворе прекурсора в синтезированных порошках наблюдается уменьшение тетрагонального искажения ($c/a \rightarrow 1$) и уменьшение ОКР. Подобное изменение параметров ромбоэдрической ячейки характерно для нанокристаллов BFO при уменьшении размеров [15]. Таким образом, увеличение концентрации винной кислоты в растворе приводит к снижению температуры синтеза и уменьшению ОКР. Синтез в потоке аргона не приводит к существенному изменению структурных параметров.

Следует отметить, что обнаруженные изменения в параметрах решетки могут быть связаны не только с уменьшением размеров нанокристаллов, но и с изменением дефектности по кислороду и появлением ионов Fe^{2+} . Снижение температуры синтеза до 550°C и тем более синтез в потоке аргона могут привести к тому, что не вся ВК сгорает во время синтеза, и полученные образцы кроме фазы BFO могут содержать углерод.

Появление кислородных вакансий и элементарного углерода может оказать существенное влияние на каталитические свойства. Для выяснения этих вопросов исследованы рентгеновские фотоэлектронные спектры, чувствительные как к наличию углерода, так и к степени окисления железа. Хорошо известно, что энергия связи внутренних электронных уровней металлов возрастает с увеличением их степени окисления. Энергия связи $\text{Fe}2p_{3/2}$ составляет около 709 эВ для Fe^{2+} и 711 эВ для Fe^{3+} [16, 17].

На рис. 2 показаны рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов BFO100, BFO100/4 и BFO100/4A. Наблюдаются два основных пика с энергиями 710.2 ($\text{Fe}2p_{3/2}$) и 723.6 эВ ($\text{Fe}2p_{1/2}$), что предполагает наличие Fe в степени окисления 3+. Сателлит, расположенный около 719 эВ, является характерной особенностью спектров $\text{Fe}2p$ для железа Fe^{3+} в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [16]. Из полученных результатов вследствие недостаточной разрешающей способности РФЭС метода мы не можем однозначно утверждать, что Fe^{2+} полностью отсутствует в исследованных образцах. Учитывая неизменность спектров BFO100, BFO100/4 и BFO100/4A, можно заключить, что в полученных образцах BFO дефектность по кислороду не изменяется и не оказывает существенного влияния

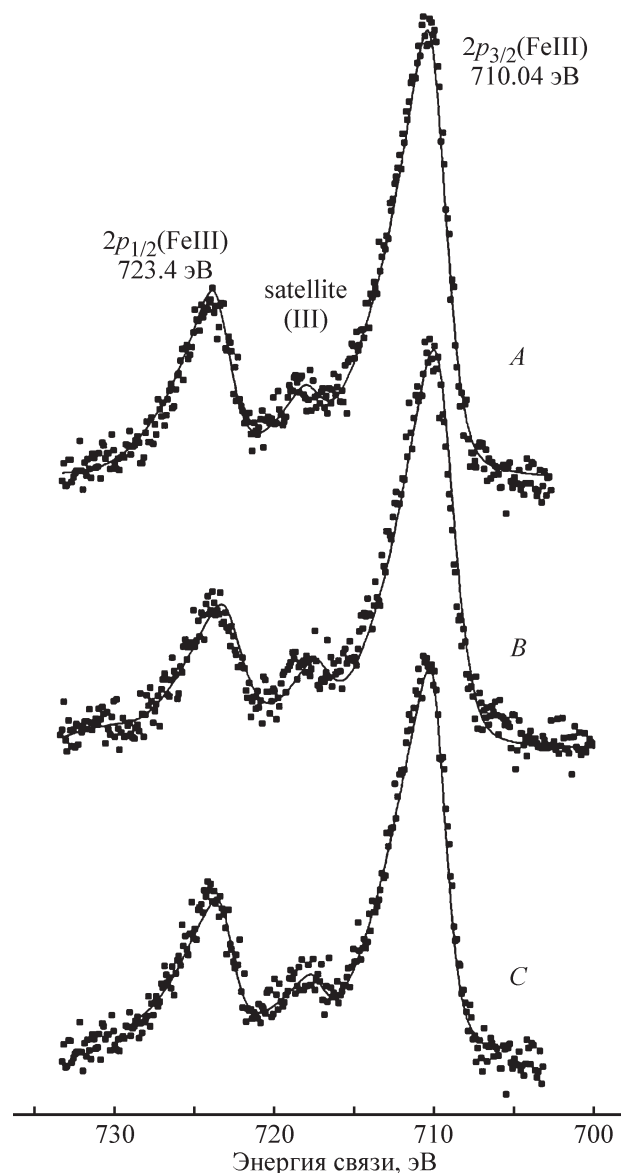


Рис. 2. РФЭ спектры $\text{Fe}2p$ BFO100 (A), BFO100/4 (B), BFO100/4A (C).

на параметры решетки и может не учитываться при анализе каталитических свойств. В РФЭ спектрах всех образцов наблюдается незначительный пик $\text{C}1s$, соответствующий углероду от естественных углеводородных загрязнений на поверхности частиц порошка ($E_b = 284.5$ эВ). Данный факт позволяет заключить, что во время синтеза винная кислота выгорает полностью и не может влиять на каталитические свойства синтезированных порошков.

В спектре висмута наблюдается характерный дублет $\text{Bi}4f_{5/2,7/2}$. Данный факт позволяет считать, что висмут, как и железо, находится в одном зарядовом состоянии Bi^{3+} . На рис. 3 представлены спектры $\text{O}1s$. Разложение линии $\text{O}1s$ на компоненты свидетель-

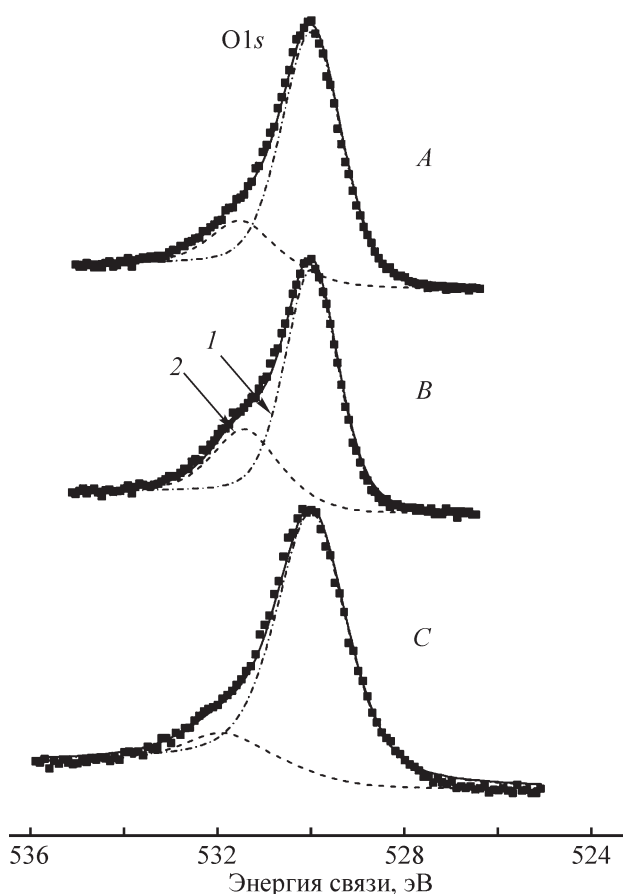


Рис. 3. РФЭ спектры O1s: BFO100 (A), BFO100/4 (B), BFO100/4A (C).

ствует о наличии двух состояний кислорода. Линия 1 является типичным спектром кислорода, связанного с металлом. Линия 2 с меньшей интенсивностью со стороны больших энергий может быть отнесена к адсорбированному кислороду или OH-группам [18]. Подобные спектры O1s наблюдали авторы работы [19]

при исследовании монокристалла феррита висмута. Следует отметить, что интенсивность линии 2 зависит от условий синтеза (состава исходного раствора и атмосферы). Наибольшая интенсивность линии 2 наблюдается в образцах, синтезированных из растворов с винной кислотой на воздухе, и наименьшей — в порошках, синтезированных в потоке аргона. Для образца BFO100/4 интенсивность линии 2 составляет 30% и для BFO100/4A — только около 7%. Следует отметить, что кислород, соответствующий линии 2, может выступать в роли центров окисления при фотокатализе. Измеренный по РФЭ спектрам элементный состав поверхности для всех образцов соответствует формуле BiFeO_3 .

Исследование порошков методом электронной микроскопии показало, что все образцы представляют собой агломераты сферической формы (рис. 4) диаметром от 0.5 до 2 мкм. Для установления нормального распределения сфер по диаметрам выбиралось число измерений и интервал построения гистограмм. Средний диаметр частиц определяли по результатам 300–400 измерений, что позволило определить средний диаметр сфер из нормального распределения с точностью 0.03 мкм. В ряду порошков BFO75, BFO100 и BFO150 наблюдается увеличение диаметра сфер (табл. 2) и изменение пористости. Добавление в исходный раствор винной кислоты приводит к дополнительному увеличению диаметра сферических агломератов и уменьшению размеров зерен, составляющих агломерат, увеличивается также количество и размер пор (рис. 4). Экспериментально измеренная плотность образцов (табл. 2) изменяется в интервале $5\text{--}8\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, что существенно меньше значений, рассчитанных из данных рентгеноструктурного анализа ($\rho_{\text{XR}} = 8.31\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Для выяснения структуры агломератов были получены РЭМ изображения измельчен-

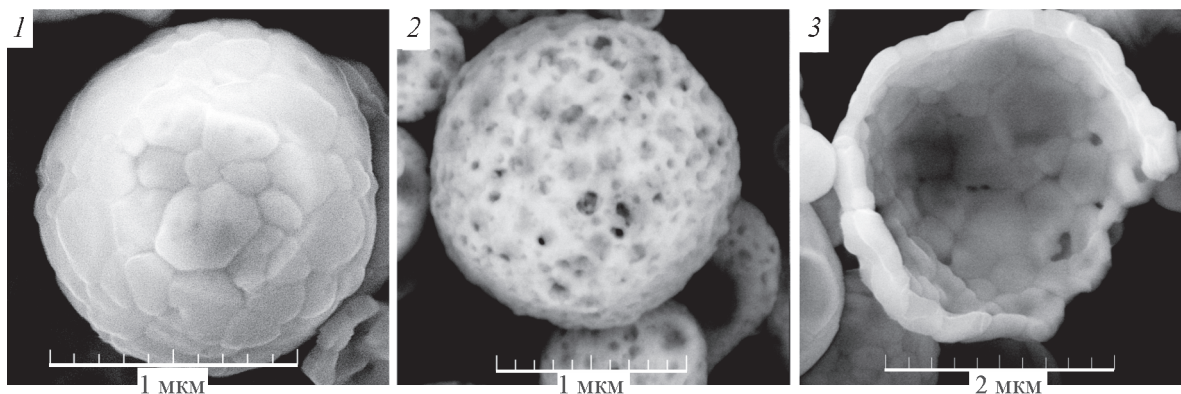


Рис. 4. Изображения растровой электронной микроскопии BFO100 (1), BFO100/4 (2) и изображение разрушенной оболочки BFO150 (3).

Таблица 2

Результаты измерения диаметров агломератов, плотности, ширины запрещенной зоны и результаты адсорбционных измерений

Образец	D , мкм	ρ , г·см ⁻³	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² ·г ⁻¹	$V_{\text{пор}}$, см ³ ·г ⁻¹	E , эВ
BFO75	0.67	4.9	1.66	0.0046	2.2
BFO100	0.76	5.08	2.48	0.0043	2.2
BFO150	0.96	5.5	2.18	0.0052	2.2
BFO100/3	0.98	7.61	3.24	0.035	2.15
BFO100/4	0.98	7.7	6.76	0.044	2.15
BFO100/5	1.05	7.38	5.79	0.041	2.1
BFO100/3A	0.98	7.82	5.2	0.031	2.15
BFO100/4A	0.98	7.93	4.86	0.039	2.15
BFO100/5A	1.05	7.42	4.82	0.022	2.15

ных порошков BFO150 (рис. 4). Из представленного снимка видно, что агломераты представляют собой полые сферы. Результаты электронной микроскопии и измерения плотности позволяют утверждать, что полученные образцы представляют собой сферические агломераты с открытой и закрытой пористостью оболочки. Нельзя исключить и наличие сквозных пор в оболочке сферических агломератов, поэтому результаты измерения плотности пикнометрическим методом соответствуют плотности не всего сферического агломерата, а только его оболочки. Дополнительная информация о морфологии оболочки полых сфер может быть получена из адсорбционных измерений.

Результаты адсорбционных экспериментов — удельная площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ и объем пор $V_{\text{пор}}$ — представлены в табл. 2. Изотермы адсорбции–десорбции всех образцов соответствуют второму типу согласно классификации IUPAC, что характерно для непористых или макропористых адсорбентов с размером пор порядка 50 нм. По характеру пористости все образцы могут быть разделены на две группы: порошки, полученные из нитратных растворов с размером пор порядка 3–4 нм, и порошки из растворов с винной кислотой с размером пор от 30 до 80 нм. Из приведенных в табл. 2 данных адсорбционных экспериментов следует, что зависимость удельной поверхности и объема открытых пор как от концентрации BFO, так и от концентрации ВК имеет немонотонный характер: максимальные значения наблюдаются в образцах BFO100 и BFO100/4. Синтез в аргоне приводит к уменьшению как площади поверхности, так

и объема пор (табл. 2), что согласуется с увеличением плотности оболочки.

Таким образом, в результате проведенной работы были получены три серии однофазных образцов BFO (за исключением образца BFO100/5A, имеющего небольшую примесь фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$). Все порошки состоят из сферических агломератов размером около 1 мкм. Ни кислородных вакансий, ни примесей углерода в образцах не обнаружено. В то же время синтезированные порошки обладают различной морфологией (различаются как размером нанокристаллов, составляющих агломераты, так и пористостью), что позволяет установить влияние морфологии на оптические и каталитические свойства BFO.

Для выяснения влияния морфологии на величину запрещенной зоны были зарегистрированы спектры поглощения образцов в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах спектра. В видимом диапазоне полоса поглощения с максимумом ~440 нм связана с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, что обуславливает красно-оранжевую окраску образцов. На спектрах оптического поглощения образцов наблюдаются две широкие полосы поглощения в видимой и ИК области, отвечающие $d-d$ -переходам октаэдрически координированного иона $d^5 \text{Fe}^{3+}$: максимум при 650 нм принадлежит электронному переходу ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{G})$, поглощение при 870 нм — ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G})$. С целью определения ширины запрещенной зоны образцов феррита висмута экспериментальные спектры поглощения были приведены к виду $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$. Зависимость коэффициента поглоще-

ния от частоты вблизи края поглощения описывается следующим уравнением:

$$\alpha(\nu) = [A(h\nu - E_g)^{1/2}]/h\nu,$$

где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия фотона, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, A — не зависящая от частоты постоянная.

Экстраполяцией прямолинейных участков полученных кривых к пересечению с осью абсцисс в длинноволновой части спектра были определены значения ширины запрещенной зоны. Спектры поглощения и результаты измерения ширины запрещенной зоны представлены на рис. 5.

Изменения в морфологии частиц порошка должны проявляться в каталитических свойствах, чувствительных к наноструктурированию и состоянию поверхности [2]. Временные зависимости уменьшения концентрации ГХ для всех образцов хорошо описываются кинетическим уравнением реакций первого порядка. Результаты расчета скоростей реакций окисления ГХ и времени полупревращения представлены в табл. 3.

Результаты эксперимента показали, что образцы, синтезированные на воздухе, проявляют фотокаталитическую активность под действием ультрафиолетового излучения и неактивны при облучении светом видимого диапазона. Вычисленные значения констант скорости реакции окисления ГХ и времени

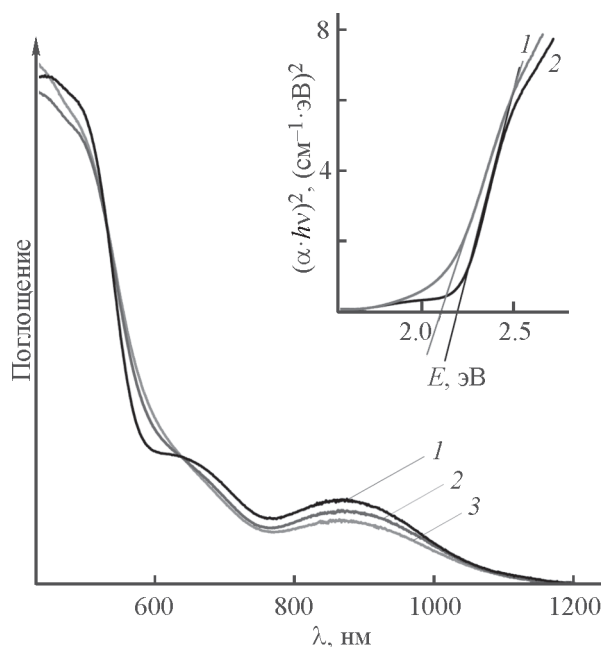


Рис. 5. Спектры поглощения в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах BFO100/5 (1), BFO100/4 (2), BFO100 (3).

На вставке представлены диаграммы расчета ширины запрещенной зоны BFO100/5 (1), BFO100 (2).

полупревращения ГХ свидетельствуют о том, что скорость окисления ГХ при использовании этих порошков в качестве катализаторов примерно в 3–4 раза

Таблица 3

Значения констант скорости реакции окисления ГХ и времени полупревращения ГХ

Образец	УФ		Синий свет	
	$k_s \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$\tau, \text{ч}$	$k_s \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$\tau, \text{ч}$
Без катализатора	0.64	30	0.13	145
TiO_2 (Degussa)	1.52	12.7	—	—
BFO75	5.79	3.3	—	—
BFO100	4.68	4.1	—	—
BFO150	4.81	4.0	—	—
BFO100/3	6.59	2.9	—	—
BFO100/4	8.09	2.4	—	—
BFO100/5	5.79	3.3	—	—
BFO100/3A	1.64	11.7	1.36	14.1
BFO100/4A	2.79	6.9	1.84	10.5
BFO100/5A	2.47	7.8	1.84	10.4

выше по сравнению со скоростью окисления ГХ при использовании в качестве катализатора стандартного TiO_2 (Degussa). Время полупревращения ГХ соответственно ниже примерно в 4 раза. Константа скорости реакции окисления в ряду BFO75, BFO100, BFO150 и BFO100/3, BFO100/4, BFO100/5 коррелирует с удельной площадью поверхности. При этом усиление каталитической активности не связано с уменьшением размера нанокристаллов. Так, агломераты BFO100/5, сформированные из наночастиц размером 29.5 нм, обладают меньшей каталитической активностью, чем BFO100/4 с размером нанокристаллов 35 нм.

В образцах, синтезированных в потоке аргона, наблюдается снижение каталитической активности в области УФ. Такое резкое снижение активности не может быть связано с уменьшением удельной площади поверхности. Образцы, полученные из нитратных растворов, обладают меньшей удельной поверхностью и в то же время большей активностью в УФ области. Порошки BFO100/3A, BFO100/4A, BFO100/5A проявляют каталитическую активность при облучении видимым светом, сравнимую с активностью TiO_2 (Degussa) при облучении УФ. Данные факты позволяют предположить наличие двух типов центров окисления ГХ на поверхности BFO: 1) в результате прямого окисления ГХ на поверхности BFO, 2) в результате окисления ГХ высокоактивными кислородными и кислородсодержащими радикалами, адсорбированными на поверхности BFO. Проведенные исследования порошков методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что на поверхности агломератов, синтезированных в потоке воздуха, присутствует кислород. Сопоставление данных РФЭ спектроскопии с результатами адсорбционных исследований порошков, синтезированных в потоке воздуха, показало, что количество адсорбированного кислорода изменяется пропорционально площади поверхности. У BFO100/4A площадь поверхности в 2.7 раза больше, чем у порошков BFO100, а количество адсорбированного кислорода на поверхности BFO100/4A 30% и 13% у BFO100. Синтез порошков в аргоне из раствора S100/4 приводит к уменьшению удельной поверхности в 1.5 раза, в то же время количество адсорбированного кислорода составляет только 7%. Данный факт позволяет предположить, что в образцах, синтезированных в потоке воздуха, окисление ГХ идет через взаимодействие с активными формами кислорода и кислородсодержащими радикалами, адсорбированными на поверхности BFO. В результате наблюдается усиление каталитической активности пропорционально увеличению площади

поверхности. В образцах, синтезированных в потоке аргона, наблюдается снижение доли поверхностного кислорода примерно в 4 раза. В данном случае окисление ГХ происходит при прямом контакте ГХ со структурными дефектами поверхности BFO.

Выводы

Продемонстрирована перспективность применения метода ультразвукового спрей-пиролиза для синтеза однофазных порошков феррита висмута BiFeO_3 в виде микрометровых сферических агломератов различной морфологии. Образцы, полученные методом ультразвукового спрей-пиролиза, представляют собой полые сферы диаметром порядка 1 мкм. Изменяя концентрацию BFO и винной кислоты в исходном растворе, можно изменять пористость и размер наночастиц, составляющих агломераты. Установлено, что изменение запрещенной зоны в пределах 2.1–2.2 эВ не оказывает существенного влияния на каталитические свойства. Влияние размера наночастиц, составляющих агломераты полых сфер, на каталитические свойства не обнаружено. В результате сопоставления данных РФЭ спектроскопии с результатами адсорбционных исследований порошков высказано предположение о наличии двух механизмов окисления гидрохинона на поверхности феррита висмута. Первый связан с окислением гидрохинона непосредственно на дефектах поверхности BFO, второй — с окислением гидрохинона при взаимодействии с активными формами кислорода и кислородсодержащими радикалами, адсорбированными на поверхности феррита висмута. Для образцов, синтезированных в аргоне, основной путь окисления гидрохинона в результате взаимодействия с дефектами поверхности BFO, при синтезе в воздушной атмосфере преобладает окисление гидрохинона при взаимодействии с адсорбированным кислородом.

Работа выполнена при поддержке Президиума УрО РАН, проект № 18-10-3-32. Рентгенографические исследования проведены в ЦКП «Рентгеноструктурный анализ» при ИХТТ УрО РАН. Спектры поглощения в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах зарегистрированы на спектрометре UV-2600 ЦКП СОАС при ИОС УрО РАН.

Список литературы

- [1] McDonnell K. A., Wadnerkar K. A. N., English N. J., Rahman M., Dowling D. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 572. P. 78–84.

- [2] Gao T., Chen Z., Huang Q., Niu F., Huang X., Qin L., Huang Y. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2015. V. 40. P. 97–109.
- [3] Soltani T., Entezari M. H. // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 223. P. 145–154.
- [4] Banerjee S., Mohapatra S. K., Misra M. // *Chem. Commun.* 2009. V. 46. P. 7137–7143.
- [5] Mohapatra S. K., John S. E., Banerjee S., Misra M. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 3048–3053.
- [6] Wang X., Lin Y., Zhang Z.C., Bian J. Y. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2011. V. 60. P. 1–9.
- [7] Zhu X., Hang Q., Xing Z., Yang Y., Zhu J., Liu Z., Ming N., Zhou P., Song Y., Li Z., Yu T., Zou Z. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 2688–2694.
- [8] Dmitriev A. V., Vladimirova E. V., Kandaurov M. V., Kellerman D. G., Chufarov A. Yu., Tyutyunnik A. P. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 743. P. 654–657.
- [9] Danks A. E., Hallb S. R., Schnepf Z. // *Mater. Horiz.* 2016. V. 3. P. 91–112.
- [10] Hu Y., Fei L., Zhang Y., Yuan J., Wang Y., Gu H. // *J. Nanomater.* 2011. V. 797639. P. 1–6.
- [11] Ortiz-Quinonez J.L., Diaz D., Zumeta-Dube I., Arriola-Santamaria H., Betancourt I., Santiago-Jacinto P., Nava-Etzana N. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 10306–10317.
- [12] Heng Wu, Jun Zhou, Lizhi Liang, Lei Li, Xinhua Zhu. // *J. Nanomater.* 2014. V. 471485. P. 1–14.
- [13] Дмитриев А. В., Владимиров Е. В., Кандауров М. В., Чуфаров А. Ю., Келлерман Д. Г. // *ФТТ.* 2017. Т. 59. Вып. 12. С.2338–2342 [Dmitriev A. V., Vladimirova E. V., Kandaurov M. V., Chufarov A. Yu., Kellerman D. G. // *Phys. Solid State.* 2017. V. 59. N 12. P. 2360–2364].
- [14] Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: Wiley-Intersci., 1974. 966 p.
- [15] Selbach S. M., Tybell T., Einarsrud M.-A., Grande T. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 6478–6484.
- [16] Grosvenor A. P., Kobe B. A., Biesinger M. C., McIntyre N. S. // *Surf. Interface Anal.* 2004. V. 36. N 12. P. 1564–1574.
- [17] Xu Q., Sheng Y., Khalid M., Cao Y., Wang Y., Qiu X., Zhang X., He M., Wang S., Zhou S., Li Q., Wu D., Zhai Y., Liu W., Wang P., Xu Y.B., Du J. // *Sci. Reports.* 2015. V. 5. N 9093.
- [18] Bocquet A. E., Fujimori A., Mizokawa T., Saitoh T., Namatame H., Suga S., Kimizuka S., Takeda Y., Takano M. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 1561–1571.
- [19] Козаков А. Т., Гуглев К. А., Илясов В. В., Ершов И. В., Никольский А. В., Смотряков В. Г., Еремкин В. В. // *ФТТ.* 2011. Т. 53. Вып. 1. С. 41–47 [Kozakov A. T., Guglev K. A., Ilyasov V. V., Ershov I. V., Nikol'skii A. V., Smotrakov V. G., Eremkin V. V. // *Phys. Solid State.* 2011. V. 53. N 1. P. 41–47].