



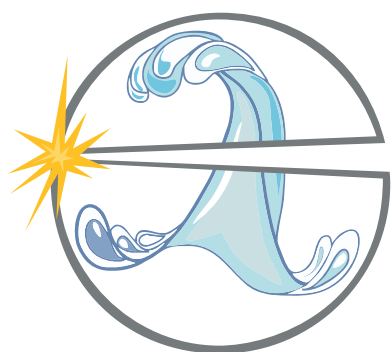
С И Б И Р С К И Й
Ф Е Д Е Р А Л Ь Н Ы Й
У Н И В Е Р С И Т Е Т

S I B E R I A N
F E D E R A L
U N I V E R S I T Y



И Н С Т И Т У Т Ф И З И К И и м. Л. В. К И Р Е Н С К О Г О
С и б и р с к о г о о т д е л е н и я Р о с с и й с к о й а к а д е м и и н а у к
Ф И Ц К Н Ц С О Р А Н

первая всероссийская научная конференция
с международным участием



ЕНИСЕЙСКАЯ ФОТОНИКА – 2020

Красноярск

14–19 сентября 2020 года

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТА ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Е. Д. Фахрутдинова*, А. Г. Голубовская, В. А. Светличный

*Томский государственный университет
634050, Российская Федерация, Томск, пр. Ленина, д. 36
fakhrudinovaed@gmail.com

Данная работа посвящена получению и исследованию силикатов висмута для фотокатализа. Образцы были получены импульсной лазерной абляцией мишеней Si и Bi при воздействии Nd:YAG лазером (1064 нм, 7 нс, 20 Гц, 160 мДж), с последующим облучением этим же лазером смеси коллоидных растворов и сушкой. Исходные порошки рентгеноаморфны и состоят из наночастиц со средним размером 30 нм и удельной поверхностью 52 м²/г. После термообработки при 400 и 600 °С в образцах происходят структурные изменения с образованием промежуточных фаз, предположительно оксида и/или γ -силленита висмута, а затем метасиликата висмута, соответственно. Изучены спектры диффузного отражения образцов, которые подтверждают формирование данных соединений. Полученные материалы проявляют высокую активность в процессе фоторазложения красителя Родамина Б под действием LED источника.

Силикаты висмута (BSO) относятся к новым перспективным классам материалов, используемым для фотокаталитической очистки воды и производства водорода. Интерес к BSO обусловлен рядом преимуществ, таких как высокая электрохимическая стабильность, эффективное разделение электронов и гибкий выбор полупроводников с желаемыми запрещенными зонами для эффективного поглощения света [1]. Так как способ синтеза значительно влияет на функциональные свойства материалов (состав, размер, форма частиц, морфология, структура), то он является определяющим фактором для их дальнейшего применения. В литературе используется несколько методов синтеза таких структур: механохимический синтез с использованием шаровых мельниц, метод расплавления солей, золь-гель, гидротермальный, микроволновый метод, седиментация и гидролиз оксалатов. Однако на сегодняшний день существует определенная проблема при получении заданных структур, имеющих определенный фазовый состав, морфологию и размерные характеристики. В данной работе предлагается синтезировать BSO методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости. Данный метод относительно прост, при синтезе можно варьировать множеством параметров, включая материалы мишени, характеристики лазерного излучения, среду проведения абляции, что позволяет эффективно управлять свойствами конечных продуктов.

Синтез силикатов висмута осуществляли следующим образом. Первоначально методом ИЛА при воздействии на мишень монокристаллического кремния в воде излучением Nd:YAG лазера (1064 нм, 7 нс, 20 Гц, 160 мДж/импульс) получали стабильный коллоидный раствор преимущественно оксида кремния. Затем, в аналогичных условиях методом ИЛА мишени металлического висмута получали коллоидный раствор наночастиц висмута. Свежеприготовленный водный раствор коллоидного висмута смешивали с раствором оксида кремния с молярным соотношением 2:1, соответственно. После этого полученную смесь облучали сфокусированным излучением того же самого лазера в течение 2 часов при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Коллоидный раствор высушивали на воздухе при температуре 60 °С. Полученный порошок отжигали при 400 и 600 °С. Для материалов были приняты следующие условные обозначения: BSO_hv, BSO_hv_400 и BSO_hv_600, соответственно.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что исходный нанопорошок BSO_hv является рентгеноаморфным, состоит из агломератов частиц округлой формы со средним размером до 30 нм и имеет удельную поверхность 52 м²/г. При последующей термообработке происходит укрупнение частиц. При 400 °С образец в основном рентгеноаморфен, однако видны сильно уширенные рефлекссы, которые нельзя однозначно интерпретировать, однако можно предположить формирование фаз β -Bi₂O₃ и/или γ -силленита Bi₁₂SiO₂₀. Термообработка при 600 °С приводит к перестройке

структуры с образованием метасиликата висмута Bi_2SiO_5 в качестве основной фазы.

Поскольку структура образцов BSO_hv, BSO_hv_400 не определяется из данных РФА, важная информация может быть получена из спектров поглощения. Результаты исследования порошков методом спектроскопии диффузного отражения приведены на рис. 1. Уже для образца BSO_hv, помимо безструктурного поглощения в широком диапазоне, наблюдается выраженный край полосы экситонного поглощения области 400-450 нм. После термообработки при 400 °С данная экситонная полоса становится еще более выражена. Анализ показывает, что в этой области возможно поглощение $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и γ -силленита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, у которых незначительно различаются ширины запрещенных зон. На данном этапе мы не можем сделать однозначный выбор в пользу какой-либо из данных структур. Вероятно, в образце могут начинать формироваться в качестве промежуточных структур – оба варианта. После термообработки при 600 °С край полосы поглощения смещается в более коротковолновую область, что связано с фазовым переходом и образованием метасиликата висмута.

Все полученные материалы были протестированы на фотокаталитическую активность в процессе разложения красителя Родамина Б под действием LED источника (375 нм). Наиболее активными катализаторами в данном процессе являются BSO_hv_400 и BSO_hv, за 1 час облучения процент разложения составил 25 и 21 %, соответственно. Материал BSO_hv_600 оказался наименее активным, процент разложения Родамина Б составил 10 %. Высокую активность образцов BSO_hv_400 и BSO_hv можно связать с относительно развитой удельной поверхностью образцов и, предположительно, присутствием зачатков фаз $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и/или γ -силленита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, которые являются наиболее каталитически активными фазами [2]. На образце BSO_hv_400 был изучен процесс разложения Родамина Б (рис. 2) от времени облучения.

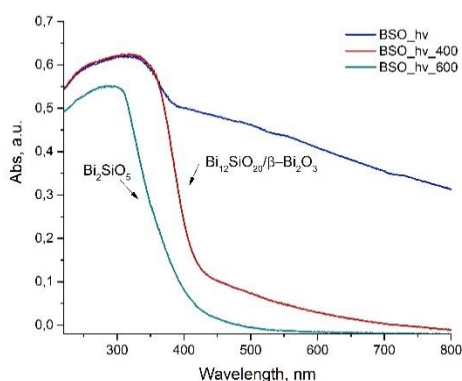


Рис. 1. Спектры поглощения порошков BSO, отожженных при разных температурах

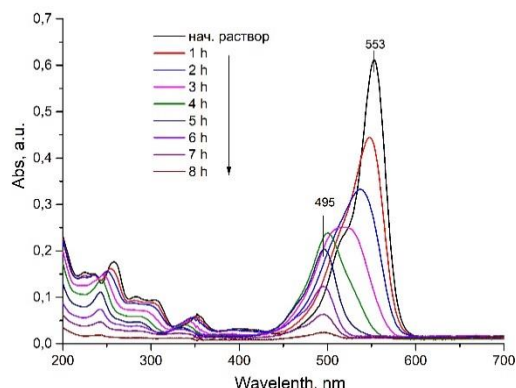


Рис. 2. Изменение поглощения родамина Б в результате фотораспада

Практически полная минерализация красителя происходит за 8 часов облучения. Процесс деградации сопровождается синим сдвигом полосы поглощения красителя, что связано с образованием N-диэтилированных продуктов распада Родамина Б [3].

Исследование поддержано РФФ № 19-73-30026.

Список литературы

1. S.S.M. Bhat, H.W. Jang. Recent Advances in Bismuth-Based Nanomaterials for Photoelectrochemical Water Splitting // ChemSusChem., vol. 10, pp. 3001 – 3018, 2017.
2. W. Gu, F. Teng, Z. Liu, et.al. Synthesis and photocatalytic properties of Bi_2SiO_5 and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ // J Photo. Photobio. A., vol. 353, pp. 395–400. 2018.
3. X. Hu, T. Mohamood, W. Ma, et.al. Oxidative Decomposition of Rhodamine B Dye in the Presence of VO^{2+} and/or Pt (IV) under Visible Light Irradiation: N-Deethylation, Chromophore Cleavage, and Mineralization // J. Phys. Chem. B., vol 110, pp. 26012-26018, 2006.