



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XVII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 21 – 24 апреля 2020 г.

Том 2. Химия

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Abstracts
XVII International Conference of Students
and Young Scientists

RUSSIA, TOMSK, April 21 – 24, 2020

Volume 2. Chemistry

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ
ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ВИСМУТА**

Т.С. Назарова, Е.Д. Фахрутдинова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: tanita-naz@yandex.ru

**PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF NANOPARTICLES OBTAINED UNDER PULSE
LASER ABLATION OF BISMUTH**

T.S. Nazarova, E.D. Fakhrutdinova

Scientific Supervisor: assistant professor, Dr. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050

E-mail: tanita-naz@yandex.ru

Abstract. *In this work, we obtained bismuth compounds by the method of pulsed laser ablation from metallic Bi in water. The material consists of lamellar particles, which has absorption in the visible region of the spectrum, as well as good photocatalytic activity in the decomposition of Rhodamine B under LED light irradiation at 378 nm.*

Введение. На сегодняшний день наноразмерные порошки на основе соединения висмута, в частности его оксидов и оксикарбонатов находят широкое применение в медицине, оптике, катализе. Оксид висмута III (Bi_2O_3) может образовывать 4 кристаллические модификации: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - моноклинная сингония, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - тетрагональная сингония, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - кубическая сингония. В зависимости от модификации кристаллической решетки Bi_2O_3 обладает различными оптическими и фотокаталитическими свойствами. Обычно фотокатализаторы на основе оксида висмута получают золь-гель методом [1] или гидротермальным синтезом [2]. Остается актуальной задача развития других методов синтеза наночастиц (НЧ) на основе висмута, в частности высокоэнергетического метода импульсной лазерной абляции (ИЛА), сочетающего физические и химические подходы.

Целью данной работы является получение наноразмерных частиц на основе висмута методом ИЛА мишени металлического Bi в воде, их характеристика и исследование фотокаталитических свойств.

Экспериментальная часть. Исходные дисперсии наночастиц получены при ИЛА мишени металлического Bi в дистиллированной воде с использованием лазера Nd:YAG со следующими параметрами ($\lambda = 1064$ нм, энергией импульса 160 мДж, длительностью импульса 7 нс и частотой 20 Гц). В процессе абляции раствор приобрел бурый цвет, что свидетельствовало о наличии в нем НЧ висмута, концентрация которых определялась по потере массы мишени. Далее коллоидный раствор сушили на воздухе при температуре 60°C и получали исходный порошок белого цвета (Bi_{ini}), который затем подвергался термической обработке при температурах 200, 400 и 600°C.

Полученный ряд порошков исследовался методами оптической спектроскопии, просвечивающей рентгеновской микроскопии, рентгенофазового анализа, определялась удельная поверхность образцов. Фотокаталитическая активность НЧ висмута оценивались по фоторазложению модельного соединения

родамина Б с концентрацией 5×10^{-6} М. Перед катализом определялась сорбция красителя – выдерживалась 1 час в темноте при постоянном перемешивании для установления сорбционного равновесия. Далее раствор облучался диодами с длиной волны 378 нм в течение 1 часа. Процент сорбции и фоторазложения определялся фотометрически по изменению оптической плотности в максимуме поглощения родамина Б (553 нм).

Результаты. Исходный порошковый образец Bi_ini имеет пластинчатую перовскитную структуру с размерами пластинок от 50 нм до 2 мкм (рис. 1а). При температурной обработке 200 °С структура образца остается неизменной, происходит незначительное укрупнение частиц (рис 1б). Отжиг при 400 и 600 °С приводит к дальнейшему укрупнению до 150 нм - 5 мкм, и сплавлению НЧ, в результате чего они приобретает более округлую неправильную форму (рис. 1в, г).

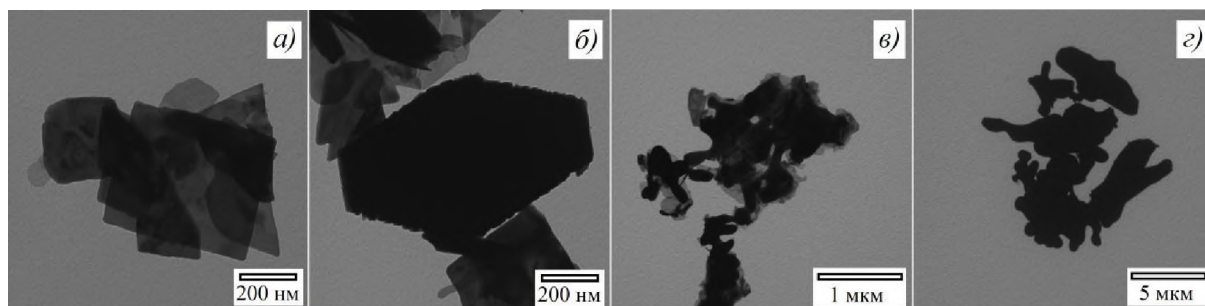


Рис. 1. ПЭМ полученных порошков: а) Bi_ini, б) 200°С, в) 400°С, з) 600°С

Кристаллическая структура образца Bi_ini (рис. 2а) представлена смесью трех фаз: оксида висмута α -Bi₂O₃, карбоната висмута Bi(CO₃)O₂ и гидроксикарбоната висмута (BiO)₄CO₃(OH)₂. После термообработки при 200 °С фазовых переходов не наблюдается и кристаллическая структура образца не изменяется. Повышение температуры отжига до 400 и 600 °С приводит к разложению гидроксикарбоната и карбоната висмута с образованием α -Bi₂O₃ в качестве основной фазы.

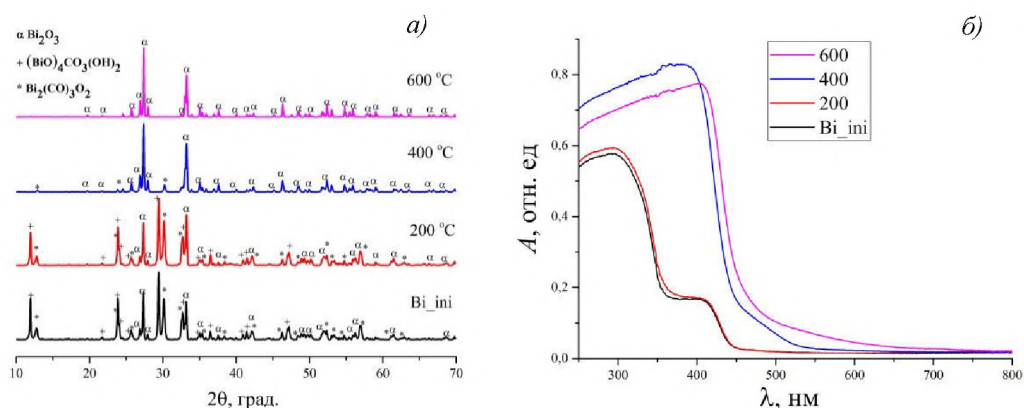


Рис. 2. Рентгенограммы (а) и спектры поглощения (б) порошков исследованных

В спектре поглощения исходного образца и образца отожженного при 200 °С (рис. 2б) наблюдается полоса в УФ области с максимумом ~300 нм, которую можно отнести к поглощению карбоната и гидроксикарбоната висмута [3]. Поглощение в видимой области на 400 нм (край полосы ~450 нм) можно отнести к поглощению альфа-фазы оксида висмута [4]. После термической обработки

при 400°C пик на 300 нм отсутствует, что говорит о разложении карбонатов, а в спектре наблюдается только длинноволновая полоса, соответствующая поглощению α - Bi_2O_3 . Термообработка при 600 °C приводит к незначительному сдвигу спектра в длинноволновую область, что можно связать с укрупнением частиц.

Данные по сорбционной и фотокаталитической активности представлены в табл. 1 в сравнении с образцом α - Bi_2O_3 , полученным гидротермальным синтезом [3]. Лучшие результаты по сорбционной способности показали образцы Bi_ini и 200, что связано с наибольшей удельной площадью поверхности. Эти же образцы обладают наилучшей фотокаталитической активностью, что может быть связано с присутствием карбонатов висмута, которые по литературным данным обладают повышенной каталитической активностью [3].

Таблица 1

Сорбционная/фотокаталитическая активность и удельная площадь поверхности порошков

Образец Bi	Родамин Б		$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г
	Сорбция, %	Фотокатализ, %	
α - Bi_2O_3 (хим. синтез)	7	8	< 1
Bi_ini	23	32	1,3
200 °C	24	26	1
400 °C	15	7	< 1
600 °C	12	13	< 1

Заключение. ИЛА металлического висмута в воде с последующей сушкой и термообработкой дисперсий были получены нанокристаллические порошки на основе висмута, имеющие пластинчатую перовскитоподобную структуру. Исходные порошки, помимо α - Bi_2O_3 имеют в составе карбонат и гидроксикарбонат висмута обладают хорошей фотокаталитической активностью, по сравнению с оксидом висмута, полученным гидротермальным методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weidong H, Wei Q., Xiaohong W., Xianbo D., Long C, Zhaohua J. The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol–gel method // Thin Solid Films – 2007 – V. 515., № 13 – P. 5362 – 5365.
2. Khodadoost S., Hadi A., Karimi-Sabet J., Mehdipourghazi M., Golzary A. Optimization of hydrothermal synthesis of Bismuth titanate nanoparticles and application for photocatalytic degradation of Tetracycline // J. Environ. Chem. Eng. – 2017 – V. 5., № 6. – P. 5369 – 5380.
3. Cen W., Xiong T., Tang C., Yuan S., Dong F. Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Nano/microstructures // Ind. Eng. Chem. Res – 2014 – V. 53. – P. 15002–15011
4. Bera K.K., Majumdar R., Chakraborty M., Bhattacharya K.S. Phase control synthesis of α , β and α/β Bi_2O_3 hetero-junction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight // J. Hazard. Mater – 2018 – V. 352. – P. 182–191.