

З. А. Михайловская^{1,2}, А. В. Климова^{1,2}, Е. С. Буянова¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН

² Уральский федеральный университет

e-mail: zozoikina@mail.ru

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ ВИСМУТЗАМЕЩЕННЫХ МОЛИБДАТОВ
СТРОНЦИЯ НА ПРИМЕРЕ ОКИСЛЕНИЯ РОДАМИНА В
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Молибдаты щелочноземельных металлов, отвечающие общей формуле ABO_4 и имеющие шеелитоподобную структуру, обладают широчайшим спектром физико-химических характеристик. Например, $SrMoO_4$ проявляет свойства фото- и электрофотокатализатора, люминофора и диэлектрика в широком частотном диапазоне, а также среднетемпературного кислородно-ионного проводника. Настоящая работа посвящена аттестации фотокаталитических свойств висмутзамещенных молибдатов стронция с общей формулой $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$. Порошки $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ были синтезированы по стандартной керамической технологии в диапазоне температур 650–925° С. Для определения фазового состава образцов на промежуточной и финальной стадии синтеза использовали метод рентгенофазового анализа. Выявлено, что образование твердых растворов на основе $SrMoO_4$, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4_1/a$), возможно, при $x \leq 0,15$, при больших x наблюдается сверхструктурное упорядочение, область гомогенности при этом ограничивается значением $x = 0,225$. Рассчитанные параметры элементарной ячейки соответствуют замещению меньшим (по сравнению со стронцием) ионом висмута. Структурные изменения в серии были изучены методом рамановской спектроскопии. Выявлено, что в обоих случаях на рамановских спектрах образцов присутствуют полосы, соответствующие Mo-O связи. С

ростом x наблюдается увеличение полуширины полос и появление новых линий, что вызвано искажением молибден-кислородной подрешетки. Для образцов со сверхструктурным упорядочением искаженность структуры несколько падает. Ширина запрещенной щели кристаллов была рассчитана из спектров диффузного рассеяния, для $\text{Sr}_{1-3x}\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_4$ наблюдается линейное уменьшение запрещенной щели с 4,25 до 3,27 эВ с уменьшением количества висмута, при $x = 0$ – 0,225 эВ. Такое значение запрещенной щели диэлектрика при максимальных x соответствует краю поглощения излучения 379 нм, т. е. образцы с большим содержанием висмута способны эффективно поглощать ближний УФ-свет. Поэтому для измерения фотокаталитических характеристик твердых растворов был выбран источник света с ультрафиолетовым спектром – модифицированная ртутная лампа. Так как для серии $\text{Sr}_{1-3x}\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_4$ величина запрещенной щели меняется линейно, а 96 % излучения источника света приходится на 365 нм, составы с малыми x ($< 0,175$), поглощающие небольшую часть излучения, не рассматривались, анализ проведен для серии $x = 0,175$ – $0,225$.

Фотокаталитические свойства $\text{Sr}_{1-3x}\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_4$ исследованы на примере окисления родамина В (RhB) с содержанием 25 мг/л в водном растворе, в стационарном коаксиальном реакторе, с внешней водяной системой охлаждения, принудительным перемешивании аэрацией и температуре 38–40 °С, содержание катализатора – 1 г/л реакционной смеси, предварительная выдержка до облучения – 30 минут, предельное время эксперимента – 30 минут. Для изучения природы активных частиц в реакционную смесь добавляли поглотители радикалов в соответствующих концентрациях: оксалат аммония 0,002 моль/литр, трет-бутанол 0,01 моль/литр, аскорбиновую кислоту (0,05 моль/литр). Зависимости степени превращения от времени для $\text{Sr}_{1-3x}\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_4$ представляют собой кривые с насыщением. Максимальная степень превращения $\text{Sr}_{1-3x}\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_4$ соответствует составу $x = 0,225$ и составляет 80 % через полчаса облучения, что больше, чем для аналогичных составов на основе молибдата кальция. Для оценки констант

скоростей реакции построены зависимости логарифма относительной концентрации RhB от времени, зависимости линейны, т. е. реакция имеет псевдопервый порядок. Рассчитаны константы скорости реакции для разных образцов, различающиеся между собой до двух раз. Для исследования механизма действия катализатора в реакционную смесь вводили поглотители радикалов и анализировали изменение вида спектров RhB. Обнаружено, что независимо от природы радикала реакции окисления идут без образования устойчивых полупродуктов, имеющих полосы поглощения в наблюдаемой области спектра. Для $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ предложен механизм действия их как фотокатализаторов, включающий в себя следующие стадии: адсорбция органического загрязнителя на поверхности; фотогенерация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне; образование радикала $\cdot OH$, который является активным окисляющим агентом; окисление загрязнителя. Исследование влияния кислотности среды на процесс окисления показало, что оптимальный уровень pH составляет около 5, что соответствует значениям точек нулевого заряда и адсорбции нейтральной молекулы RhB. Циклическое использование фотокатализаторов показало некоторое снижение их активности после двух циклов, а затем полную воспроизводимость свойств в третьем цикле и далее. Низкая (ниже ПДК) концентрация молибдена и отсутствие ионов висмута и стронция в конечной водной фракции реакционной смеси позволяют рекомендовать использование $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ в качестве катализатора для очистки сточных вод.

Работа выполнена в рамках госзадания ИГГ УрО РАН, тема АААА-А19-119071090011-5. Рамановские спектры были получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, модернизация и развитие ЦКП «Геоаналитик» осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, соглашение 075-15-2021-680.