

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.6.018.42-16+541.145+544.526.2

СИНТЕЗ, ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
В СИСТЕМЕ $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$

© 2022 г. Д. С. Ершов^а, *, Н. В. Беспрозванных^а, О. Ю. Синельщикова^а

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: ershov.d.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.03.2021 г.

После доработки 15.07.2021 г.

Принята к публикации 16.07.2021 г.

Представлены результаты исследования фотокаталитической активности и общей электропроводности керамических материалов, формирующихся в двойной системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ и в частном разрезе $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}-\text{BiFeO}_3$. Образцы синтезированы твердофазным методом и пиролизом цитратно-нитратных композиций. Исследованные составы показали степень деградации метиленового оранжевого от 30 до 90% ($C_0 = 20$ мг/л, концентрация катализатора 0.01 г/мл) при облучении в течение 3 ч люминесцентной ртутной лампой. Значения ширины запрещенной зоны, оцененные по функции Кубелки–Мунка, для синтезированных образцов находятся в диапазоне от 2.22 до 2.88 эВ. Общая электропроводность композитов в разрезе $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}-\text{BiFeO}_3$ с увеличением содержания Fe_2O_3 возрастает с 2.0×10^{-4} до 2.6×10^{-4} См/см при 500°C.

Ключевые слова: висмутаты, твердофазный синтез, цитратно-нитратный синтез, фотокатализ, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044457X22010032

ВВЕДЕНИЕ

В системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ формируются соединения, интересные как для практического использования, так и для понимания взаимосвязи электрофизических свойств с их структурными особенностями. Следует отметить, что двойная система $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ изучена довольно подробно [1, 2] и, согласно последним уточненным данным, в ней образуются следующие стабильные соединения: $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ (3 : 2), $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ (6 : 1), $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (4 : 5), $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ (1 : 3), а также ряд твердых растворов со структурами α -, δ - и β - Bi_2O_3 [3, 4]. Несколько указанных составов имеют высокую проводимость по кислороду [5–9]. Проведено множество исследований по стабилизации высокопроводящей δ -фазы Bi_2O_3 типа флюорита за счет образования твердых растворов с другими оксидами, в том числе с использованием PbO [10]. В работе [5] исследована электропроводность соединения состава $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, подтвержден ее высокий уровень и показан кислородно-ионный характер. О положительном влиянии легирования Bi_2O_3 на механические свойства керамических таблеток PbO , используемых в качестве охлаждающего материала в твердофазных системах управления кислородом, говорилось в работе [11].

Было обнаружено, что легирование умеренным количеством Bi_2O_3 (3 мас. %) может увеличить твердость в четыре раза, а прочность – в два раза по сравнению с чистым PbO . Авторами [12] разработан и запатентован полупроводниковый элемент, в состав которого входят $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_{0.57}\text{Pb}_{1.43}\text{O}_{2.29}$, $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, $\text{Bi}_{1.23}\text{Pb}_{1.43}\text{O}_{2.29}$ и др. Согласно [12], этот полупроводниковый элемент, в котором на проводящей подложке сформирована пористая тонкая пленка из композитного оксидного полупроводника, чувствителен к видимому свету, обладает высокими рабочими характеристиками и уникальной способностью одновременно пропускать не только анодный, но и катодный фототок.

В двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ особый интерес для решения экологических проблем представляют соединения BiFeO_3 и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Композитные фотокатализаторы на их основе способны инициировать разложение красителей под действием видимого света [13–15], в то время как наиболее применяемые в настоящее время фотокатализаторы на основе оксида титана могут быть активированы только ультрафиолетовым излучением, на которое приходится лишь около 4% спектра солнечного света [16]. Недавние исследования композитного фотокатализатора на основе

BiFeO_3 , допированного свинцом с оксидом графена ($\text{Pb-BiFeO}_3/\text{R-GO}$), показали, что он проявляет высокую антибактериальную эффективность в отношении грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* и грамположительных золотистых стафилококков *Staphylococcus aureus* [17].

Наравне с поиском кристаллических твердых электролитов в тройной системе $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ авторами [18, 19] была изучена электропроводность оксидных стекол данного состава и установлено, что она возрастает с увеличением содержания Fe_2O_3 . Проводимость увеличивается с температурой, показывая общую полупроводниковую природу исследованных стекол.

Для улучшения свойств полученных материалов в качестве альтернативы традиционному твердофазному методу синтеза с целью увеличения удельной поверхности зачастую применяются методы “мягкой химии” [20, 21]. Одним из таких методов является пиролиз цитратно-нитратных композиций – простой и удобный метод получения разнообразных усовершенствованных керамических материалов, катализаторов и наночастиц [22].

Цель настоящей работы – поиск новых твердых электролитов и фотокатализаторов на основе висмутатов, определение условий их образования и исследование физико-химических свойств.

В рамках данной работы поставлены следующие задачи: определение оптимального метода синтеза и условий образования материалов, кристаллизующихся в тройной системе $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$; исследование их общей электропроводности и фотокаталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов в системе $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ осуществляли двумя методами: твердофазным и пиролизом цитратно-нитратных композиций.

В случае твердофазного метода в качестве исходных реактивов использовали Bi_2O_3 марки “ос. ч.”, Fe_2O_3 “ч. д. а.” и PbO “ос. ч.”.

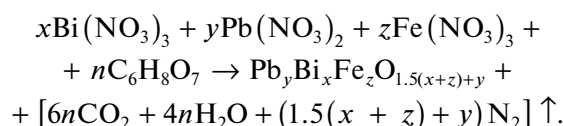
После взвешивания каждого компонента в соответствии со стехиометрией получаемых сложных композиций смесь реагентов с добавлением этанола гомогенизировали в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в течение 15 мин при скорости 350 об/мин.

После гомогенизации шихты под давлением 500 МПа из нее прессовали таблетки, которые затем обжигали в корундовых тиглях при температуре, рассчитанной в соответствии с фазовой диаграммой: образец I – при 640°C в течение 8 ч; образцы II–V – при 610°C в течение 24 ч. Исходная смесь образца III также была подвергнута длительной термической обработке при 560°C в течение

72 ч для получения фазы $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Для лучшего взаимодействия реагирующих компонентов между обжигами проводили промежуточные перетира и перепрессовывания синтезируемых образцов.

При синтезе методом пиролиза использовали предварительно приготовленные водные растворы нитратов висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки “ос. ч.”, железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ марки “ч. д. а.”. Для лучшего растворения нитрата висмута добавляли разбавленную азотную кислоту.

В ходе синтеза смесь растворов нитратов металлов добавляли к раствору лимонной кислоты марки “х. ч.”. Условное соотношение окислителя и восстановителя $\phi = 1$ соответствует ситуации, когда композиция $\text{Pb}_y\text{Bi}_x\text{Fe}_z\text{O}_{1.5(x+z)+y}$ может быть получена непосредственно в результате реакции между топливом и окислителем без введения дополнительного кислорода:



В нашем случае соотношение нитратов (окислителей) было выбрано исходя из желаемого фазового состава, в то время как соотношение между лимонной кислотой (горючим) и окислителем (нитратами металлов) было подобрано экспериментально и соответствовало $\phi = 0.9$. Таким образом, это позволило вести реакцию в режиме объемного горения [23].

К полученной смеси при постоянном перемешивании медленно добавляли сильно разбавленный раствор NH_4OH до pH 5.5–6, при этом раствор становился прозрачным, что означало образование цитратных комплексов металлов.

Данный прозрачный раствор упаривали до получения ксерогеля путем термостатирования при 80°C . Полученный ксерогель прокаливали при 500°C в течение 1 ч, затем в зависимости от состава синтезируемых сложных оксидных соединений подвергали дополнительному обжигу при более высоких температурах: образец I – при 640°C в течение 8 ч; образцы II–V – при 610°C в течение 12 ч.

Для получения фазы $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ полученный ксерогель образца III без предварительного прокаливания при 500°C сжигали при 560°C с последующей выдержкой в течение 24 ч.

Фазовый состав образцов на каждой стадии синтеза определяли методом рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3М, излучение CuK_α). Идентификацию фаз исследуемых образцов осуществляли с помощью базы данных PDF-2.

Исследования микроструктуры шлифов керамических образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3. Скани-

рующая электронная микроскопия сопровождалась микрорентгеноспектральным анализом.

Удельную поверхность образцов исследовали с помощью прибора СОРБИ-М по 4-точечному методу БЭТ. Измерение удельной поверхности включает в себя несколько циклов адсорбции-десорбции и проходит в автоматическом режиме. Для работы с прибором используется специализированное программное обеспечение SORBI-M.

Фотокаталитическую активность полученных материалов оценивали по реакции разложения органического красителя метилового оранжевого (МО). Выбор данного красителя обусловлен изученным ранее механизмом фотокаталитической деградации на висмутатах кальция под воздействием УФ-излучения [13]. В настоящей работе водный раствор МО с концентрацией 20 мг/л смешивали с тестируемым фотокатализатором исходя из расчета 0.01 г/мл, после чего облучали люминесцентными ртутными лампами низкого давления (UVB – 1%, UVA – 3.8 Вт) мощностью 20 Вт в течение 3 ч. Содержание красителя в растворе определяли с помощью спектрофотометра ПФ-5400 после отбора и центрифугирования аликвоты.

Эффективный диаметр и распределение частиц по размерам оценивали в водной суспензии с помощью метода динамического светорассеяния (NanoBrook 90 Plus Zeta), перед измерением порошки диспергировали в воде ультразвуком в течение 40 мин.

С помощью УФ-спектрометра с интегрирующей сферой Shimadzu UV2600 в интервале длин волн 220–850 нм были получены спектры диффузного отражения всех синтезированных материалов. Для пересчета спектров диффузного отражения в спектры поглощения применяли функцию Кубелки–Мунка, численно равную коэффициенту оптического поглощения материала:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R,$$

где R – коэффициент диффузного отражения материала, измеренный относительно абсолютно белого тела.

Для оценки ширины запрещенной зоны использовали построение Тауца [24]:

$$(hvF(R))^{1/n} = A(hv - E_g),$$

где hv – энергия фотонов, эВ; n – константа, зависящая от типа электронного перехода в материале; A – коэффициент пропорциональности; E_g – ширина запрещенной зоны.

Аппроксимация линейных участков края оптического поглощения для модели прямых разрешенных переходов ($n = 1/2$) до пересечения с осью энергии фотона hv (эВ) позволила опреде-

лить ширину запрещенной зоны E_g полученных материалов.

Определение общей электропроводности полученной керамики проводили двухконтактным методом в универсальной ячейке на постоянном токе с помощью RLC-метра РМ6306 (рабочее напряжение 0.5 В) в диапазоне температур 20–600°C. Предварительно на торцевые поверхности цилиндрических таблеток наносили металлические контакты путем вжигания серебряносеродержащей проводниковой пасты при температуре 550°C (ПСН-1, производства ООО “Элма-Пасты”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных двумя методами синтеза (твердофазным и пиролизом цитратно-нитратных композиций), представлены на рис. 1. В двойной системе $PbO-Bi_2O_3$ (рис. 1a) и в частном разрезе $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}-BiFeO_3$ (рис. 1б) тройной системы $PbO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$ были синтезированы соединения следующей стехиометрии: I – $(PbO)_{0.143}(Bi_2O_3)_{0.857}$, II – $(PbO)_{0.55}(Bi_2O_3)_{0.45}$, III – $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}$, IV – $(PbO)_{0.5}(Bi_2O_3)_{0.42}(Fe_2O_3)_{0.08}$, V – $(PbO)_{0.4}(Bi_2O_3)_{0.44}(Fe_2O_3)_{0.16}$. Выбор составов в двойной системе $PbO-Bi_2O_3$ обусловлен формированием в данных концентрациях стабильных фаз типа силленита– $Bi_{12}PbO_{19}$ (состав указан согласно фазовой диаграмме [3], далее по тексту $Bi_{25}MO_{40}$, где $M = Fe, Pb$) и твердого раствора на основе $\beta-Bi_8Pb_5O_{17}$, который перспективен для использования в качестве ионного проводника [5]. Крайние точки разреза $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}-BiFeO_3$ были определены исходя из результатов исследования фотокаталитической активности первых трех составов (I–III) и литературных данных [13, 14] об ее усилении в висмутсодержащих композициях при формировании фазы $BiFeO_3$.

В системе $PbO-Bi_2O_3$ (рис. 1a) при первом стехиометрическом соотношении (состав I) обоими методами была получена чистая фаза со структурой типа силленита ($Bi_{12}PbO_{19}$ по данным PDF-2, карточка № 39-837). В случае двух других соотношений (составы II и III) основной фазой после обжига при 610°C был висмутат $\beta-Bi_8Pb_5O_{17}$ (41-405). При меньшем содержании оксида свинца (состав II, синтезированный твердофазным методом) наблюдается присутствие небольшого количества примеси в виде кубического $\gamma-Bi_2O_3$ (2-542).

Следуя данным [25, 26], твердофазным методом синтеза с длительной термической обработкой состава III при 560°C в течение 72 ч была получена фаза $\varphi-Bi_8Pb_5O_{17}$ (COD № 96-152-6076) [27]. Использование метода пиролиза цитратно-нитратных композиций при синтезе фазы $\varphi-Bi_8Pb_5O_{17}$ не привело к снижению необходимой температуры

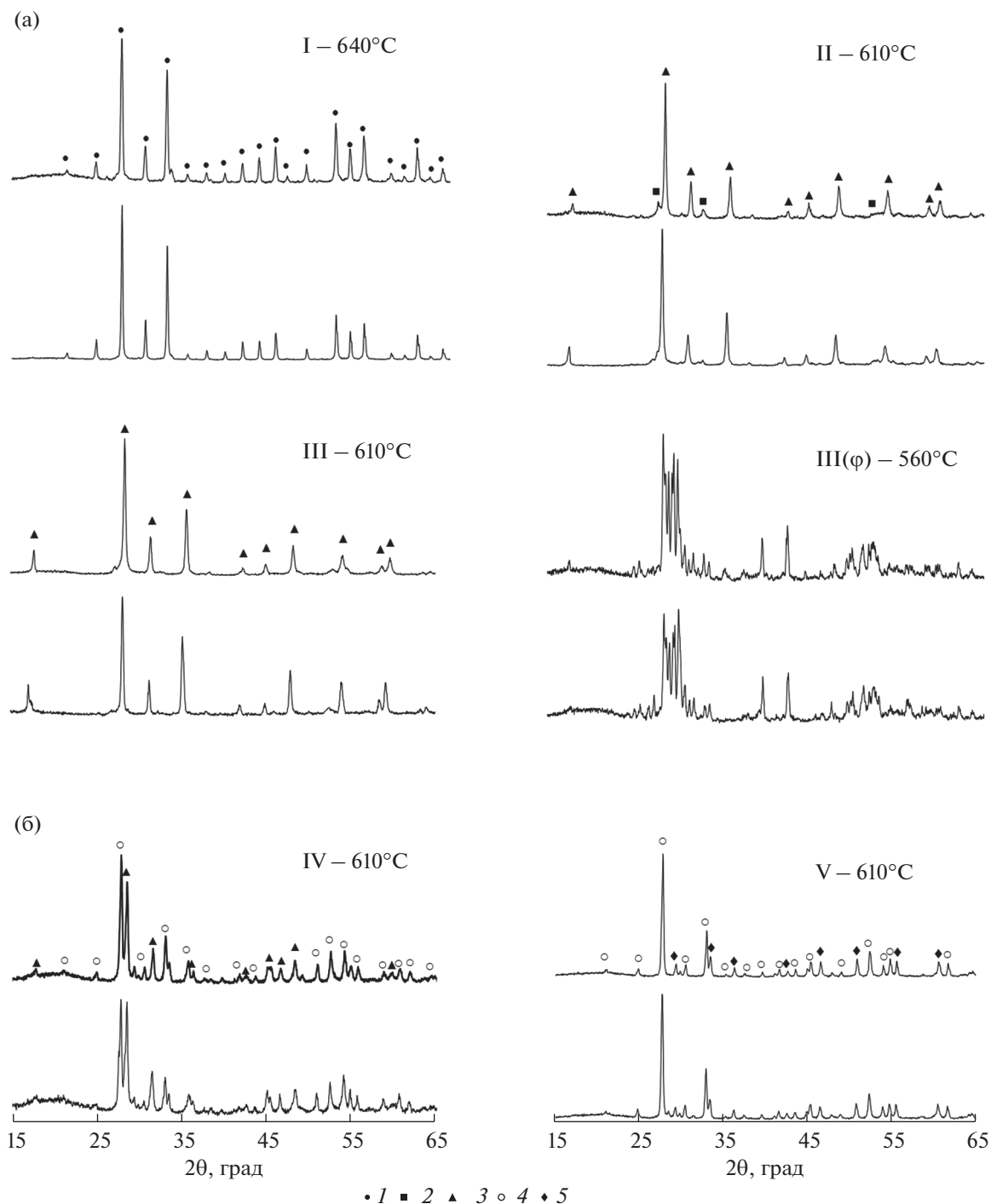


Рис. 1. Дифрактограммы образцов в разрезе: а – $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, б – $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}-\text{BiFeO}_3$, синтезированных твердофазным методом (нижние кривые) и пиролизом цитратно-нитратных композиций (верхние кривые). Состав композиций: I – $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$, II – $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$, III – $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$, IV – $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$, V – $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$; 1 – $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, 2 – $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, 4 – $\text{Bi}_{25}\text{MO}_{40}$ (M = Fe; Pb), 5 – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

обжига, однако позволило значительно уменьшить его длительность. Однофазный образец был получен при термообработке в течение 24 ч.

В разрезе $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}-\text{BiFeO}_3$ (рис. 16) твердофазным и цитратно-нитратным методами

синтеза были получены образцы двухфазной керамики в точках $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (состав IV) и $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$ (состав V). Образцы состава IV при применении обоих методов имели близкий фазовый состав, в котором ос-

новными фазами являлись $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ и твердый раствор со структурой силленита $\text{Bi}_{25}\text{MO}_{40}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Pb}$). При увеличении содержания Fe_2O_3 (состав V) также была получена двухфазная керамика, состоящая из силленита $\text{Bi}_{25}\text{MO}_{40}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Pb}$) и феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (20-836).

На рис. 2 показаны результаты сканирующей электронной микроскопии некоторых синтезированных материалов. Видно, что синтез цитратно-нитратным методом приводит к получению более плотно спеченной керамики. Для состава IV, содержащего железо, приведены микрофотографии с большим увеличением, где отмечены две фазы (рис. 2). По результатам микрозондового анализа, они имеют состав $\text{Bi}_{6,35}\text{Pb}_{4,29}\text{Fe}_{2,06}\text{O}_{17}$ (фаза 1) и $\text{Bi}_{23,9}\text{Pb}_{0,93}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{40}$ (фаза 2), что хорошо согласуется с данными РФА, показавшими наличие в указанных образцах твердых растворов на основе $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{MO}_{40}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Pb}$). Химический состав образца III, синтезированного цитратно-нитратным методом, соответствует соотношению $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,39}(\text{PbO})_{0,61}$, твердофазным методом — $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,38}(\text{PbO})_{0,62}$, что близко к взятому по шихте.

В связи с тем, что цитратно-нитратный метод синтеза не позволил уменьшить необходимую температуру конечного обжига, использованные для эксперимента по определению фотокаталитической активности образцы представляли собой порошки механически измельченной керамики с частицами субмикронного и микронного размера (по данным динамического светорассеяния, средний размер частиц составлял от 250 до 450 нм).

Удельная поверхность ряда синтезированных образцов была исследована с помощью многоэтапного метода БЭТ и составила $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1). Из полученных данных можно сделать вывод, что метод пиролиза цитратно-нитратных композиций позволяет увеличить площадь удельной поверхности образцов на $\sim 20\%$ по сравнению с классическим твердофазным методом синтеза.

Результаты исследования фотокаталитической активности представлены на рис. 3. Все исследованные образцы проявляют фотокаталитическую активность в реакции деградации органического красителя MO. Следует отметить, что метиловый оранжевый в отсутствие фотокатализатора не разлагается и спустя 3 ч облучения показывает тот же уровень светопропускания, что и в начале эксперимента.

Применение метода пиролиза цитратно-нитратных композиций в сравнении с классическим твердофазным синтезом положительно влияет на скорость разложения красителя и приводит к увеличению значения $\Delta C/C_0$ за 3 ч экспонирования: на 36%

для $(\text{PbO})_{0,143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,857}$ (I) и $(\text{PbO})_{0,6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,4}$ (III) и на 13% для $(\text{PbO})_{0,5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,08}$ (IV).

Образец на основе фазы $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (состав III ϕ), синтезированный как твердофазным методом, так и пиролизом цитратно-нитратных композиций, проявляет высокую фотокаталитическую активность с показателями разложения красителя $\text{MO} \geq 85\%$. Минимальный уровень деградации красителя у него составляет $C/C_0 = 0.1$ (в случае применения твердофазного метода).

В ходе эксперимента ряд образцов (составы II–IV) изменили цвет. По результатам РФА, в них происходит частичное разложение твердых растворов на основе $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ с образованием моноклинного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о переходе части свинца в раствор. Таким образом, несмотря на высокий уровень фотокаталитической активности данные образцы не могут быть рекомендованы для очистки водных растворов. Однако они представляют интерес для изучения разложения на них органических загрязнителей в воздушной среде, что требует дополнительных исследований. Композиции на основе силленитовой фазы (I, V) оставались стабильными на протяжении всего эксперимента. Среди них наилучшие характеристики имел порошок состава $(\text{PbO})_{0,4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,16}$, синтезированный твердофазным методом. Коэффициент фотодegradации на нем составил $C/C_0 = 0.45$.

Помимо исследования синтезированных образцов был проведен эксперимент на коммерческом образце катализатора фирмы Aeroxide®. Условия проведения опыта совпадали с применяемыми к рассматриваемым составам. Коэффициент фотодegradации красителя после облучения в течение 3 ч составил $C/C_0 = 0.05$. При этом невозможно сказать, разложился ли краситель полностью, так как в растворе присутствует взвесь катализатора, которую не удалось до конца отцентрифугировать, что не позволяет добиться полной светопропускаемости раствора.

Анализ спектров оптического поглощения с использованием построения Тауца в предположении прямых разрешенных электронных переходов ($n = 1/2$) представлен на рис. 4. По ней графическим методом были определены края полос поглощения. Данные значения можно принять близкими по величине к энергии перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, т.е. к ширине запрещенной зоны (E_g).

E_g рассмотренных образцов находится в диапазоне от 2.22 до 2.88 эВ, что соответствует видимому диапазону длин волн от 430 до 558 нм. Это является одним из необходимых условий возможного использования материалов в качестве фотокатализаторов, активируемых видимым светом.

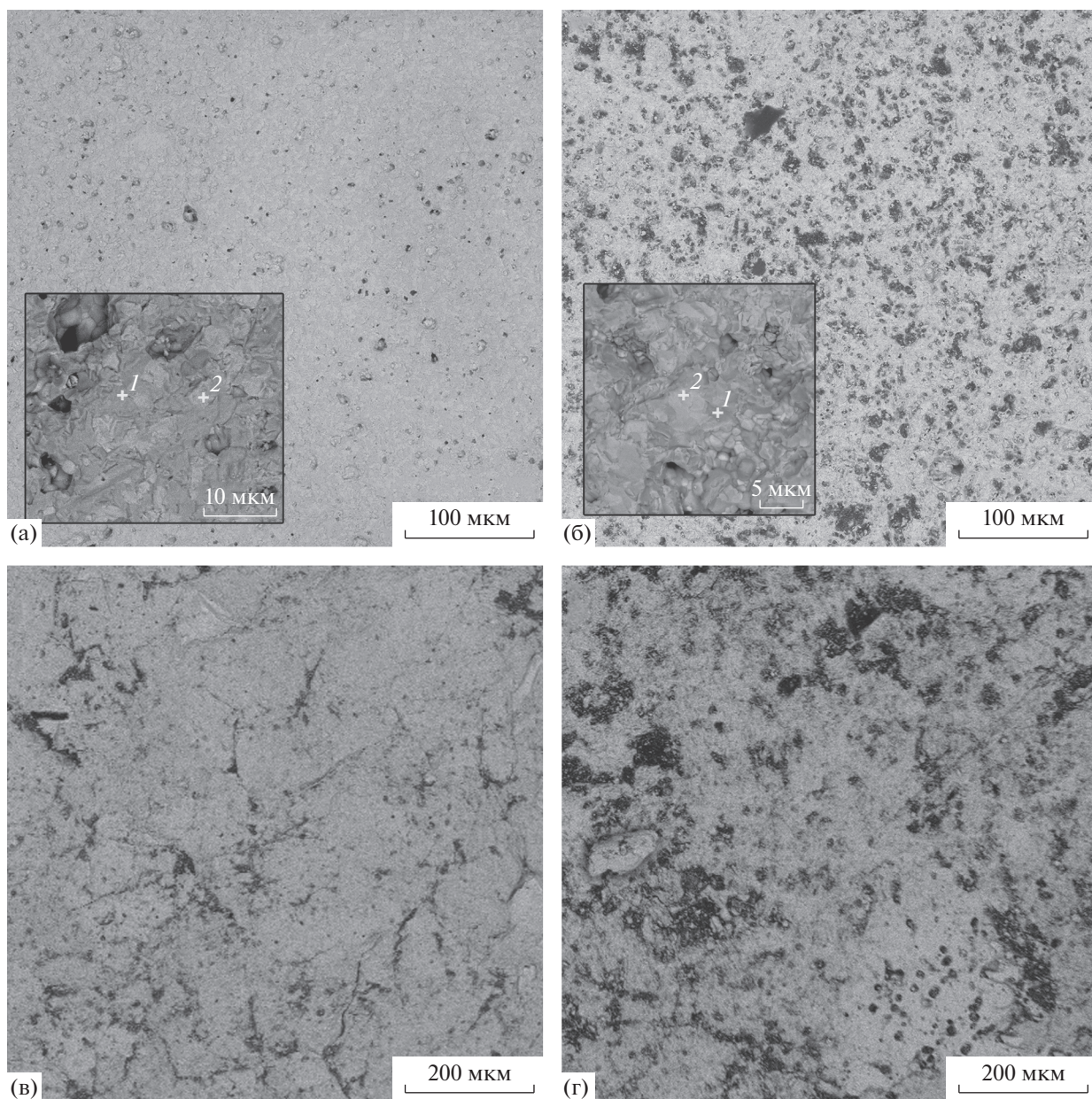


Рис. 2. Микрофотографии образцов IV – $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (а, б) и III – $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$ (в, г), синтезированных цитратно-нитратным (слева) и твердофазным (справа) методами: 1 – $\text{Bi}_{6.35}\text{Pb}_{4.29}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_{17}$, 2 – $\text{Bi}_{23.9}\text{Pb}_{0.93}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{40}$.

Таким образом, рассмотренные составы могут быть перспективны для данного применения.

Следует отметить, что для всех порошков, полученных цитратно-нитратным методом, наблюдается большее значение $F(R)$. Данное явление обычно связывают с меньшим размером частиц и, как следствие, с большей величиной рассеивания падающего на образец излучения. Особенно отчетливо это видно на составе $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$ (I), при синтезе которого цитратно-нитратным методом не проводился дополнительный высокотемпературный обжиг.

Зависимость общей электропроводности полученных твердофазных методом керамических материалов в координатах Аррениуса близка к линейной (рис. 5).

Как видно из приведенных графиков, значения удельной проводимости всех рассмотренных образцов, несмотря на различия в фазовом составе, очень близки, за исключением $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$ (I). Электропроводность состава I примерно на порядок ниже. Следует отметить, что результаты, полученные для образца $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$ (II), в основе

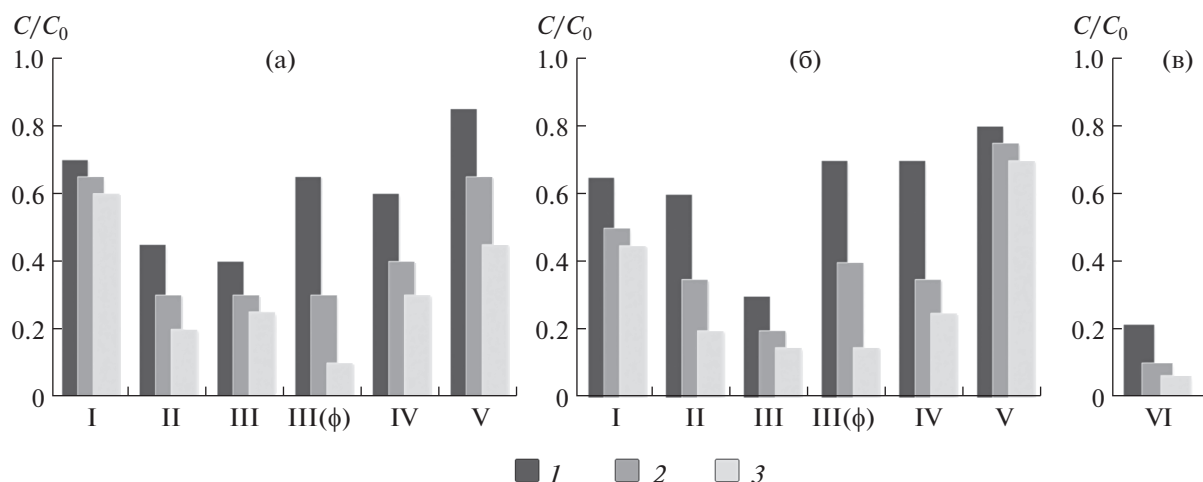


Рис. 3. Фотокаталитическая деградация красителя МО под воздействием облучения на образцах состава: I – $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$; II – $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$; III – $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$; IV – $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$; V – $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$, синтезированных твердофазным (а) и цитратно-нитратным (б) методами. Для сравнения приведена гистограмма деградации красителя под действием коммерческого образца катализатора Aeroxide[®] TiO₂ P25, также известного как Degussa P25 – VI (в). Длительность облучения: 1 – 60, 2 – 120, 3 – 180 мин.

которого лежит фаза $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, в значительной степени согласуются с ранее опубликованными в работе [6]. Высокая проводимость в керамике, содержащей железо (составы IV, V), может быть обусловлена как наличием $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, так и присутствием фаз на основе силленита $\text{Bi}_{25}\text{MO}_{40}$ ($M = \text{Fe, Pb}$).

По температурным зависимостям проводимости для каждого из составов в диапазоне от 150 до 500°C была рассчитана энергия активации электропроводности E_a , значения которой находятся в диапазоне от 0.87 эВ для образца $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$ (V) до 1.01 эВ для $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$ (I).

Ввиду механической хрупкости состава $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$ (III) не удалось измерить температурную зависимость электропроводности для данного образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено преимущество пиролиза цитратно-нитратных композиций по сравнению с твердофазным методом при синтезе образцов, формирующихся в тройной системе $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Данный метод позволяет снизить длительность термической обработки в 2–3 раза в зависимости от конкретного состава. С его помощью также удалось впервые получить однофазный образец

Таблица 1. Полная удельная поверхность образцов, полученных двумя методами синтеза

№ образца	Состав образца	Удельная поверхность ($\text{m}^2/\text{г}$) для составов, полученных	
		твердофазным методом	цитратно-нитратным методом
III	$(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$	0.95 ± 0.04	1.16 ± 0.01
IIIφ	$\varphi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$	0.43 ± 0.01	1.11 ± 0.08
IV	$(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$	0.98 ± 0.04	1.27 ± 0.08
V	$(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$	0.91 ± 0.01	1.01 ± 0.02

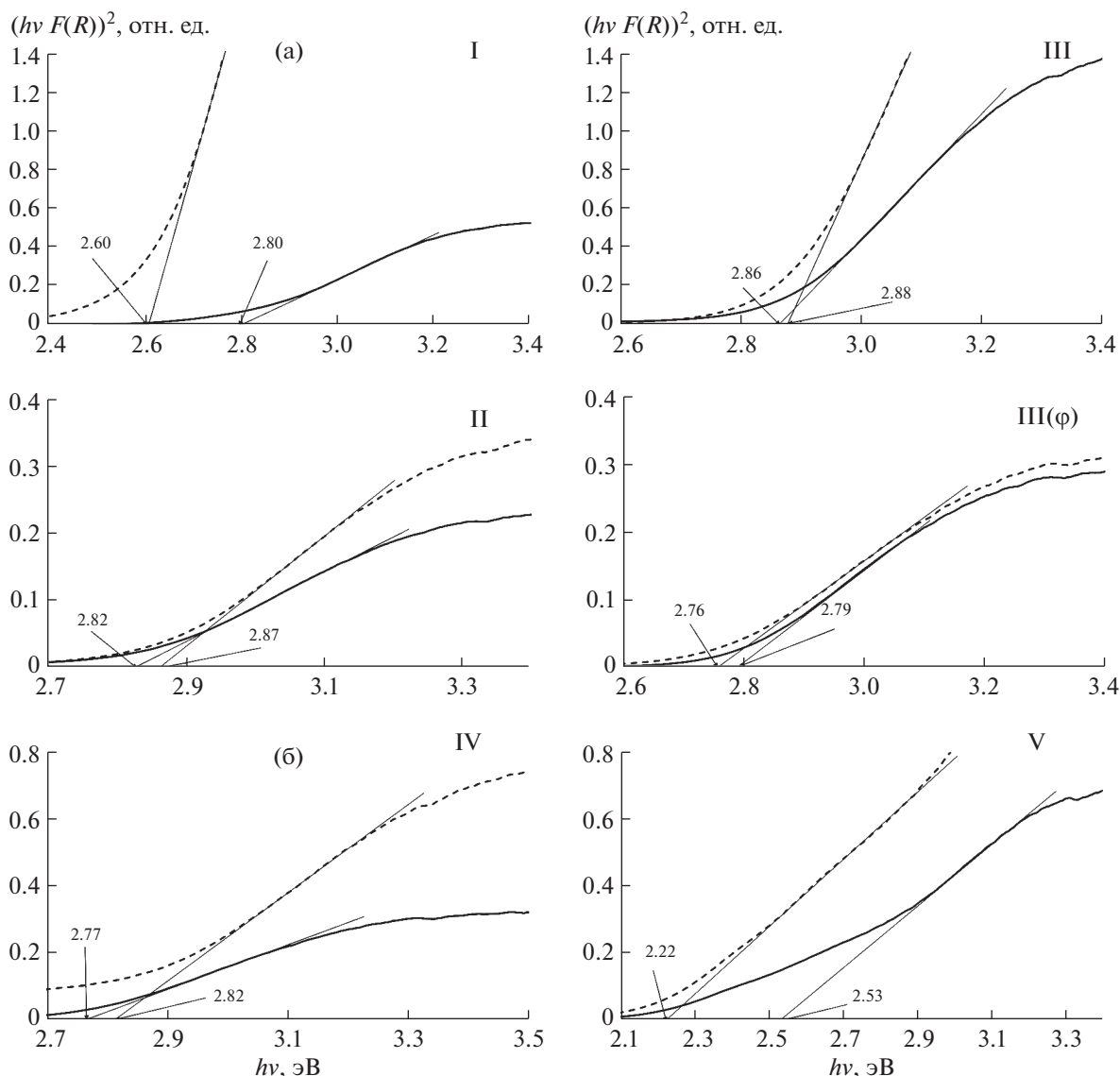


Рис. 4. Аппроксимация спектров оптического поглощения в предположении модели прямых разрешенных переходов для образцов в разрезах $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (а) и $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}-\text{BiFeO}_3$ (б): I – $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$; II – $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$; III – $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$; IV – $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$; V – $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$, синтезированных твердофазным (сплошная линия) и цитратно-нитратным (пунктирная линия) методами.

$\varphi-\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ и керамику на основе $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}-\text{BiFeO}_3$.

Все полученные составы проявляют фотокаталитическую активность под воздействием видимого света, что предполагает их использование в качестве фотокатализаторов. Однако в ходе эксперимента было выявлено разложение некоторых образцов при длительном нахождении в растворе, и, несмотря на хороший уровень фотодеградации красителя, это ставит под сомнение безопасность использования данных материалов для очистки воды от загрязнителей. Тем не менее полученные образцы могут быть интересны для изучения на

них разложения органических загрязнителей в воздушной среде.

Впервые определена общая электропроводность керамики, формирующейся в разрезе $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}-\text{BiFeO}_3$. Значения удельной проводимости изученных образцов оказались близки, и при 500°C σ составила $\sim(2.0-2.6) \times 10^{-4}$ См/см.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ на 2019–2021 гг. № 19-33-90226 (аспиранты).

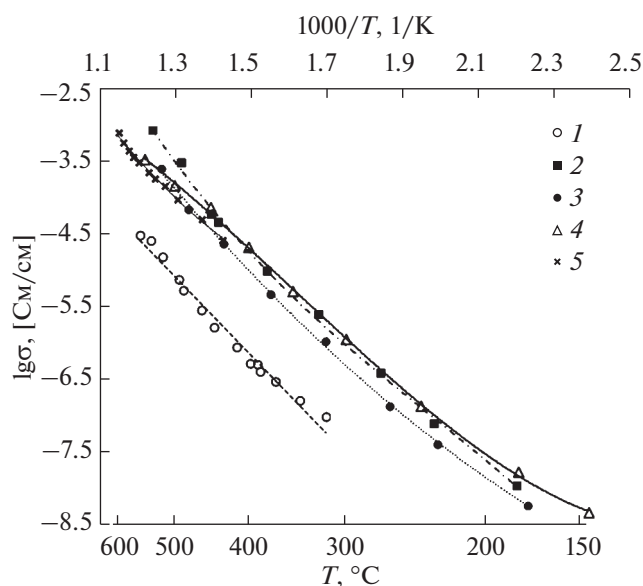


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности образцов в системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных твердофазным методом: 1 – $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$; 2 – $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$; 3 – $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$; 4 – $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$; 5 – $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ [6].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biefeld R.M., White S.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 3. P. 182. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10253.x>
2. Braileanu A., Zaharescu M., Crişan D. et al. // J. Therm. Anal. 1997. V. 49. P. 1197. <https://doi.org/10.1007/BF01983675>
3. Diop I., David N., Fiorani J.M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 420. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.10.012>
4. Dapčević A., Poletić D., Karanović L. et al. // J. Serb. Chem. Soc. 2017. V. 82. № 12. P. 1433. <https://doi.org/10.2298/JSC170711111D>
5. Sammes N.M., Tompsett G., Phillips R. et al. // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 125. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00106-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00106-3)
6. Demonchy P., Boivin J.-C., Thomas D. et al. // C.R. Acad. Sci. Paris. 1980. V. 290. Série C. P. 279.
7. Fee M.G., Sammes N.M., Tompsett G. et al. // Solid State Ionics. 1997. V. 95. P. 183. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00546-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00546-2)
8. Honnart F., Boivin J.C., Thomas D. et al. // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. P. 921. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90111-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90111-X)
9. Бордовский Г.А., Анисимова Н.И. // Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1206.
10. Liu X. // For the Degree of Doctor of Philosophy. School of Biological and Chemical Sciences Queen Mary, University of London, United Kingdom. 2009. 295 p.
11. Ma Y., Yang A., Zhu H. et al. // Materials. 2019. V. 12. P. 1948. <https://doi.org/10.3390/ma12121948>
12. Sayama K., Sugita G., Sugihara H. et al. // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nissan Motor Co., Ltd. № 2007-073618. March 22, 2007.
13. Wang B., Wang S., Gong L. et al. // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 6643. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.051>
14. Xiong Z., Cao L. // J. Alloys Compd. 2019. V. 773. P. 828. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.344>
15. Еришов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 416. [Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu. // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 4. P. 329. <https://doi.org/10.1134/S1087659620040057> <https://doi.org/10.31857/S0132665120040058>
16. Wang Y., He Y., Li T. et al. // Chem. Eng. J. 2012. V. 189–190. P. 473. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.079>
17. Li Y., Zhao J., Zhang G. et al. // Water Res. 2019. V. 161. P. 251. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.011>
18. Prakash C., Husain Sh., Singh R.J. et al. // J. Alloys Compd. 2001. V. 326. P. 47. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01224-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01224-5)
19. Qiu H., Sakata H., Hirayama T. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1996. V. 104. P. 1004. <https://doi.org/10.2109/jcersj.104.1004>
20. Кувишинова Т.Б., Егорышева А.В., Гайтко О.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 10. С. 1294. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15100116>
21. Владимировна Е.В., Дмитриев А.В., Кандауров М.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 565. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19060163>
22. Deganello F., Marci G., Deganello G. // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 439. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.012>
23. Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P. et al. // Sep. Purif. Technol. 2001. V. 25. P. 117. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00096-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00096-X)
24. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. // Phys. Status Solidi B. 1966. V. 15. P. 627. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
25. Righi L., Calestani G., Gemmi M. et al. // Acta Crystallogr. 2001. V. 57. P. 237. <https://doi.org/10.1107/S0108768101001628>
26. Shyamkumar S., Reshmi P.R., Muthuambika T. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2021. V. 155. P. 106351. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106351>
27. Gemmi M., Righi L., Calestani G. et al. // Ultramicroscopy. 2000. V. 84. P. 133. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(00\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(00)00007-3)