ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ α-Bi₂O₃/Bi C РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВИСМУТА

Е.А. Кириченко, О.И. Каминский, А.В. Зайцев, С.А. Пячин, К.С. Макаревич Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, (г. Хабаровск) himicc@mail.ru

PRODUCTION AND PHOTOCATALYTIC CHARACTERISTICS OF METAL-OXIDE COMPO-SITES α-Bi₂O₃ / Bi WITH VARIOUS BISMUTH CONTENT

E.A. Kirichenko, O.I. Kaminsky, A.V. Zaitsev, S.A. Pyachin, K.S. Makarevich Federal State Budgetary Institution Institute of Materials Science, Kola Scientific Center FEB RAS (Khabarovsk) himicc@mail.ru

DOI: 10.2250/PFARE.2019.126-129

В данной работе предлагается препаративно простой метод получения композиции α -Bi₂O₃/Bi сорбит-нитратным синтезом, отличительной особенностью которого является совместное фазообразование металлического Bi и оксида α -Bi₂O₃ из органоминерального прекурсорного комплекса. Проведено исследование фотокаталитической активности композитных фотокатализаторов α -Bi₂O₃/Bi, содержащих различное количество висмута и имеющих разную степень дефектности кристаллической решетки α -Bi₂O₃. Показано, что изотермический отжиг композиций α -Bi₂O₃/Bi на воздухе в интервале 400–550°C приводит к закономерному росту каталитической активности, однако, дальнейшее повышение температуры отжига вызывает разрушение гетероструктуры металл-оксид ввиду окисления висмута и приводит к снижению каталитической активности.

Экспериментальная часть

Получение фотокатализаторов α-Bi₂O₃/Bi осуществлялось сорбит-нитратным синтезом, с последующей изотермической выдержкой при 450, 500, 550, 600°С, далее они именуются ВОВ-Х, где X – температура синтеза.

Рентгенофазовый анализ синтезированных металл-оксидных систем проводили на дифрактометре ДРОН-7 (Си_{Кα}-излучение). Морфологические особенности и элементный состав катализаторов изучены посредством сканирующей электронной микроскопии (Vega 3 LMH, Tescan), оснащенный энергодисперсионным детектором X-Max 80.

Фотокаталитическое окисление красителя метиленового синего (МС), исследовали с помощью автоматизированной установки описанной нами ранее [1, 2] на основе лазерного модуля HLM1230 с длиной волны 650 нм и фотодатчика VT90N2 в качестве элемента измерительной системы.

Спектры диффузного отражения в УФ и видимом диапазонах получены с использованием спектрофотометрического комплекса на базе монохроматора МДР-41. Содержание висмута, входящего в состав катализаторов, оценивали на основании дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), по эндоэффекту его плавления.

Результаты и обсуждение

Для получения фотокатализаторов видимого света состава α-Bi₂O₃/Bi использовался органоминеральный комплекс нитрата висмута с сорбитом в котором соотношение нитрат висмута/сорбит составляло 3,4:1. Как известно [3], для металл-оксидных фотокатализаторов оптимальное содержание металла составляет не более 0,5-1,5 масс.%. Выбранное соотношение 3,4:1 является оптимальным, поскольку характер пиролитической атмосферы в момент термодеструкции в этом случае обеспечивает только частичное восстановление висмута и формирование в матрице α-Bi₂O₃ включений из частиц металлического Bi.

Основные рефлексы металлического висмута и его оксида 3.28, 2.37, 1.87 Å образуют суперпозицию, что затрудняет их индивидуальную идентификацию при совместном присутствии. В смеси с оксидом идентификация металлического висмута возможна по характерному для него рефлексу 2.27 Å, а количественное определение возможно по данным ДСК. Результаты расчета содержания металлического компонента фотокатализатора приведены в таблице. Управление содержанием металлического Ві в составе композиции α-Bi₂O₃/Ві и степенью дефектности кристаллической структуры α-Bi₂O₃ проводилось путем изотермического отжига образцов.

Оптические свойства полученных фотокатализаторов

Светопоглощение полученных фотокатализаторов было исследовано методом СДО. Энергия запрещенной зоны (Eg) рассчитывалась по методу Таука: $\alpha hv = A (hv-Eg)^{n/2}$. Значение Eg определялось по экстраполяции прямолинейного участка графика (αhv)² – hv к оси hv [4, 5]. Для образцов ВОВ-500 и ВОВ-550 характерно смещение спектра α -Bi₂O₃ в ультрафиолетовую область вероятно за счет высокой дисперсности частиц и дефектности кристаллической решетки, что хорошо согласуется с данными РФА (см. таблицу).

Зависимость изменения объема кристаллической решетки и содержания металлического висмута в композициях BOB-X от температуры изотермической выдержки

Образец	Т изотермической выдержки, °С	Macc.% Bi	ΔVячейки α-Ві2О3, %
BOB-450	450	1,6	-1,82
BOB-500	500	0,9	-1,52
BOB-550	550	0,3	-0,91
BOB-600	600	0	-0,024

Ширина запрещенной зоны для этих образцов составляет соответственно 2,82; 2,81эВ (рис. 1). Таким образом, по мере отжига дефектов отмечается постепенное смещение спектра ДО α-Bi₂O₃ в видимую область и для образца ВОВ-600 с наименьшим сжатием элементарной ячейки ширина запрещенной зоны составляет 2,79 эВ.



Puc. 1. I – спектры диффузного отражения образцов (a) ВОВ-500, (b) ВОВ-550, (c) ВОВ-600;
II – эти же спектры диффузного отражения, обработанные в координатах (αhv)²
для поиска ширины запрещенной зоны.

Фотокаталитические свойства α-Ві2О3/Ві

Фотокаталитическую активность композитных фотокатализаторов α-Bi₂O₃/Bi оценивали по



Рис. 2. Фотокаталитическая активность композиций ВОВ-Х в процессе разложения метиленового синего.

сравнению с некаталитическим разложением МС в нейтральной среде при облучении видимым светом. Как показано на рис. 2, при максимальном времени экспозиции в течение 250 минут МС подвергается незначительному фотолизу 5%.

Все исследованные системы обладают фотокаталитической активностью. Среди них наилучший результат показывает образец BOB-550. Меньшую активность остальных образцов можно объяснить тем, что для них характерно наличие большого количества дефектов в структуре α-Bi₂O₃. Такие дефекты могут выступать как центры рекомбинации электронно-

дырочных пар и сокращать время их существования. Из-за этого количество реакционно-способных радикальных частиц, возникающих в момент фотолиза, снижается. Низкую активность образца ВОВ-600, несмотря на бездефектную кристаллическую структуру можно объяснить отсутствием Bi⁰ в его составе.

Визуализация СЭМ изображения (рис. 3) образца ВОВ-550 подтверждает наличие дисперсного металлического висмута в его структуре. Анализ СЭМ-изображений, полученных в режимах детектирования вторичных электронов и элементного картирования, показывают, что данный образец обладает высокопористой структурой присущей α-Bi₂O₃ и содержит включения металлического висмута в виде частиц сферической и пластинчатой формы.



Рис. 3. СЭМ-изображение образца ВОВ-550 – а; распределение элементов по поверхности – б.

Заключение

Показано, что изотермический отжиг при 450-600°С позволяет управлять содержанием металлического Ві в составе композиции α-Bi₂O₃/Ві и степенью дефектности кристаллической структуры α-Bi₂O₃. Варьирование концентрационных соотношений сорбит : нитрат висмута в весовых соотношениях от 1:1 до 1:10 позволяет получать как металлический висмут, так и рентгенаморфный Bi₂O₃; в концентрационном диапазоне 1:3 – 1:3,4 наблюдается частичное восстановление оксида висмута до металла, приводящее к формированию гетероструктурной композиции α-Bi₂O₃/Bi, содержащей 1,6%, масс. Bi.

1. Пячин, С.А. Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность анатаза, допированного оксидом вольфрама / С.А. Пячин, Н.Ф. Карпович, А.В. Зайцев, А.А. Бурков, О.И. Каминский, М.А. Ермаков // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10-2. – С. 261-266.

2. Зайцев, А.В. Автоматизированный комплекс для исследования сорбционной и фотокаталитической активности с объединенной реакционной и измерительной частью /А.В. Зайцев, О.И. Каминский, К.С. Макаревич, С.А. Пячин // Бюллетень научных сообщений. – 2017. – № 22. – С.57-63.

3. Крюков, А.И., Строюк, А.Л., Кучмий, С.Я., Походенко, В.Д. Нанофотокатализ. – Киев: Академпериодика, 2013. – 618 с.

4. Уханов, Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 368 с.

5. Петросян, П.Г. Исследование поведения структурных дефектов в нанокристаллах CdSe_xS1_{-x} / П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян // ЖТФ. – 2017. – Т. 87. – С. 443-447.

УДК 532.137(088.8)

КОЭФФИЦИЕНТ ВЯЗКОСТИ ИСТИННОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ КАК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРА В ИЗДЕЛИЯ

О.А. Одинокова

Тихоокеанский государственный университет» (г. Хабаровск) Odi37@mail.ru

VISCOSITY COEFFICIENT OF TRUE POLYMER FLOW AS A TECHNOLOGICAL PARAME-TER OF POLYMER PROCESSING IN PRODUCTS

O.A. Odinokova

Pacific State University (Khabarovsk) Odi37@mail.ru

DOI: 10.2250/PFARE.2019.129-133

При решении задач проектирования и расчета несущих конструкций с использованием пластмасс необходимо иметь исходные экспериментальные данные, на основе которых строится теория. Основными характеристиками материалов являются модуль упругости, числовые значения параметров прочности и деформативности материала. Изменение рецептуры, технологии изготовления и методов обработки, влияние внешних факторов и сроков хранения определяют состояние материала, особенно полимерного, и находят отражение в его физико-механических характеристиках. При этом в зависимости от свойств материала, термической и механической обработки деталей величины этих характеристик меняются.

Известные способы оценки вязкости твердых материалов при различных воздействиях постоянных и переменных, статических и динамических нагрузок позволяют определить вязкость разрушения материалов. Поэтому на основе известных методов не представляется возможным разделение ее на сегментальную вязкость и вязкость течения.

Соотношение составляющих вязкого течения и сегментальной вязкости высокополимеров сложным образом зависит от температуры и напряжения, при которых испытывается образец. От ве