

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 549.73:54.057

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

© 2024 г. Е. В. Томина^{a, b, *}, Н. А. Куркин^b, И. С. Чередниченко^b, А. Н. Лукин^b

^a Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394087 Россия

^b Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 07.08.2024 г.

Принята к публикации 15.08.2024 г.

Методами спрей-пиролиза и сжигания цитратного геля осуществлен синтез нанокристаллического феррита висмута. Образцы BiFeO_3 исследованы методами рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Проведено тестирование цитратного и спрей-пиролизного образцов феррита висмута как катализаторов фентоноподобной реакции окислительной деструкции метилового оранжевого. Установлено влияние метода синтеза на состав и морфологию частиц феррита висмута, а также на каталитическую активность. Кинетика окислительной деструкции красителя в присутствии образцов феррита висмута удовлетворительно описывается моделью псевдопервого порядка, константа скорости реакции в случае BiFeO_3 , синтезированного методом спрей-пиролиза, составляет 0.0072 мин^{-1} , для цитратного BiFeO_3 она несколько меньше – 0.0049 мин^{-1} . Степень деструкции метилового оранжевого за 120 мин без катализатора составляет 7%, в присутствии спрей-пиролизного феррита висмута – 62%, в присутствии цитратного феррита висмута – 51%.

Ключевые слова: спрей-пиролиз, цитратный золь-гель, реакция Фентона

DOI: 10.31857/S0044457X24110038, EDN: JMNWEE

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химической индустрии и промышленности привело к значительному увеличению выбросов в окружающую среду различных токсичных отходов, значительная часть которых представляет неразложимые биологическим путем соединения. В связи с этим очистка сточных вод, содержащих такие загрязнения, является актуальной задачей для современных развитых стран [1].

Одним из способов решения этой проблемы может стать использование систем очистки воды, основанных на каталитическом окислении органических загрязнений с применением порошковых или пленочных катализаторов на базе оксидов переходных металлов. Среди данной группы веществ особое внимание привлекают к себе наноматериалы на основе ферритов [2, 3].

Интерес к ним обусловлен в первую очередь наличием широких возможностей по управлению их каталитическими, сорбционными, структурными и магнитными свойствами путем изменения метода синтеза [2–7]. Стоит отметить, что катализаторы на основе оксидов железа значительно дешевле, чем аналогичные катализаторы на основе платиновых или редкоземельных металлов. Синтез указанных веществ не требует труднодоступных прекурсоров и осуществляется воспроизводимыми и модифицируемыми под конкретную задачу методами.

Феррит висмута (BiFeO_3 или **BFO**) является одним из наиболее перспективных мультиферроиков со структурой перовскита и характеризуется уникальным комплексом физико-химических свойств: проявляет сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочение при комнатной

температуре [8], имеет относительно небольшую ширину запрещенной зоны в области видимого света от 2.1 до 2.8 эВ [9, 10].

Однако стоит отметить, что синтез чистого феррита висмута для применения в гетерогенном катализе представляет определенные трудности. Синтезированные образцы BFO практически всегда имеют примеси $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ со структурой силленита и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ со структурой муллита [11–15]. Это объясняется несколькими причинами. С одной стороны, концентрационный интервал существования фазы феррита BiFeO_3 узок в отличие от весьма широких областей кристаллизации муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, образование которых сопутствует синтезу BiFeO_3 при взаимодействии оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [16]. Авторы [17–19] объясняют это термодинамическими факторами, связанными с устойчивостью BFO, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Авторы [20] после анализа термодинамических и кинетических причин образования и стабилизации примесных фаз пришли к выводу, что BFO должен быть устойчив при $t < 447^\circ\text{C}$ и $t > 767^\circ\text{C}$, следовательно, для синтеза беспримесного наноразмерного феррита висмута процесс необходимо проводить в данных температурных интервалах, что накладывает ограничения на выбор метода синтеза. Кроме того, гетерогенные катализаторы должны обладать высокой удельной поверхностью для увеличения количества активных центров катализа, что также сужает круг приемлемых методов синтеза. Для выбора оптимального метода был проведен анализ известных методов синтеза наноразмерного BFO (табл. 1).

Достаточно высокая летучесть Bi_2O_3 при температурах спекания оксидов в ходе твердофазного синтеза приводит к нарушению стехиометрического соотношения реагентов и образованию примесной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с повышенным содержанием железа по сравнению с BiFeO_3 [37]. Долгая выдержка при повышенной температуре способствует агрегации частиц и их укрупнению, что сопровождается уменьшением удельной поверхности образцов. Метод соосаждения и золь-гель метод, напротив, предполагают проведение реакции при низких температурах, при которых наиболее стабильной оказывается низкотемпературная примесь силленита. Метод гидротермального синтеза позволяет получать образцы достаточно хорошего качества,

но энергозатратен и требует сложного оборудования, что ограничивает его практическое применение. В работе [38] отмечается сложность получения в гидротермальных условиях неагломерированных нанокристаллических порошков BiFeO_3 без примесей, что связано с наличием пространственного разделения компонентов еще на стадии, предшествующей формированию конечного продукта. В значительной мере эта проблема может быть решена проведением синтеза наночастиц в микрореакторах со сталкивающимися струями благодаря быстрому перемешиванию реагентов [10, 39].

Большой интерес вызывают методы, основанные на горении (метод сжигания цитратного геля и метод спрей-пиролиза). Их особенность заключается в том, что во время протекания реакции синтеза при сгорании прекурсоров образуется большое количество побочных газообразных продуктов реакции, что увеличивает пористость частиц. Кроме того, реакции горения являются экзотермическими и протекают быстро, что обеспечивает сильную неравновесность условий синтеза. Это, в свою очередь, может положительно сказываться на каталитических свойствах образца. Согласно данным [33, 34], метод сжигания цитратного геля позволяет синтезировать образцы хорошего качества. Однако высокие температуры синтеза в сочетании с долгим временем протекания реакции могут привести к частичному испарению оксида висмута и возрастанию доли примесной фазы муллита. Этого недостатка лишен метод спрей-пиролиза аэрозоля, при котором синтез осуществляется за более короткое время (это еще больше усиливает неравновесность процесса), что уменьшает возможность испарения оксида висмута.

Цель настоящей работы – синтез наноразмерного BFO методом сжигания цитратного геля и методом спрей-пиролиза аэрозоля и тестирование нанопорошков в качестве катализаторов фентоноподобной реакции окислительной деструкции красителя метиленового оранжевого.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза образцов

Для синтеза образцов феррита висмута методом спрей-пиролиза (**BFO-SP**) применяли модифицированную нами методику [36]. В качестве прекурсоров вместо карбонильного желе-

Таблица 1. Качественное сравнение возможностей методов синтеза феррита висмута

Метод синтеза	Наличие примесей	Размер частиц, мкм	Морфология частиц	t синтеза, °С	Время реакции	Источник
Метод твердофазного спекания	Примеси муллита	0.4–10	Неправильной формы, агломерированы	470–800	2–20 ч	[21, 22]
Гидротермальный синтез	Незначительное	0.02–50	Сферические и ограненные	90–200	3–6 ч	[23–27]
Золь-гель метод	Примеси силленита	0.020–0.032	Сферические и ограненные	100–250	1–4 ч	[22, 28–32]
Метод сжигания цитратного геля	Незначительное	0.2–0.7	Неправильной формы	~450	5–15 мин	[33, 34]
Метод спрей – пиролиза аэрозоля	Нет	0.05–5	Сферические	~760	1–6 с	[35, 36]

за и оксида висмута использовали кристаллогидраты нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., ТУ 6-09-02-553-96) и нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., CAS 10035-06-0) в стехиометрическом соотношении. Соли растворяли в минимальном количестве разбавленной азотной кислоты для подавления гидролиза нитрата висмута и добавляли растворенную в горячей дистиллированной воде винную кислоту из расчета 3 моль винной кислоты на 2 моль суммарного количества катионов железа(III) и висмута(III) согласно стехиометрии образования смешанных тартратов. Затем раствор доводили дистиллированной водой до объема 150 мл, что соответствовало концентрации 0.13 моль/л как ионов Bi^{3+} , так и ионов Fe^{3+} , а концентрация $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ состав-

ляла 0.39 моль/л. Это позволило избежать выпадения осадка нитратно-тартратных комплексов типа $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ с температурой разложения 400°C [40], сократило стадийность и время приготовления раствора. Величину pH раствора доводили до 1 добавлением концентрированной азотной кислоты. Приготовленный раствор помещали в диспергатор установки для синтеза феррита висмута (рис. 1).

Рабочий газ из компрессора поступал в камеру диспергатора (2 на рис. 1), где при встрече с воздушным потоком жидкость разбивалась на мелкие частицы размером 15–500 мкм (первичный аэрозоль). Затем при столкновении с заслонкой происходило образование вторичного аэрозоля с размером частиц от 0.8 до 2.0 мкм. Поток

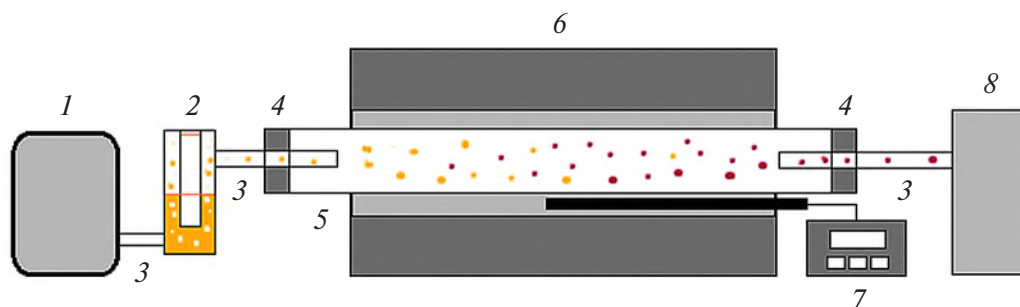
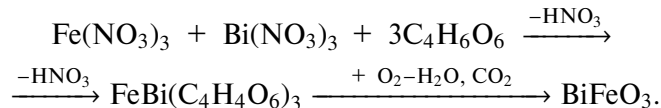


Рис. 1. Принципиальная блок-схема установки для синтеза BiFeO_3 методом спрей-пиролиза: 1 – компрессор, 2 – диспергатор, 3 – патрубки, 4 – резиновая пробка, 5 – реактор, 6 – печь МТП-2М, 7 – терморегулятор Термодат-12РМ3, 8 – приемник для сбора нанопорошка.

воздуха переносил аэрозоль в реакционную камеру (5 на рис. 1), расположенную в малоинерционной трубчатой печи МТП-2М, разогретой до $770 \pm 1^\circ\text{C}$. Температуру в ходе реакции поддерживали постоянной электронным термостатом Термодат-12РМ3 с установленной погрешностью не более 1°C . Температурный градиент в реакционной камере не превышал 1°C . Исходя из объемного расхода воздуха диспергатором (9 л/мин), скорость прохождения реактора составляла 0.12 м/с, что соответствует времени синтеза ~ 1.6 с.

Значительно меньший размер частиц аэрозоля раствора прекурсоров (в среднем в 3 раза) в сравнении с [36] позволил уменьшить время реакции, что способствовало конструкционному упрощению установки для спрей-пиролиза по сравнению с [36]. Сбор частиц проводили пропусканием газа носителя через воду (8 на рис. 1) без дополнительного нагревания. Затем порошок отфильтровывали и сушили на воздухе в течение 24 ч. Отжиг нанопорошка, синтезированного методом спрей-пиролиза, не проводили. Схему протекающих при синтезе процессов BFO-SP можно представить следующим образом:



Необходимо отметить, что тартраты висмута и железа, согласно [41, 42], склонны к образованию разнообразных хелатных комплексов, как гомоядерных, так и полиядерных, а в кислой среде возможно образование растворимых в воде комплексов типа $\text{Bi}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4^-$. Поэтому с высокой долей вероятности можно предполагать протекание процессов комплексообразования в ходе синтеза BFO-SP.

Феррит висмута синтезировали также цитратным методом (BFO-C) (рис. 2) по модифицированной нами методике [43, 44]. Стехиометрическое количество пентагидрата нитрата висмута (ч. д. а., CAS 10035-06-0) и нонагидрата нитрата железа (ч. д. а., ТУ 6-09-02-553-96) отдельно растворяли в 100 мл дистиллированной воды при непрерывном перемешивании. Растворы нитратов смешивали и при постоянном перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре добавляли лимонную кислоту (х. ч., ГОСТ 3652-69) из расчета двукратного превы-

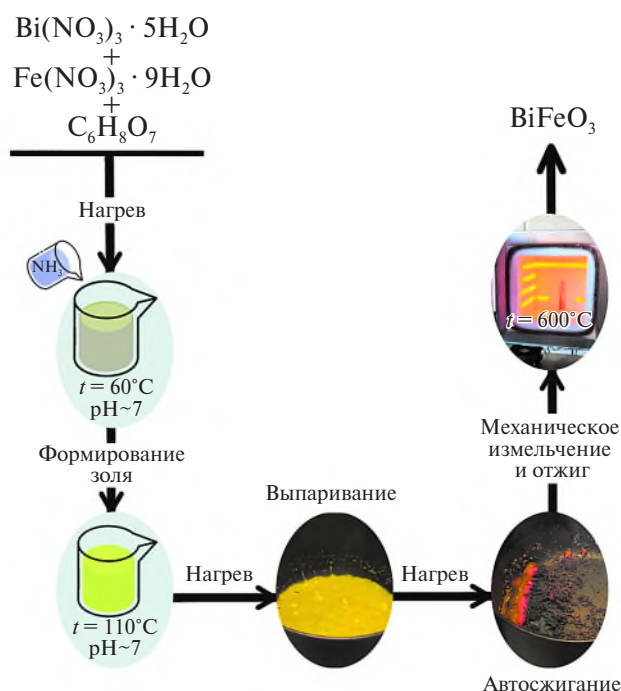
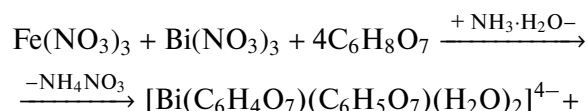
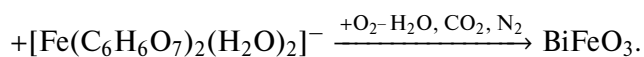


Рис. 2. Схема синтеза феррита висмута цитратным методом.

шения числа моль лимонной кислоты над суммарным количеством моль катионов железа и висмута исходя из стехиометрии для образования цитратных комплексов металлов [45]. Значение pH доводили до 7 путем добавления по каплям 25%-ного водного раствора аммиака (ГОСТ 3760-79), поскольку цитраты висмута растворяются в нем с образованием различных аммонийных форм цитратов [42]. На схеме приведены наиболее вероятные, согласно [42, 46], формы при заданном мольном соотношении катионов металлов и цитрат-ионов, хотя, согласно [47], в похожих системах никель–висмут–цитрат и кобальт–висмут–цитрат при pH 7 устойчивы гетерополиядерные комплексы. Результирующий золь перемешивали в течение 1 ч, автокислужение геля происходило до образования мелкодисперсного порошка. Образовавшийся в ходе синтеза нитрат аммония также выступает в роли окислителя, что способствует интенсификации процесса [48]. Преимуществом этого метода является образование полимерного предшественника с достаточно равномерным распределением ионов висмута(III) и железа(III):





Синтезированный порошок подвергли отжигу в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) для удаления воды, остатков углерода и перекристаллизации при температуре 600°C в течение 1 ч, поскольку данные рентгенофазового анализа (РФА) демонстрировали значимое присутствие аморфной фазы. Выбор температуры и времени отжига нанопорошка феррита висмута осуществляли на основании анализа литературных данных. В случае синтеза наночастиц ВФО модифицированным методом Печини примесные фазы силленита и муллита появляются после отжига порошка при 800°C в течение 1.5–2 ч [48]. Для полученного золь-гель методом BiFeO_3 смещение равновесной реакции $1/49 \text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39} + 12/49 \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9 \leftrightarrow \text{BiFeO}_3$ влево зафиксировали после отжига при 600°C в течение 65 ч [49]. Для синтезированного спеканием из оксидов висмута и железа феррита висмута разными авторами экспериментально установлен интервал начала разложения наноразмерного ВФО в 675–725°C [50]. Таким образом, видно, что температура отжига 675°C либо длительное время отжига вызывают появление примесных фаз в образцах феррита висмута. Опираясь на данные [51], где синтезированный методом глицин-нитратного горения рентгеноаморфный феррит висмута после отжига при 550°C в течение 2 ч демонстрирует отсутствие как аморфной фазы, так и примесей, нами был выбран отжиг при температуре 600°C в течение 1 ч, что оказалось приемлемым для получения кристаллического продукта без значимой диссоциации ВФО и подтверждено данными РФА.

Методы исследования образцов

Для изучения фазового состава порошков ферритов использовали рентгеновский дифрактометр Empyrean B.V. с медным анодом ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Начальный угол съемки 2θ составлял 10°, конечный – 80°, шаг – 0.0200°.

Расчет параметров решетки проводили по программе UnitCell (разработка Department of Earth Sciences, University of Cambridge, находится в открытом доступе).

Размер и форму частиц образцов феррита висмута определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроско-

пе Carl Zeiss Libra-120 (Carl Zeiss NTS GmbH, Германия).

ИК-спектроскопические исследования (инфракрасная спектроскопия, ИК) проводили на ИК-Фурье-спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки Platinum ATR с алмазным кристаллом, позволяющей снимать ИК-спектры в режиме нарушенного полного внутреннего отражения без дополнительной пробоподготовки в интервале волновых чисел 4000–400 cm^{-1} . Для каждого образца выполняли 256 сканов с разрешением 0.4 cm^{-1} . Обработку результатов проводили в программе Opus 8.0 фирмы Bruker.

Энергодисперсионный анализ (энергодисперсионная спектроскопия, ЭДС), установление морфологических особенностей проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 250 фирмы Oxford Instruments. Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы ImageJ 1.53k (разработка National Institutes of Health, США, находится в открытом доступе).

Методика исследования каталитических свойств

Каталитические свойства нанопорошка феррита висмута исследовали с помощью модельной реакции окисления метиленового оранжевого (МО) пероксидом водорода при естественном освещении. Измерения концентрации красителя осуществляли на спектрофотометре КФК-3-01-ЗОМЗ. Для исследования каталитических свойств феррита висмута готовили реакционный раствор метиленового оранжевого с концентрацией 0.1 г/л с добавлением ацетатного буфера для поддержания pH раствора 4.5. Приготовленный реакционный раствор разделяли на части объемом 6 мл, в каждую добавляли 0.100 г феррита висмута и выдерживали в темноте в течение 60 мин для установления адсорбционного равновесия. После этого к 6 мл реакционного раствора добавляли 0.15 мл 10%-ного раствора пероксида водорода, что соответствовало его концентрации 75 ммоль/л. Концентрацию красителя определяли по изменению оптической плотности раствора через определенные промежутки времени при аналитической длине волны 460 нм.

Каталитическую активность образцов определяли путем расчета степени деструкции красите-

ля по формуле:

$$W = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0}, \quad (1)$$

где W — степень деструкции, C_0 — концентрация красителя в начальный момент времени, C_τ — концентрация красителя в данный момент времени.

Все полученные результаты подвергали статистической обработке. Соответствие распределения нормальному проверяли, используя критерий согласия Колмогорова. Статистическую значимость различия в полученных экспериментальных данных проверяли тестом Стьюдента. Доверительная вероятность α была принята за 0.95 в соответствии с ГОСТ Р 50779.22-2005 для подобных исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование синтезированных образцов

По данным РФА (рис. 3), образец BFO-SP, синтезированный методом спрей-пиролиза, не содержит примесей, все рефлексы на дифрактограмме соответствуют ферриту висмута, имеющему кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита. На дифрактограмме BFO-C,

синтезированного методом сжигания цитратного геля, присутствуют рефлексы примесей малой интенсивности, в частности следы антиферромагнитной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Таким образом, большая длительность процесса горения полимерного геля даже при меньшей температуре по сравнению со спрей-пиролизом приводит к незначительному содержанию примесных фаз в синтезированных образцах феррита висмута. Существует возможность образования силленита и муллита в процессе отжига порошка, образовавшегося после сгорания геля, поскольку, согласно [49], при термической обработке дисперсных (~ 120 нм) порошков, полученных золь-гель методом, процесс разложения BiFeO_3 с образованием $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ начинается после отжига в течение 65 ч при 600°C . Однако данные [48, 50] свидетельствуют о том, что отжиг в течение 1.5–2 ч при температуре 675°C и даже выше не приводит к диссоциации синтезированного феррита висмута, а значит, присутствие следовых количеств муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ в образцах BFO-C является, вероятно, особенностью примененной методики.

Параметр a элементарной ячейки синтезированных порошков феррита висмута больше, то-

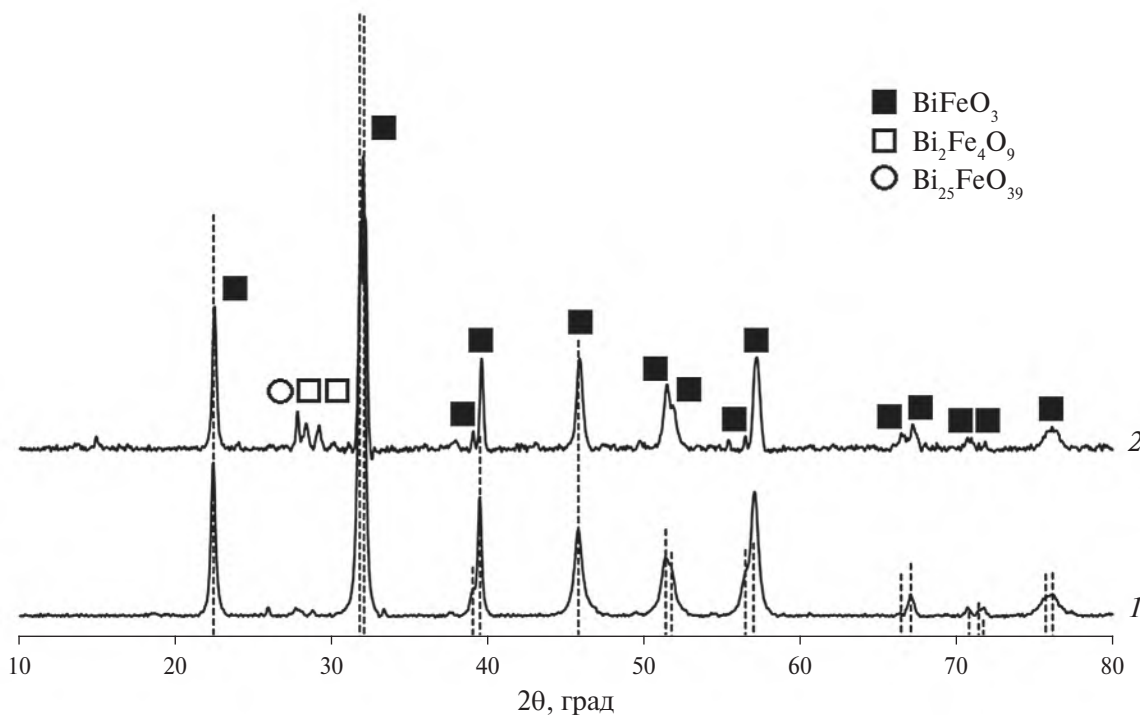


Рис. 3. Дифрактограммы образцов BFO-SP (1) и BFO-C (2). Штриховые линии обозначают BiFeO_3 [52].

Таблица 2. Параметры решетки наночастиц образцов BFO-SP и BFO-C

Параметр решетки	BiFeO ₃ [52]	Образец BFO-SP	Образец BFO-C
a , Å	5.58	5.586 ± 0.001	5.590 ± 0.001
c , Å	13.90	13.807 ± 0.004	13.701 ± 0.004
V , Å ³	374.80	373.21 ± 0.09	370.01 ± 0.09

Таблица 3. Элементный состав образцов BFO-SP и BFO-C, ат. %

Образец	Bi	Fe	O
BFO-SP	19.26	20.74	60.00
BFO-C	18.40	19.12	62.48

гда как параметр c меньше по сравнению с литературными данными (табл. 2). Более значимое уменьшение параметра c приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, причем ярче это проявляется у образцов, синтезированных методом сжигания цитратного геля.

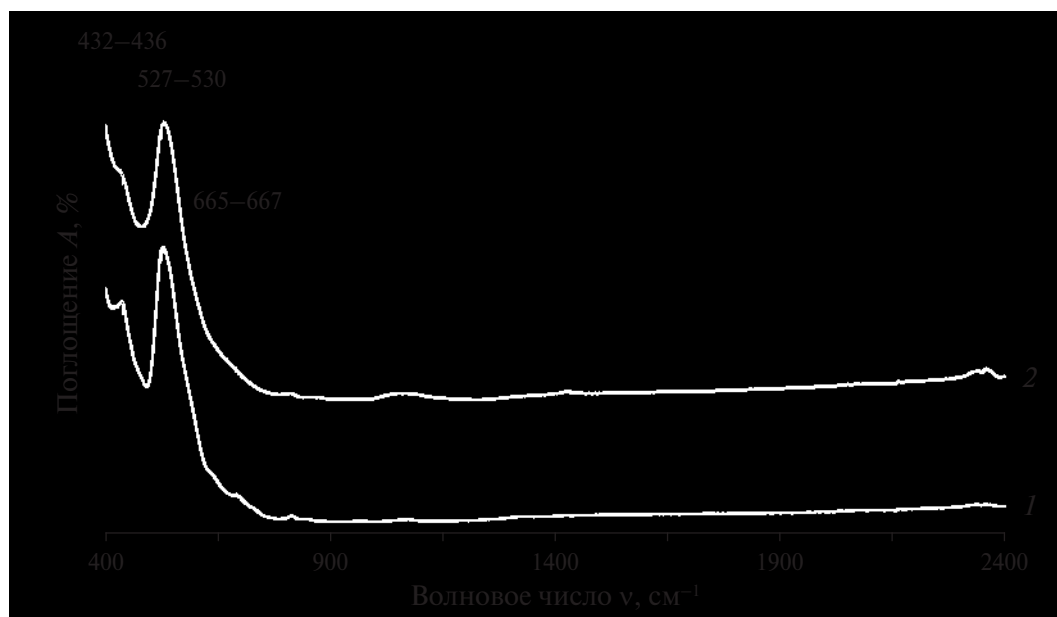
ИК-спектры образцов феррита висмута (рис. 4) позволяют выявить три линии поглощения с максимумами при 432–436, 527–530 и 665–667 см⁻¹. Все три могут быть отнесены к различным модам колебаний связей Fe–O [53–55].

Среднее содержание Bi, Fe и O в образцах, по данным ЭДС, приведено в табл. 3. Эти резуль-

таты хорошо согласуются с ожидаемым химическим составом для стехиометрических образцов.

По данным РЭМ (рис. 5а), образец BFO-SP представлен агрегатами преимущественно сферической формы размером 0.9–6.3 мкм, средний размер агрегатов составляет 2.5 мкм (рис. 5б). Синтезированный методом сжигания цитратного геля BFO-C характеризуется пористой микроструктурой с развитой поверхностью (рис. 6а). Образование развитой пористой структуры связано с обильным выделением газообразных продуктов (H₂O, N₂ и CO₂) в ходе процесса горения, что свойственно нанопорошкам, полученным данным методом. Образец представлен крупными агрегатами размером 20–101 мкм (рис. 6б), их средний размер составляет 49 мкм.

Согласно данным ПЭМ (рис. 7а), образцы BFO-SP представлены наночастицами размером ~10 нм, агрегированными в более крупные сферические образования (~40 нм). По-видимому, преобладающим процессом при синтезе образцов BFO-SP является быстрое форми-

**Рис. 4.** ИК-спектры образцов BFO-SP (1) и BFO-C (2).

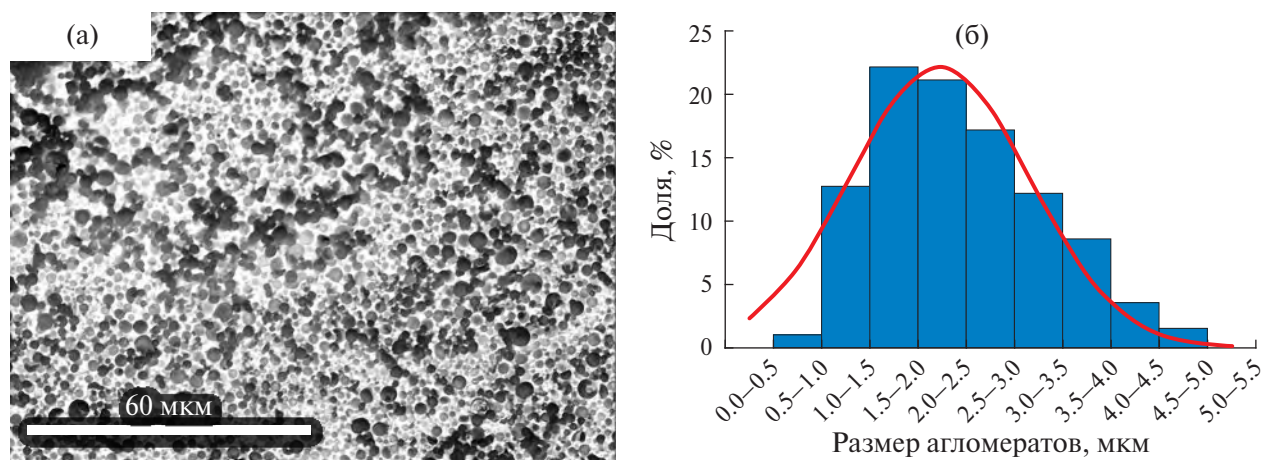


Рис. 5. РЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) для образца BFO-SP.

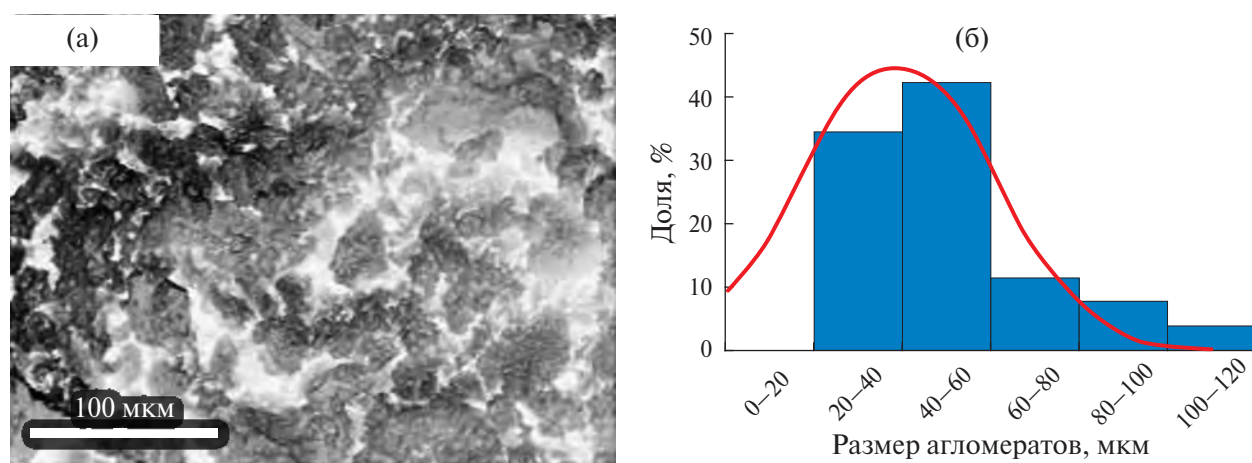


Рис. 6. РЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) для образца BFO-C.

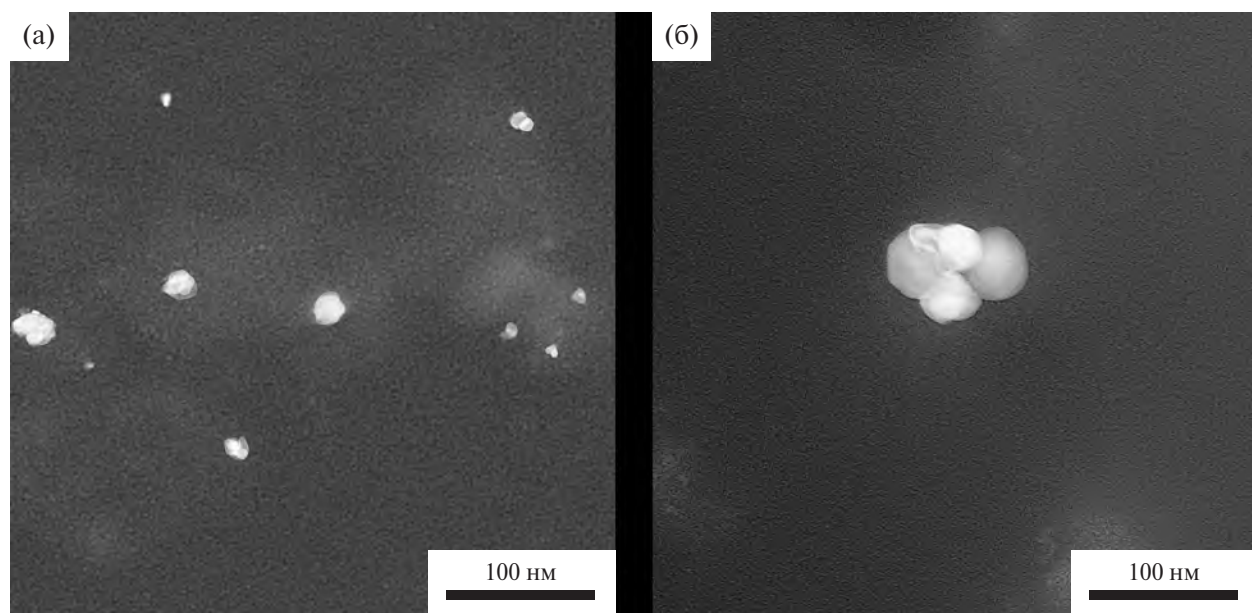


Рис. 7. ПЭМ-изображение образцов BFO-SP (а) и BFO-C (б).

рование большого числа зародышей новой фазы, а не их рост, что обусловлено малым временем нахождения аэрозоля в зоне реакции и большими расстояниями между кристаллами. Для образцов BFO-C (рис. 7б) характерны наночастицы размером ~30–60 нм со значительной степенью агломерации.

Каталитические свойства образцов

Установлено, что наноразмерный феррит висмута является достаточно эффективным катализатором разложения H_2O_2 и значительно усиливает окислительную деструкцию красителя метиленового оранжевого.

Через 2 ч после начала реакции концентрация МО в присутствии образца BFO-SP уменьшилась в 2.6 раза, а в случае образца BFO-C – в 2 раза (рис. 8). Статистическая обработка результатов позволила установить значимость различий в сходимости и средних значениях данных для образцов BFO-SP и BFO-C.

Кинетические кривые окислительной деструкции МО по форме соответствуют псевдопервому порядку реакции. Оценку констант скоростей проводили путем линеаризации кинетических зависимостей в логарифмических координатах (рис. 8). Константа скорости окисли-

тельной деструкции МО в присутствии образца BFO-SP составила 0.0072 мин^{-1} , а в присутствии образца BFO-C – 0.0049 мин^{-1} . Степень деструкции метилового оранжевого через 2 ч после начала реакции без катализатора составила 7%, в присутствии образца BFO-SP – 62%, а в присутствии образца BFO-C – 51%.

Механизм окислительной деструкции МО в исследованных процессах заключается в образовании сильных окислителей, прежде всего $\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{OON}$, в процессе обратимого перехода $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Поверхность BiFeO_3 может быть представлена в виде $(\text{Bi}^{3+})(\text{Fe}^{3+})(\text{O}^{2-})_3$. В таком случае, как и для ферритов со структурой шпинели, поверхность частиц обладает двойственной природой и проявляет свойства как кислот Льюиса за счет сильных электроноакцепторных свойств катиона Fe^{3+} , так и оснований Льюиса за счет анионов кислорода O^{2-} [56, 57].

Октаэдрические центры Fe^{3+} вследствие своих электроноакцепторных свойств приводят к образованию активных центров фентоноподобных процессов Fe^{2+} [45, 58] и инициированию реакции по схеме:

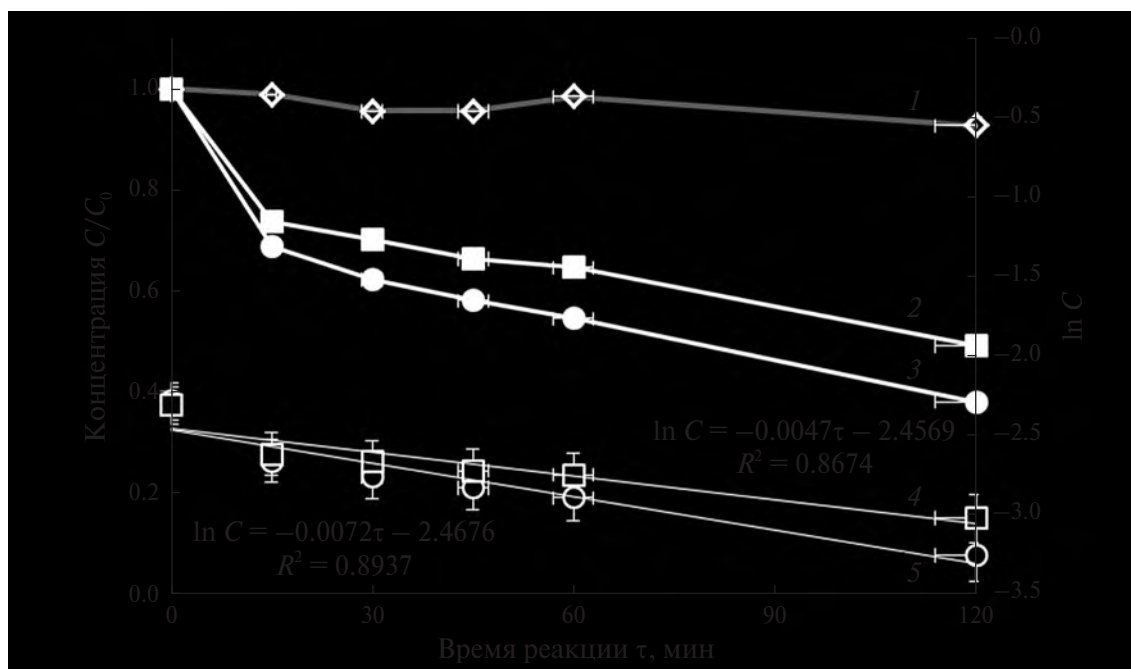
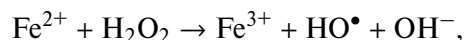
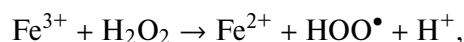
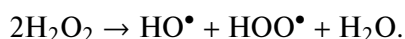


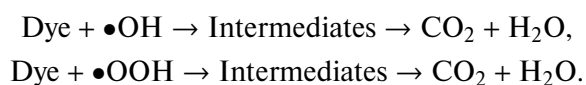
Рис. 8. Кинетические кривые окисления МО пероксидом водорода (в координатах C/C_0 – τ : 1 – контрольный раствор, 2 – с образцом BFO-C, 3 – с образцом BFO-SP; в координатах $\ln C$ – τ : 4 – с образцом BFO-C, 5 – с образцом BFO-SP).

Таблица 4. Сравнительный анализ каталитической активности феррита висмута в фентоноподобных реакциях окисления

Образец	Метод синтеза	Окисляемое вещество	$C(H_2O_2)$, ммоль/л	pH	K , мин ⁻¹	Степень деструкции W , %	Ссылка
BiFeO ₃ (BFO-SP)	Спрей-пиролиз	МО	75	4.5	0.0072	62	Наша работа
BiFeO ₃ (BFO-C)	Сжигание цитратного геля	МО	75	4.5	0.0049	51	
BiFeO ₃	Цитратный метод	МО	61.5	4.5	0.00061	19	
BiFeO ₃	Гидротермальный синтез	МО	61.5	4.5	0.0021	54	[59]
			60	7	0.0010	20	
BiFeO ₃	Соосаждение (36 часов)	МО	61,5	4.5	0.0048	82	
BiFeO ₃	Золь-гель	Фенол	1	2.5	—	12	[60]
BiFeO ₃	Золь-гель	Тетрациклин	9.8	4	—	74	[61]
Композит BiFeO ₃ /биоуголь	Сжигание цитратного геля	Метиленовый синий	—	3	0.012	—	[62]
BiFeO ₃	Золь-гель	Масляные отходы	—	Щелочная среда	—	20	[63]



Радикалы-окислители вступают во взаимодействие с молекулой красителя и окисляют ее в общем виде по схемам:



Различие в каталитических свойствах BFO, синтезированного разными методами, может быть связано с наличием в образце BFO-C примесной фазы силленита Bi₂₅FeO₃₉, обедненной железом в сравнении с BiFeO₃. Свой вклад, видимо, вносит и меньший размер частиц BFO-SP, что увеличивает удельную поверхность феррита и число активных центров катализа.

Таким образом, можно говорить о выраженном влиянии метода синтеза на характеристики и каталитическую активность наноразмерного феррита висмута. Это подтверждают и данные [59] для BFO, синтезированного цитратным и гидротермальным методами (табл. 4). Так, при установленном оптимальном значении pH 4.5 и кон-

центрации H₂O₂ 61.5 ммоль/л степень деструкции МО в присутствии BFO, синтезированного гидротермальным методом, составляет 54% через 300 мин, тогда как для BFO, полученного цитратным методом, это значение значительно меньше (19%). Согласно [59], максимальная степень очистки раствора от красителя в ходе фентоноподобной реакции окисления характерна для монокристаллического BFO, полученного методом соосаждения при 95°C в течение 36 ч на масляной бане, и составляет 82% после 300 мин реакции.

Таким образом, BFO является перспективным многофункциональным катализатором для процессов очистки сточных вод с настраиваемой каталитической активностью, в том числе и за счет выбора метода синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спреи-пиролиза и сжигания цитратного геля синтезированы образцы наноразмерного феррита висмута. Показано, что метод синтеза оказывает определяющее влияние на структуру и каталитические свойства образцов.

Степень деструкции метиленового оранжевого в фентоноподобной реакции в присутствии образца BFO-SP составляет 62%, в присутствии образца BFO-C – 51%, что связано со структурными особенностями образцов и, возможно, примесью силленита в BFO-C.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. <http://ckp.vsu.ru>.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00122), <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jayababu S., Inbasekaran M., Narayanasamy S. // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. V. 123. P. 108306. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108306>
2. Kharisov B.I., Dias H.V.R., Kharissova O.V. // *Arab. J. Chem.* 2019. V. 12. № 7. P. 1234. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>
3. Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. // *Журн. неорганической химии.* 2022. Т. 67. № 1. С. 118. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22010032>
4. Kefeni K.K., Msagati A.M., Mamba B.B. // *Mater. Sci. Eng., B.* 2017. V. 215. P. 37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>
5. Томина Е.В., Перов Н.С., Миттова И.Я. и др. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2020. № 5. С. 941. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2852-1>
6. Шабельская Н.П., Егорова М.А., Раджабов А.М. и др. // *Неорганические материалы.* 2023. Т. 59. № 3. С. 260. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23030119>
7. Гаврилова М.А., Гаврилова Д.А., Кондрашкова И.С. и др. // *Физика и химия стекла.* 2023. Т. 49. № 4. С. 459. <https://doi.org/10.31857/S013266512260090X>
8. Karthikeyan K., Thirumoorthi A. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2018. V. 9. № 5. P. 631. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-631-640>
9. Arti, Gupta R., Singh S.P. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 908. P. 164602. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164602>
10. Проскурина О.В., Соколова А.Н., Сироткин А.А. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 160. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2102015X>
11. Feroze A., Idrees M., Kim D.K. et al. // *J. Electron. Mater.* 2017. V. 46. P. 4582. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5463-3>
12. Егорышева А.В., Кувшинова Т.Б., Володин В.Д. и др. // *Неорганические материалы.* 2013. V. 49. № 3. С. 316–320. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13030032>
13. Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.A. et al. // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. №. 5. P. 1205. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.014>
14. Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // *Журн. общ. химии.* 2003. Т. 73. № 11. С. 1772.
15. Liu T., Xu Y., Zhao J. // *Ceram. Soc.* 2010. V. 93. № 11. P. 3637. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03945.x>
16. Макоед И.И. Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
17. Valant M., Axelsson A.K., Alford N. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. №. 22. P. 5431. <https://doi.org/10.1021/cm071730+>
18. Phapale S., Mishra R., Das D. // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 373. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.036>
19. Михайлов А.В., Грибченкова Н.А., Колосов Е.Н. и др. // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. № 1. С. 31.
20. Rojac T., Bencan A., Malic B. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. № 7. P. 1993. <https://doi.org/10.1111/jace.12982>
21. Fei Ya., Yunjing Shi, Xiaofeng Z. et al. // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 417. P. 127945. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127945>
22. Nair S.G., Satapathy J., Kumar N.P. // *Appl. Phys. A.* 2020. V. 126. P. 836. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04027-x>
23. Chen D., Niu F., Qin L. et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2017. V. 171. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.021>
24. Li Yan, Wang X.T., Zhang X.Q. et al. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* 2020. V. 118. P. 113865. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113865>
25. Kolivand A., Sharifnia S. // *Int. J. Energy Res.* 2021. V. 45. P. 2739. <https://doi.org/10.1002/er.5966>
26. Dutta V., Sharma S., Raizada P. et al. // *Mater. Lett.* 2020. V. 270. P. 127693. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127693>
27. Yun-Hui Si, Yu Xia, Ya-Yun Li et al. // *Mod. Phys. Lett. B.* 2018. V. 32. P. 1850185. <https://doi.org/10.1142/S0217984918501853>

28. Arya G., Yogiraj J., Negi N.S. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 723. P. 983.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.325>
29. Yisong Guo, Yongping Pu, Yongfei Cui et al. // Mater. Lett. 2017. V. 196. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.023>
30. Neogi S., Ghosh R. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 14. P. 144501.
<https://doi.org/10.1063/5.0023131>
31. Siddique M., Noor K.M., Saeed M. // Z. Phys. Chem. 2019. V. 233. № 5. P. 595.
<https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1225>
32. Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 397. P. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.084>
33. Asefi N., Masoudpanah S.M., Hasheminasari M. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 228. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.059>
34. Bhoi Y.P., Nayak A.K., Gouda S.K. et al. // Catal. Commun. 2018. V. 114. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.06.018>
35. Tomina E.V., Kurkin N.A., Korol' A.K. et al. // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 2022. V. 33. P. 24594.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-022-09170-0>
36. Дмитриев А.В., Владимиров Е.В., Кандауров М.В. и др. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 12. С. 2338.
<http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2017.12.45228.167>
37. Башкиров Л.А., Дудчик Г.П., Глинская А.А. и др. // Тр. БГТУ. Сер. Химия и технология неорганических веществ. 2016. № 3. С. 93
38. Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 10. С. 1699.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X18100189>
39. Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al. // Chem. Eng. Process. 2019. V. 143. P. 107598.
<https://doi.org/10.1016/j.ccep.2019.107598>
40. Тимакова Е.В., Логутенко О.А., Евсеенко В.И. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. № 4. С. 379.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20150407>
41. Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Логутенко О.А. Висмут и его соединения в медицине М.: РАН, 2022. 234 с.
42. Чевела В.В., Безрядин С.Г., Семенов В.Э. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 6. С. 448.
43. Mhamad S.A., Ali A.A., Mohtar S.S. et al. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 282. P. 125983.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125983>
44. Томина Е.В., Куркин Н.А., Дорошенко А.В. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 727.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22070132>
45. Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczynska I. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 27517.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.243>
46. Evans R.W., Rafique R., Zarea A. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2008. V. 13. P. 57.
<https://doi.org/10.1007/s00775-007-0297-8>
47. Ермакова Н.А., Волкова Л.А. // Вестник Тюменского гос. ун-та. Сер. Экология и природопользование. 2010. № 3. С. 237.
48. Лисневская И.В., Петрова А.В. // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 8. С. 1001.
49. Владимиров Е.В., Дмитриев А.В., Кандауров М.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 565.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19060163>
50. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П. и др. // Журн. Сибирского федерального ун-та. Сер. Химия. 2012. Т. 5. № 2. С. 146.
51. Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1605.
52. Gustau C., James F.S. // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 24. P. 2463.
<https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
53. Великанова И.А., Глинская А.А., Дудчик Г.П. // Тр. БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2019. № 1. С. 112.
54. Клындюк А.И., Чижова Е.А., Тугова Е.А. и др. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2015. № 29. С. 3.
55. Дмитриев А.В., Владимиров Е.В., Кандауров М.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 1. С. 95.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819010134>
56. Debnath K., Pramanik A. // Tetrahedron Lett. 2015. V. 56. P. 1654.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.02.030>
57. We L., Yang G., Wang R. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. P. 1159.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.016>
58. Maldonado A.C.M., Winkler E.L., Raineri M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 33. P. 20617.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05371>
59. Hu Z., Oh W., Liu Yi et al. // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 509. P. 502.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.035>
60. Soltani T., Entezari M.H. // Chem. Eng. J. 2014. V. 251. P. 207.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccej.2014.04.021>
61. Jiang Yo., Xing Ch., Chen Yu. et al. // Environ. Sci. Poll. Res. 2021. P. 1.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-427626/v1>
62. Cai X., Li J. et al. // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2020. V. 17. P. 6.
<https://doi.org/10.3390/ijerph17010006>
63. Iboukhoulef H., Rachida D., Abdeltif A. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2019. V. 383. P. 112012.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112012>

THE INFLUENCE OF THE SYNTHESIS METHOD ON THE COMPOSITION, MORPHOLOGY AND CATALYTIC PROPERTIES OF NANO-SIZED BISMUTH FERRITE

E. V. Tomina^{a, b, *}, N. A. Kurkin^b, I. S. Cherednichenko^b, A. N. Lukin^b

^a*Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov, Voronezh, 394087 Russia*

^b*Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia*

**e-mail: tomina-e-v@yandex.ru*

Nanocrystalline bismuth ferrite was synthesized using spray pyrolysis and citrate combustion methods. BiFeO₃ samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The citrate and spray pyrolysis samples of bismuth ferrite were tested as catalysts for the Fenton-like reaction of the oxidative destruction of methyl orange. The influence of the synthesis method on the composition, morphology of bismuth ferrite particles, as well as catalytic activity has been established. The kinetics of the oxidative destruction of the dye in the presence of bismuth ferrite samples is satisfactorily described by a pseudo-first order model; the reaction rate constant in the case of BiFeO₃ synthesized by spray pyrolysis is 0.0072 min⁻¹, for citrate BiFeO₃ it is slightly less – 0.0049 min⁻¹. The degree of destruction of methyl orange in 120 minutes without a catalyst is 7%, in the presence of spray pyrolysis bismuth ferrite – 62%, in the presence of citrate bismuth ferrite – 51%.

Keywords: spray pyrolysis, citrate sol-gel, Fenton reaction