

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МИКРОРЕАКТОРНОГО СМЕШЕНИЯ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BiVO_4

© 2024 г. Д. П. Еловигов^{a, b, *}, И. В. Макушева^{c, d}, С. М. Тиханова^{c, d},
М. В. Томкович^c, О. В. Проскурина^{c, d}, Р. Ш. Абиев^{a, c, d}, В. В. Гусаров^c

^a Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

^b Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

^c Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

^d Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

* syncdima@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 20.04.2024 г.

Проведен микрореакторный синтез ванадата висмута с вариацией расходов растворов и концентраций реагентов в них. При повышении концентрации реагентов от 0.01 до 0.03 моль/л (при расходах растворов 1.5 л/мин) наблюдается увеличение размеров кристаллитов с ~ 37 до ~ 76 нм. При повышении расходов потоков с 1.5 до 3.2 л/мин как размеры кристаллитов, так и доли моноклинной и тетрагональной фаз ванадата висмута для концентраций 0.01 и 0.02 моль/л отличаются несущественно (в пределах погрешности). Это означает, что производительности 1.5 л/мин достаточно для обеспечения необходимого качества микросмешения. Увеличение расхода растворов приводит к более интенсивному микросмешению, что, в свою очередь, наряду с концентрацией солей, влияет на размеры и морфологию частиц, а далее, на ширину запрещенной зоны, и, как следствие, на фотокаталитическую активность полученных частиц. Для одного и того же расхода исходных растворов лучшие фотокаталитические характеристики демонстрируют образцы, полученные при меньшей концентрации исходных реагентов, что обеспечивает большую долю моноклинной фазы BiVO_4 и меньший размер кристаллитов этой фазы. Показана возможность контролируемого микрореакторного синтеза ванадата висмута с заданным фазовым составом, морфологией и размерами кристаллитов.

Ключевые слова: соосаждение, ванадат висмута, фотокатализ, микрореакторный синтез, микросмешение, закрученные потоки

DOI: 10.31857/S0040357124020052, **EDN:** CUEVJP

ВВЕДЕНИЕ

Ванадат висмута BiVO_4 является востребованным красителем и перспективным фотокатализатором, представляет собой стабильное, нетоксичное соединение, обладая ионной проводимостью и сегнетоэластическими свойствами [1]. На сегодняшний день у него известны три кристаллические модификации: моноклинная, тетрагональная и ромбическая. Особый интерес представляет способность моноклинной модификации ванадата висмута к разложению органических соединений под действием видимой части спектра солнечного излучения [2]. Двухфазный композит, состоящий из моноклинного и тетрагонального BiVO_4 , является конкурентоспособным в этом плане [3]. Фо-

токаталитическая активность материалов на основе BiVO_4 в значительной степени зависит от их допирования [4–6], размера, морфологии, удельной поверхности частиц [7–9], условий фотокатализа [10]. Характеристики материалов напрямую зависят от условий формирования ванадата висмута и дополнительной его обработки.

Перспективными низкотемпературными методами формирования моноклинной модификации BiVO_4 и материалов на ее основе являются методы соосаждения в различных вариациях [11–13], гидротермальной обработки [14–16], в том числе с использованием ПАВ [17], микроволнового нагрева гидротермального флюида [18] и ультразвукового воздействия [19], а также золь-гель метода [20, 21].

Одним из активно развивающихся подходов при получении оксидных наноматериалов является использование микрореакторных технологий [22–25]. Изменения способов, условий и параметров микрореакторного смешения растворов реагентов в широких пределах открывают новые возможности по варьированию состава, строения, морфологии, размеров кристаллитов и частиц [26–28]. В связи с перечисленными причинами целью работы является изучение влияния условий микрореакторного смешения на формирование BiVO_4 и фотокаталитические свойства синтезированных частиц.

Качество микросмешения (на уровне, близком к молекулярному или ионному) играет ключевую роль в быстропотекающих реакциях, в том числе при соосаждении [29]. В работе [30] представлены результаты сравнения качества микросмешения в микрореакторах восьми типов. Показано, что диаметр микроканала в интервале от 50 мкм до 1 мм практически не влияет на время микросмешения τ , тогда как удельная скорость диссипации энергии ϵ оказывает решающее влияние. Вместе с тем разброс времени микросмешения при фиксированном значении ϵ достигал один-два порядка для различных типов микрореакторов. Это означает, что на качество микросмешения, а значит, и на свойства получаемого продукта существенное влияние оказывают геометрия реактора, а также организация потоков реагирующих растворов.

На кафедре оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры СПбГТИ (ТУ), совместно с коллегами из ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН была разработана серия микрореакторов с закрученными и пульсирующими потоками [31], в том числе двухступенчатый микрореактор (условное название “микро-ВСА-2”) [32], позволяющий проводить синтез при интенсивном смешении растворов как в одну, так и в две стадии.

По существу, синтез в микрореакторах является разновидностью соосаждения при интенсивном смешении. В работах [33, 34] продемонстрированы существенные преимущества двухступенчатого микрореактора с точки зрения качества микросмешения: индекс сегрегации X_s оказался существенно зависящим от значений расходов подаваемых растворов и изменялся от 0.01 до 0.002, что соответствует улучшению качества микросмешения от 50 до 250 раз, по сравнению с реактором с магнитной мешалкой. Это означает, что условия микросмешения в микрореакторе микро-ВСА-2 значительно лучше, чем в реакторах с мешалкой, традиционно используемых в методах прямого и обратного соосаждения.

На рис. 1 изображена схема двухступенчатого микрореактора микро-ВСА-2, использованного

в данной работе, с указанием зоны интенсивного смешения (зона верхней горловины). В перспективе возможно использование данного аппарата для проведения смешения с другими растворами в зоне нижней горловины. Расчетное время пребывания в зоне горловины в исследованном интервале расходов составляет от 4.7 до 10 мс, в результате чего в зоне интенсивного смешения успевает произойти соосаждение, нуклеация, а последующее расширение потока в диффузоре и гравитационная сепарация частиц от жидкости в приемной емкости препятствуют ускоренному росту частиц, образованию агломератов и агрегатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали пятиводный $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (ч. д. а.), NH_4VO_3 (ч. д. а.), HNO_3 (ос.ч.) и NaOH (х.ч.). Раствор I – щелочной раствор NH_4VO_3 ($\text{pH} \sim 14$), объемом 400 мл, был приготовлен растворением навески в 0.24 моль/л водном растворе NaOH , при перемешивании (800 об/мин) в течение 15 мин в высоком стакане, объемом 500 см³. Раствор II – кислый раствор ($\text{pH} \sim 1$), объемом 400 мл, приготовлен путем растворения навески $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в 13.4 мл HNO_3 с концентрацией 6 моль/л и доведении объема раствора добавлением дистиллированной воды до 400 мл, при перемешивании магнитным якорем (800 об/мин). Приготовленные растворы:

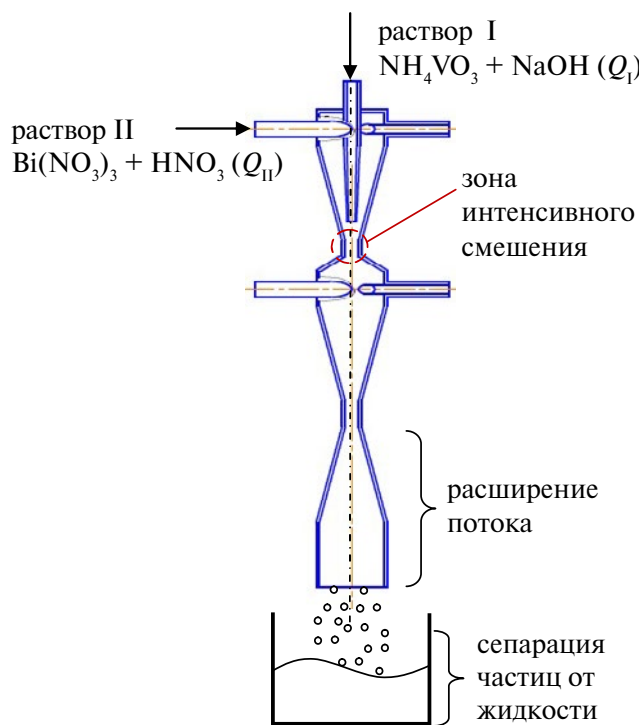


Рис. 1. Схема двухступенчатого микрореактора с интенсивно закрученными потоками (микро-ВСА-2). В скобках указаны обозначения расходов.

I — NH_4VO_3 и II — $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, с молярными концентрациями реагентов 0.01, 0.02 и 0.03 моль/л использовались для синтеза BiVO_4 в стехиометрическом атомном соотношении Bi: V = 1: 1 в микрореакторной установке при двух значениях объемных расходов растворов: 1.5 и 3.2 л/мин; температура растворов 23 °С. Раствор I подавался в осевой патрубков, а раствор II — в тангенциальный (рис. 1), расходы растворов I и II в каждом опыте были одинаковыми ($Q_I = Q_{II}$). Подача растворов осуществлялась двумя шестеренными насосами TOPSFLO Micro Pump Technology (модель MG213XKDC24WI) с номинальной производительностью до 3500 мл/мин и рабочим давлением до 10 бар. Для определения объемных скоростей подачи растворов использовали два расходомера Badger Meter (серия M-2000, Чехия) с диаметром проточной части 8 мм, пределами измерения расхода 100–8000 мл/мин с относительной погрешностью измерения $\pm 3\%$. Выходы расходомеров и манометров были подключены к аналого-цифровому преобразователю L-Card-14-140, связанному с ноутбуком, оснащенным программным обеспечением PowerGraph, необходимым для сбора, записи и обработки измеренных данных. Величина pH суспензии после осаждения, которую измеряли pH-метром Ohaus Starter 2100, составляла 2.7 ± 0.2 .

Определение морфологии, размеров частиц и элементного состава образцов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа Oxford Instruments.

Рентгенодифракционные измерения порошковых образцов осуществлялись на дифрактометре ДРОН 8 (Россия), работающем в геометрии Брэгга — Брентано. Монохроматизация излучения (Cu-K_α дублетная рентгеновская линия) проводилась с помощью никелевого K_β -фильтра. Измерения проводились в симметричном 2θ - θ режиме (с углом дифракции 2θ и углом θ отражения рентгеновских лучей от поверхности образца) при комнатной температуре (25°C).

При идентификации кристаллических фаз использовали порошковые базы данных Powder Diffraction File-2 (PDF-2) и Crystallography Open Database (COD).

Светопоглощающую способность образцов исследовали методом спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимой области, спектры были записаны при комнатной температуре в диапазоне 300–1000 нм с использованием интегрирующей сферы AvaSphere-30-Refl. Энергия запрещенной зоны (E_g) рассчитывалась по графику функции Кубелки — Мунка.

Фотокаталитическую активность образцов изучали в процессе фотокаталитической деградации метилового фиолетового при действии видимым светом $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм. Навеску 3.0 мг катализатора суспендировали в 1 мл дистиллированной воды и добавляли к раствору метилового фиолетового (6 ммоль/л). Перед облучением видимым светом реакционные растворы (60 мл) перемешивали магнитной мешалкой в темноте в течение 30 мин для обеспечения адсорбционно-десорбционного равновесия. В ходе фотокаталитических испытаний каждые 15 мин отбирали по 2 мл пробы для спектрофотометрического определения концентрации красителя с использованием источника света AvaLight-XE и спектрометра AvaSpec-ULS2048.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошковые рентгенодифракционные данные образцов, полученных в результате взаимодействия растворов реагентов в условиях микрореакторного смешения, показали наличие рефлексов BiVO_4 в двух кристаллических модификациях: моноклинная ($m\text{-BiVO}_4$) и тетрагональная ($t\text{-BiVO}_4$) (рис. 2). По результатам элементного анализа (табл. 1) соотношение Bi к V в этих образцах практически не зависит от условий микрореакторного смешения (примерно 1:1 во всех случаях) и соответствует стехиометрии соединения состава BiVO_4 .

Табл. 1. Элементный анализ образцов, полученных при различных условиях микрореакторного смешения реагентов в микро-BCA-2

Номер образца	Условия синтеза		Элементный состав, ат. %		Соотношение Bi:V
	$Q_I = Q_{II}$, л/мин	C_M , моль/л	Bi	V	
1	1.5	0.01	52 ± 3	48 ± 3	1.08
2	1.5	0.02	53 ± 3	47 ± 3	1.13
3	1.5	0.03	53 ± 2	47 ± 2	1.13
4	3.2	0.01	50 ± 2	50 ± 2	1.00
5	3.2	0.02	51 ± 2	49 ± 2	1.04
6	3.2	0.03	54 ± 3	46 ± 3	1.17

Размеры кристаллитов моноклинной модификации $m\text{-BiVO}_4$ в значительной степени зависят от условий микрореакторного смешения растворов реагентов (рис. 3). В частности, наблюдается увеличение средних размеров кристаллитов от ~ 37 до ~ 76 нм при повышении концентрации реагентов от 0.01 до 0.03 моль/л, соответственно, в условиях микрореакторного смешения с объемной подачей потоков 1.5 л/мин. При повышении

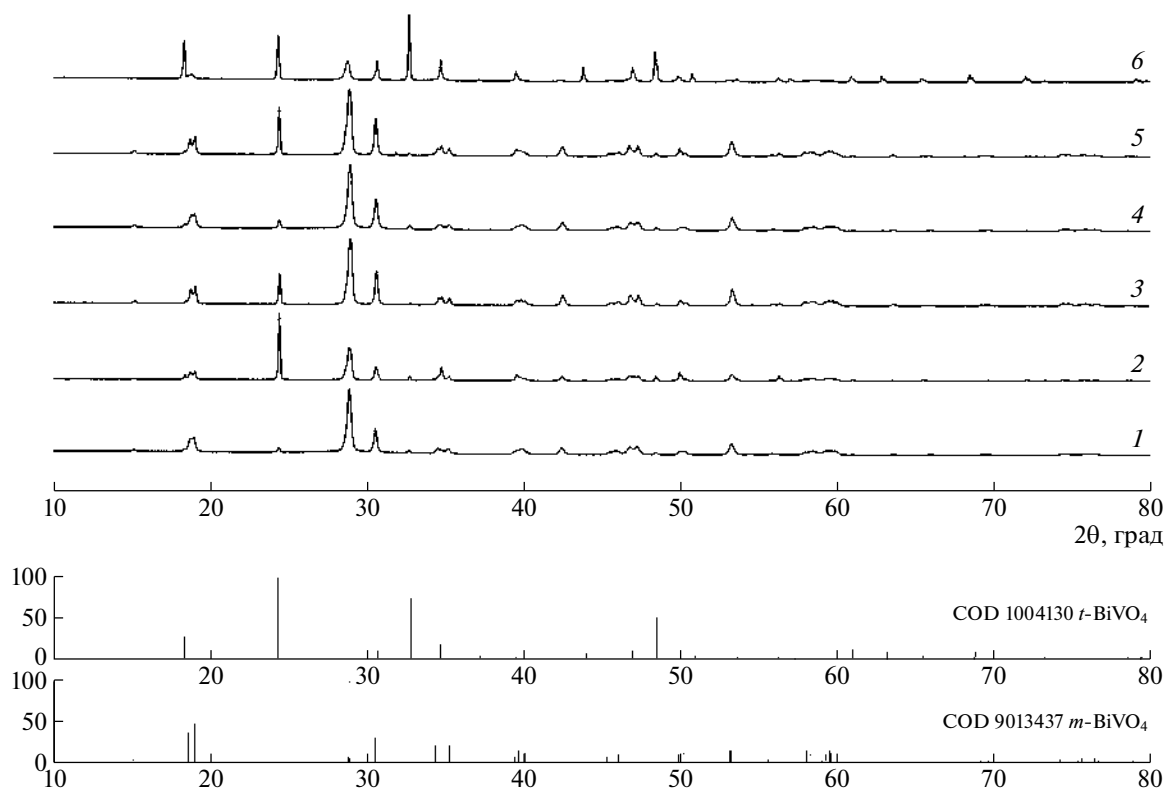


Рис. 2. Дифрактограммы образцов BiVO_4 1–6, полученных в различных условиях микрореакторного смешения реагентов. COD – Crystallography Open Database.

расхода (и скорости) потоков с 1.5 до 3.2 л/мин как размеры кристаллитов (рис. 3), так и доли фаз (рис. 4) не сильно отличаются для концентраций 0.01 и 0.02 моль/л, с учетом погрешности определения. Значительные изменения размеров кристаллитов (с ~ 76 до ~ 31 нм) и доли моноклинной фазы (с 80 до 36 мол.%), связанные с повышением расходов потоков с 1.5 до 3.2 л/мин, наблюдаются в условиях микрореакторного смешения растворов с концентрацией реагентов 0.03 моль/л. Веро-

ятно, это явление можно объяснить ограниченностью роста кристаллитов $m\text{-BiVO}_4$ при коротком времени их пребывания в зоне интенсивного смешения (~ 4.7 мс при 3.2 л/мин против 10 мс при 1.5 л/мин), что особенно существенно для случая повышенной концентрации реагентов в реакционной среде (0.03 моль/л), при котором идет быстрое массовое образование критических зародышей моноклинного BiVO_4 , конкурирующих в своем росте с частицами тетрагонального BiVO_4 .

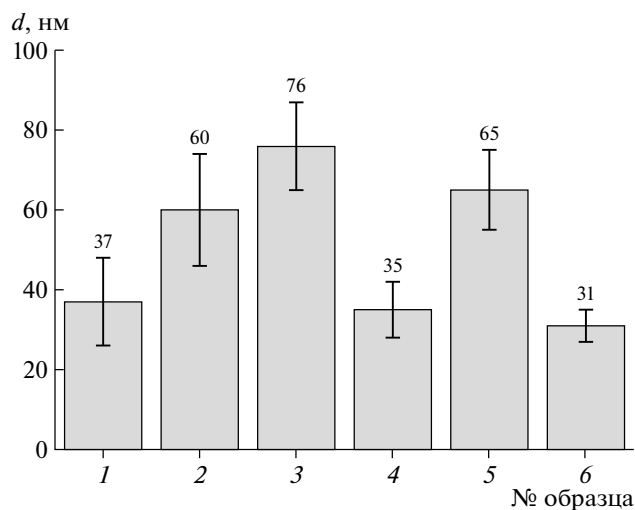


Рис. 3. Размеры кристаллитов полученного моноклинного $m\text{-BiVO}_4$ в образцах 1–6.

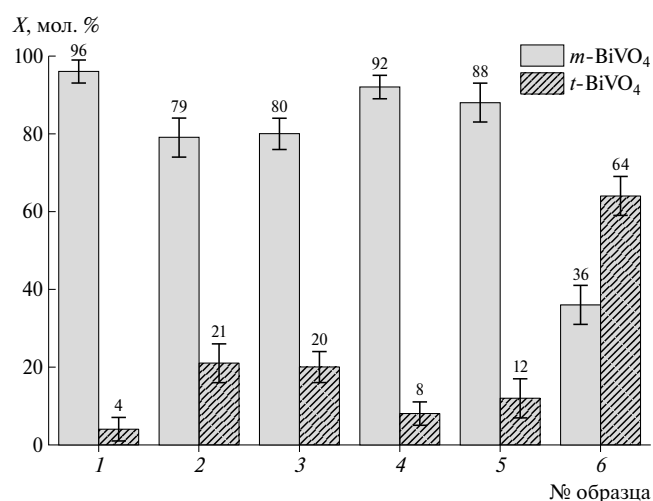


Рис. 4. Зависимость доли моноклинного и тетрагонального BiVO_4 в образцах 1–6.

Анализируя микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе (рис. 5), можно проследить влияние как расходов растворов реагентов, так и концентрации растворов на размеры и морфологию частиц кристаллических фаз моноклинного и тетрагонального BiVO_4 . Так, при повышении объемной скорости потоков с 1.5 до 3.2 л/мин при концентрации растворов реагентов 0.03 моль/л, заметно, что вытянутые частицы-агрегаты $t\text{-BiVO}_4$ в среднем уменьшаются как по длине ($c \sim 18 \pm 2$ мкм до $\sim 5 \pm 1$ мкм), так и по ширине ($c \sim 3 \pm 1$ мкм до $\sim 0.8 \pm 0.2$ мкм). Сросшиеся крупные частицы моноклинной модификации $m\text{-BiVO}_4$ формируются только в условиях расхода растворов реагентов 3.2 л/мин и концентрации 0.03 моль/л.

Спектры диффузного отражения образцов (рис. 6а) демонстрируют диапазон края поглощения от 440 до 510 нм, который связан с не прямой запрещенной зоной BiVO_4 [35]. Сильная адсорбция в видимой области света свидетельствует о фотокаталитической активности образцов. Полученные спектры были пересчитаны на график Тауца по функции Кубелки – Мунка для определения значений величин запрещенной зоны (рис. 6б). Значения энергии запрещенной зоны (E_g), представленные в табл. 2,

мало зависят от условий микрореакторного смешения и с учетом погрешности определения составляют для $m\text{-BiVO}_4$ 2.53 ± 0.04 эВ, для $t\text{-BiVO}_4$ 2.60 ± 0.10 эВ. Полученные значения немного превышают ранее сообщенные значения [36–40] для некоторых материалов на основе BiVO_4 (табл. 3). Потенциальные положения валентной зоны (E_{VB}) и зоны проводимости (E_{CB}) оценивались с помощью эмпирических уравнений $E_{\text{VB}} = \chi - E_{\text{e}} + 0.5E_{\text{g}}$ и $E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}}$ [41], где E_{e} – энергия свободных электронов относительно нормального водородного электрода (около 4.5 эВ), χ – электроотрицательность $\chi(m\text{-BiVO}_4) = 6.02$ эВ [35], $\chi(t\text{-BiVO}_4) = 6.04$ эВ [42].

Фотокаталитические характеристики образцов были исследованы в процессе разложения метилового фиолетового под действием видимого света (рис. 7). Полученные УФ-видимые спектры поглощения метилового фиолетового демонстрируют эффективное разрушение молекул красителя с течением времени в присутствии всех потенциальных катализаторов, в частности образца 4, о чем свидетельствует закономерное снижение интенсивности характеристического пика метилового фиолетового, наблюдаемого при 578 нм (рис. 7а). Кинетические кривые процесса фотодеградаци, представляющие собой отноше-

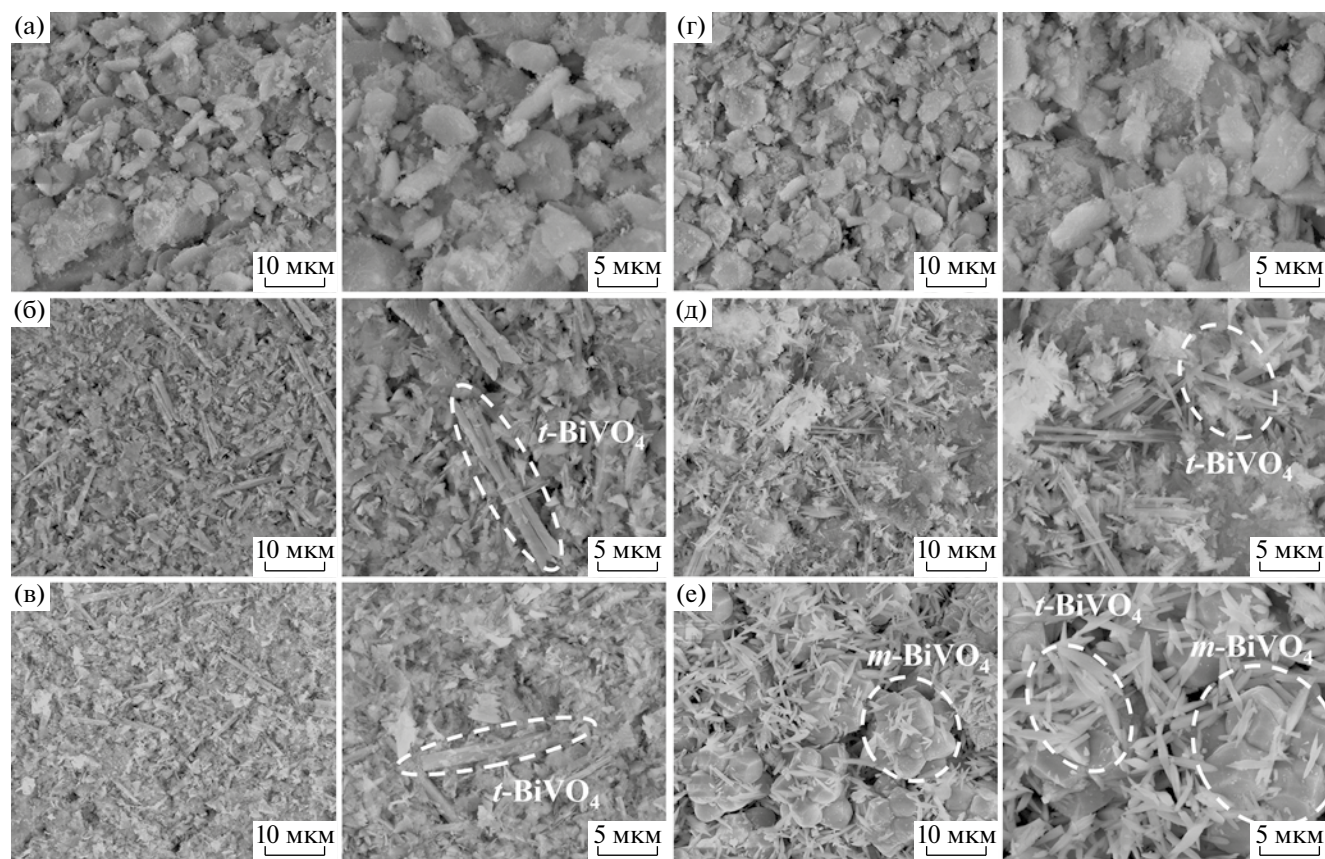


Рис. 5. Микрофотографии частиц BiVO_4 в образцах 1–6, полученных при различных условиях микрореакторного смешения растворов реагентов: а – 1, б – 2, в – 3, г – 4, д – 5, е – 6 в масштабах увеличения 10 и 5 мкм соответственно.

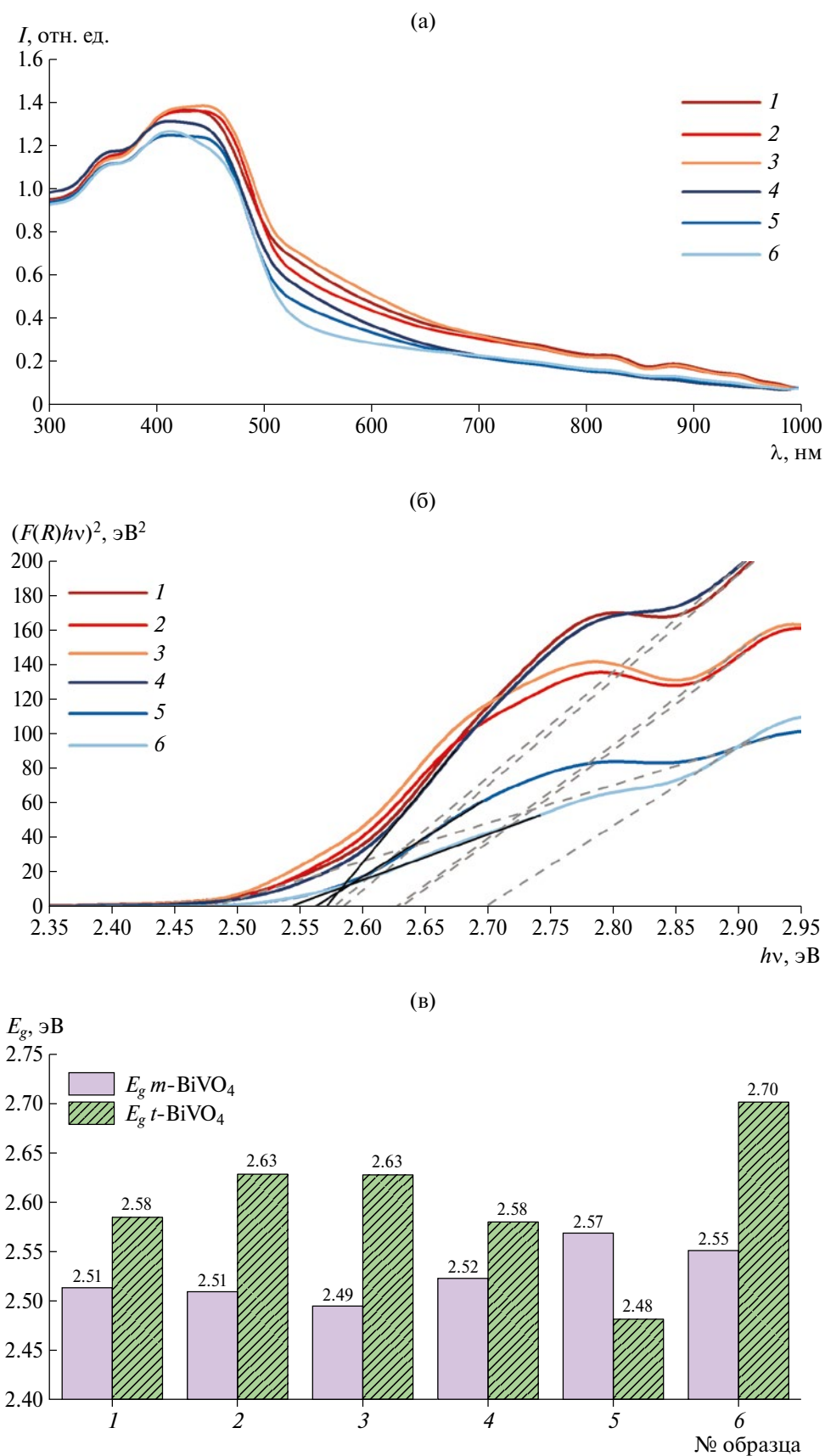


Рис. 6. Спектры диффузного отражения (а), графики Тауца (б) и значения ширины запрещенной зоны (в) для образцов 1–6.

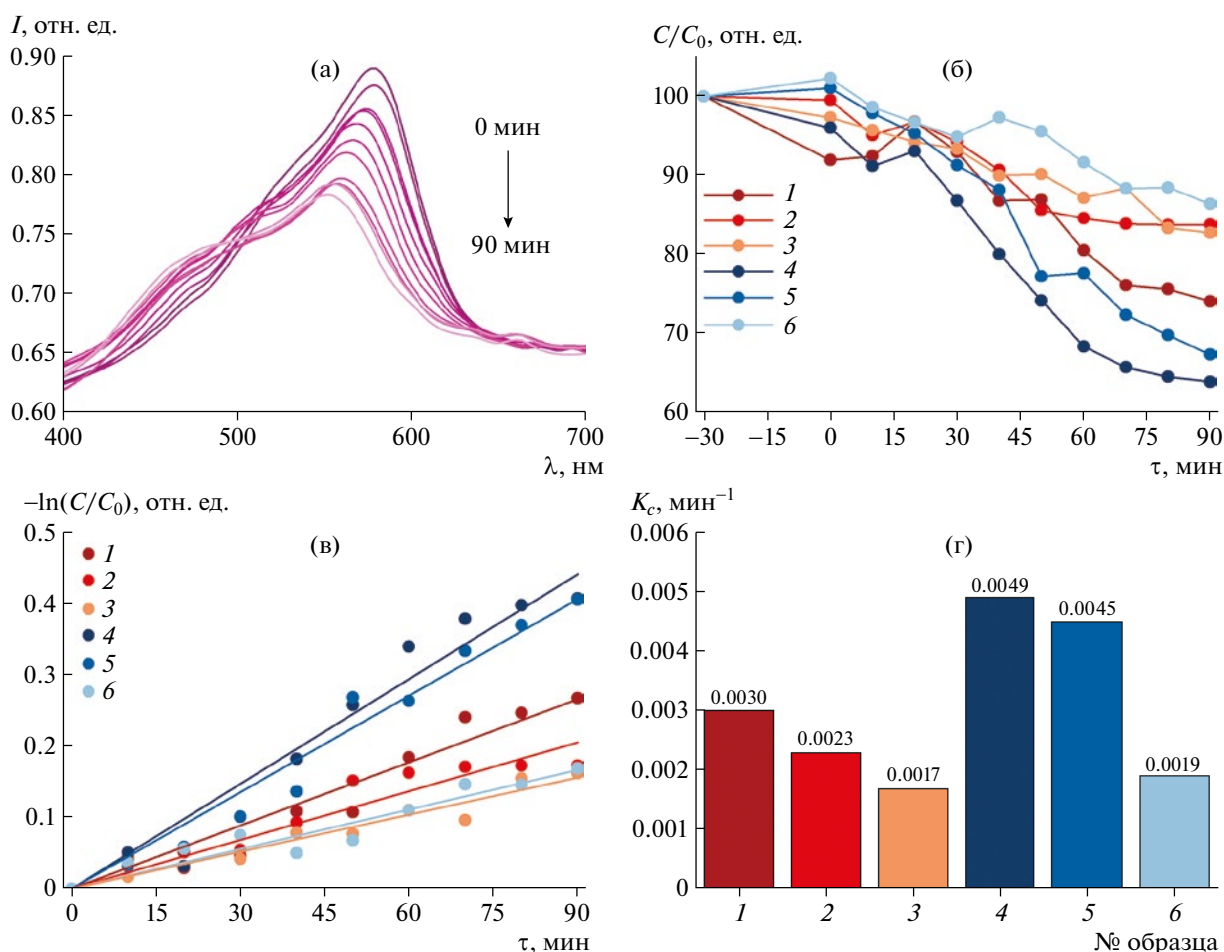


Рис. 7. Дegradация метилового фиолетового под действием видимого света на катализаторе 4 (а), кинетические кривые (б) и логарифмические кинетические кривые процесса псевдопервого порядка (в), константа скорости фоторазложения (г) для образцов 1–6.

Табл. 2. Параметры ширины запрещенной зоны

Номер образца	Фаза	E_g , эВ	χ , эВ	E_c , эВ	E_{VB} , эВ	E_{CB} , эВ
1	<i>m</i> -BiVO ₄	2.51	6.02	4.5	2.78	0.26
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.58	6.04	4.5	2.83	0.25
2	<i>m</i> -BiVO ₄	2.51	6.02	4.5	2.77	0.27
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.63	6.04	4.5	2.85	0.23
3	<i>m</i> -BiVO ₄	2.49	6.02	4.5	2.77	0.27
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.63	6.04	4.5	2.85	0.23
4	<i>m</i> -BiVO ₄	2.52	6.02	4.5	2.78	0.26
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.58	6.04	4.5	2.83	0.25
5	<i>m</i> -BiVO ₄	2.57	6.02	4.5	2.80	0.24
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.48	6.04	4.5	2.78	0.30
6	<i>m</i> -BiVO ₄	2.55	6.02	4.5	2.80	0.24
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.70	6.04	4.5	2.89	0.19

ние концентраций реакционного раствора к концентрации исходного раствора в зависимости от времени (рис. 7б), демонстрируют максимальную эффективность деградации 36% и минимальную 14% для образцов 4 и 6 соответственно. Кажущиеся константы скорости фоторазложения были определены на основе линеаризации графика зависимости кинетических кривых в логарифмических координатах псевдопервого порядка реакции (рис. 7в) и представлены на рис. 7 г.

Величина константы скорости (K_c , мин⁻¹) возрастает с 0.0017 до 0.0030 (при расходе 1.5 л/мин) и с 0.0019 до 0.0049 (при расходе 3.2 л/мин) по мере увеличения содержания *m*-BiVO₄ с 80 до 96 мол.% и с 36 до 92 мол.% при расходах 1.5 и 3.2 л/мин, соответственно. Для одного и того же расхода растворов реагентов большие значения кажущейся константы скорости фотокаталитической реакции демонстрируют образцы, полученные при меньшей концентрации исходных реагентов, которая способствует формированию образцов с большей долей моноклинной фазы BiVO₄ и меньшим размером кристаллитов этой фазы.

Табл. 3. Сравнение влияния различных условий синтеза на ширину запрещенной зоны и размер кристаллитов ванадатов висмута (сведения из различных публикаций и из представленной работы)

Условия синтеза	E _g , эВ		d, нм	Источник
	<i>m</i> -BiVO ₄	<i>t</i> -BiVO ₄	<i>m</i> -BiVO ₄	
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Осаждение при комнатной температуре	2.45	2.60	—	[38]
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Смешение растворов, ультразвуковая обработка 24 ч и гидротермальная обработка при 160 °С в течение 18 ч	2.45	—	13.5	[43]
Bi ₅ O(OH) ₉ (NO ₃) ₄ + NH ₄ VO ₃ Гидротермальная обработка при 180 °С в течение 18 ч	2.47–2.50	—	50–60	[44]
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Сольвотермальная обработка с использованием этиленгликоля при 250 °С в течение 24 ч	2.50	—	—	[45]
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Гидротермальная обработка с использованием полиэтиленгликоля при 180 °С в течение 24 ч	2.07–2.21	—	—	[46]
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Термическая обработка смеси с использованием 1-додеканола при 450 °С в течение 5 ч	2.70–2.80	—	39	[47]
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Микрореакторное смешение растворов реагентов в микрореакторе микро-BCA-2	2.49–2.57	2.48–2.70	31–76	Эта работа

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведен микрореакторный синтез двухфазного ванадата висмута с моноклинной и тетрагональной структурами. Варьирование расходов растворов и концентраций реагентов в них оказало влияние на фазовый состав, размер кристаллитов и на фотокаталитическую активность полученных материалов.

Содержание моноклинной фазы в полученных порошках варьируется от 36 до 96 мол.% и зависит от условий микрореакторного синтеза. При расходе 3.2 л/мин и повышении концентрации исходных реагентов от 0.01 до 0.03 моль/л доля моноклинного *m*-BiVO₄ в полученных двухфазных порошках уменьшается с 92 до 36 мол.%, а доля тетрагонального *t*-BiVO₄ возрастает, соответственно, с 8 до 64 мол.%.

При повышении концентрации реагентов от 0.01 до 0.03 моль/л (при расходах растворов 1.5 л/мин) наблюдается ожидаемое увеличение размеров кристаллитов моноклинной фазы с 37 до 76 нм. При повышении расходов потоков с 1.5 до 3.2 л/мин как размеры кристаллитов, так и доли фаз для концентраций 0.01 и 0.02 моль/л отличаются несущественно (в пределах погрешности). Это означает, что производительности 1.5 л/мин достаточно для обеспечения необходимого качества микросмешения.

Фотокаталитическая активность оказалась выше у образцов, полученных при большем расходе реагентов и меньшей их концентрации.

Результаты, представленные в табл. 3, демонстрируют возможность высокопроизводительного синтеза в микрореакторе типа микро-BCA-2 фаз *m*-BiVO₄ и *t*-BiVO₄ при комнатной температуре. Очевидно, аналогичные результаты могут быть получены и в одноступенчатом микрореакторе типа микро-BCA-1.

В отличие от существующих методов синтеза, микрореакторный синтез позволяет, во-первых, существенно увеличить производительность, во-вторых, проводить синтез в “мягких” условиях (комнатная температура, умеренные давления), в-третьих, за счет выбора концентраций реагентов в растворах и скорости подачи растворов удастся контролировать размеры и морфологию частиц, а также фазовый состав (соотношение между моноклинной и тетрагональной фазами BiVO₄). Кроме того, обеспечивается полнота протекания реакции и стехиометрическое соотношение Bi к V в полученных частицах.

В дальнейших исследованиях представляет интерес изучение частиц с необычной морфологией, полученных при расходах исходных растворов 3.2 л/мин при концентрации исходных реагентов 0.03 моль/л, в том числе при дальнейшем увеличении концентрации.

Так, даже для исследованного лабораторного микрореактора расходы исходных растворов 3.2 л/мин соответствуют суточной производительности микрореакторной установки по суспензии 9.2 м³/сут. В пересчете на твердую фа-

зу при концентрации исходных реагентов 0.02 моль/л суточная производительность по твердо-му (сухому) продукту составляет 29.9 кг/сут. При необходимости получения более высокой производительности достаточно установить несколько микрореакторных установок параллельно.

Таким образом, выполненные исследования продемонстрировали возможность контролируемого микрореакторного синтеза ванадата висмута с достаточно высокой производительностью. Для перехода на промышленный уровень необходима разработка оборудования для быстрой промывки и сепарации частиц и их последующей сушки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20–63–47016).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_M	молярная концентрация реагента, моль/л
C/C_0	отношение концентраций метилового фиолетового после и до начала процесса разложения, отн. ед.
d	размер кристаллитов, нм
E_{VB}	энергия положения валентной зоны, эВ
E_{CB}	энергия положения зоны проводимости, эВ
E_e	энергия свободных электронов, эВ
E_g	энергия запрещенной зоны, эВ
$F(R)$	функция Кубелки — Мунка
$h\nu$	энергия кванта электромагнитного излучения, эВ
I	интенсивность светопоглощения, отн. ед.
K_c	константа скорости процесса фоторазложения, мин ⁻¹
pH	водородный показатель
Q	расход раствора реагента, л/мин
R	коэффициент отражения материала
X	молярная доля кристаллической фазы, мол. %
2θ	угол дифракции, градус
λ	длина волны электромагнитного излучения, нм
χ	электроотрицательность, эВ

ИНДЕКСЫ

I	щелочной раствор NH_4VO_3 и NaOH в воде
II	кислый раствор $Bi(NO_3)_3$ и HNO_3 в воде

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trinh D. T. T., Khanitchaidecha W., Channei D., Nakaruk A.* Synthesis, characterization and environmental applications of bismuth vanadate // *Research on Chemical Intermediates*. 2019. V. 45. P. 5217.
2. *Guo M., He Q., Wang W., Wu J., Wang W.* Fabrication of $BiVO_4$: Effect of structure and morphology on photo-

catalytic activity and its methylene blue decomposition mechanism // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2016. V. 31. № 4. P. 791.

3. *Hu Y., Li D., Sun F., Wang H., Weng Y., Xiong W., Shao Y.* One-pot template-free synthesis of heterophase $BiVO_4$ microspheres with enhanced photocatalytic activity // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 68. P. 54882.
4. *Ketwong P., Takashima M., Nitta A., Pookmanee P., Ohtani B.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of stabilized bismuth vanadate/bismuth tungstate composites // *Journal of environmental chemical engineering*. 2018. V. 6. № 2. P. 2048.
5. *Proskurina O. V., Chetinel I. D., Seroglazova A. S., Gusev V. V.* Influence of the composition of the $BiPO_4$ – $BiVO_4$ system on the phase formation, morphology, and properties of nanocrystalline composites obtained under hydrothermal conditions // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023. V. 14. № 3. P. 363.
6. *Tayebi M., Tayebi A., Lee B.-K., Lee C.-H., Lim D.-H.* The effect of silver doping on photoelectrochemical (PEC) properties of bismuth vanadate for hydrogen production // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019. V. 200. P. 109943.
7. *Jiang H., Dai H., Meng X., Zhang L., Deng J., Liu Y., Au C. T.* Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for Methyl Orange degradation // *Journal of Environmental Sciences*. 2012. V. 24. № 3. P. 449.
8. *Sun J., Chen G., Wu J., Dong H., Xiong G.* Bismuth vanadate hollow spheres: Bubble template synthesis and enhanced photocatalytic properties for photodegradation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. V. 132. P. 304.
9. *Kumar S., Sahare P. D.* Photocatalytic activity of bismuth vanadate for the degradation of organic compounds // *Nano*. 2013. V. 8. № 1. P. 1350007.
10. *Tayebi A., Soltani T., Lee B. K.* Effect of pH on photocatalytic and photoelectrochemical (PEC) properties of monoclinic bismuth vanadate // *Journal of colloid and interface science*. 2019. V. 534. P. 37.
11. *Ravidhas C., Josephine A. J., Sudhagar P., Devadoss A., Terashima C., Nakata K. et al.* Facile synthesis of nano-structured monoclinic bismuth vanadate by a co-precipitation method: Structural, optical and photocatalytic properties // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. V. 30. P. 343.
12. *García-Pérez U. M., Sepúlveda-Guzmán S., Martínez-de la Cruz A., Peral J.* Selective synthesis of monoclinic bismuth vanadate powders by surfactant-assisted co-precipitation method: Study of their electrochemical and photocatalytic properties // *International Journal of Electrochemical Science*. 2012. V. 7. № 10. P. 9622.
13. *Pookmanee P., Paosorn S., Phanichphant S.* Chemical Synthesis and characterization of bismuth vanadate powder // *Advanced Materials Research*. 2010. V. 93. P. 153.
14. *Sajid M. M., Amin N., Shad N. A., Bashir khan S., Javed Y., Zhang Z.* Hydrothermal fabrication of monoclinic bismuth vanadate ($m-BiVO_4$) nanoparticles for photocatalytic degradation of toxic organic dyes // *Materials Science and Engineering: B*. 2019. V. 242. P. 83.
15. *Li H., Liu G., Duan X.* Monoclinic $BiVO_4$ with regular morphologies: hydrothermal synthesis, characteriza-

- tion and photocatalytic properties // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V. 115. № 1. P. 9.
16. Wang F., Shao M., Cheng L., Hua J., Wei X. The synthesis of monoclinic bismuth vanadate nanoribbons and studies of photoconductive, photoresponse, and photocatalytic properties // *Materials Research Bulletin*. 2009. V. 44. № 8. P. 1687.
 17. Wang X., Liu H., Wan X. Surfactant-assisted hydrothermal preparation of monoclinic bismuth vanadate microspheres and visible-light-driven photocatalytic activity // *Micro & Nano Letters*. 2013. V. 8. № 11. P. 822.
 18. Pookmanee P., Longchin P., Kangwansupamonkon W., Puntharod R., Phanichphant S. Microwave-assisted synthesis bismuth vanadate (BiVO_4) powder // *Ferroelectrics*. 2013. V. 455. № 1. P. 35.
 19. Khan I., Ali S., Mansha M., Qurashi A. Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuth vanadate (BiVO_4) and their solar-driven water splitting application // *Ultrasonics sonochemistry*. 2017. V. 36. P. 386.
 20. Wang M., Liu Q., Luan H.Y. Preparation, characterization and photocatalytic property of BiVO_4 photocatalyst by sol-gel method // *Applied Mechanics and Materials*. 2011. V. 99. P. 1307.
 21. Vignesh R., Brintha Mathy V.P., Geetha G.V., Sivakumar R., Sanjeeviraja C. Temperature induced thermochromism of m- BiVO_4 thin films prepared by sol-gel spin coating technique // *Materials Letters*. 2021. V. 285. P. 129200.
 22. Abiev R.S. Impinging-Jets Micromixers and Microreactors: State of the Art and Prospects for Use in the Chemical Technology of Nanomaterials (Review) // *Theor Found Chem Eng*. 2020. V. 54. P. 1131. [Абиев Р.Ш. Микросмесители и микрореакторы со сталкивающимися струями: современное состояние и перспективы применения в химической технологии наноматериалов (обзор) // *Теор. основы хим. технол.* 2020. Т. 54. № 6. С. 668.]
 23. Kulkarni S., Singh A., Malek C.K. Development in microreactor technology for nanoparticle synthesis. // *International Journal of Nanoscience*. 2010. V. 9. № 01n02. P. 93.
 24. Zhao C.X., He L., Qiao S.Z., Middelberg A.P.J. Nanoparticle synthesis in microreactors // *Chemical Engineering Science*. 2011. V. 66. № 7. P. 1463.
 25. Suryawanshi P.L., Gumfekar S.P., Bhanvase B.A., Sonawane S.H., Pimplapure M.S. A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications // *Chemical Engineering Science*. 2018. V. 189. P. 431.
 26. Proskurina O.V., Abiev R. Sh., Nevedomskiy V.N. Influence of using different types of microreactors on the formation of nanocrystalline BiFeO_3 // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math*. 2023. V.14. № 1. P. 120.
 27. Abiev R.S., Proskurina O.V., Enikeeva M.O., Gusev V.V. Effect of Hydrodynamic Conditions in an Impinging-Jet Microreactor on the Formation of Nanoparticles Based on Complex Oxides // *Theor Found Chem Eng*. 2021. V. 55. № 1. P. 12. [Абиев Р.Ш., Проскурина О.В., Еникеева М.О., Гусев В.В. Влияние гидродинамических условий в микрореакторе со сталкивающимися струями на формирование наночастиц на основе сложных оксидов // *Теорет. основы хим. технологии*. 2021. Т. 55. № 1. С. 16.]
 28. Abiev R. Sh., Almjashveva O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V. Microreactor Synthesis of Nanosized Particles: The Role of Micromixing, Aggregation, and Separation Processes in Heterogeneous Nucleation // *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. V. 178. P. 73.
 29. Abiev R. Sh. Chemical and biochemical reactors for controlled synthesis of organic and inorganic compounds // *Rus. J. Appl. Chem*. 2022. V. 95. № 11. P. 1653. [Абиев Р.Ш. Химические и биохимические реакторы для контролируемого синтеза органических и неорганических веществ (обзор) // *Журн. прикл. химии*. 2022. Т. 95. № 11–12. С. 1339.]
 30. Falk L., Commenge J.-M. Performance comparison of micromixers // *Chem. Eng. Sci*. 2010. V. 65. № 1. P. 405.
 31. Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Zdravkov A.V., Fedorenko N.Y. Micromixing and co-precipitation in continuous microreactors with swirled flows and microreactors with impinging swirled flows // *Inorganics*. 2023. V. 11. № 2. P. 49.
 32. Абиев Р.Ш. Микрореактор-смеситель многоступенчатый с закрученными потоками. Патент 2748486 РФ. 2021.
 33. Abiev R. Sh., Makusheva I.V. Effect of macro- and micromixing on processes involved in solution synthesis of oxide particles in high-swirl microreactors // *Theor Found Chem Eng*. 2022. V. 56. № 2. P. 141. [Абиев Р.Ш., Макушева И.В. Влияние макро- и микросмешения на процессы растворного синтеза частиц оксидных материалов в микроаппаратах с интенсивно закрученными потоками // *Теор. основы хим. технол.* 2022. Т. 56. № 2. С. 137.]
 34. Abiev R. Sh., Makusheva I.V. Energy dissipation rate and micromixing in a two-step micro-reactor with intensively swirled flows // *Micromachines*. 2022. V. 13. № 11. P. 1859.
 35. Cooper J.K., Gul S., Toma F.M., Chen L., Liu Y.-S., Guo J et al. Indirect bandgap and optical properties of monoclinic bismuth vanadate // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. V. 119. № 6. P. 2969.
 36. Omrani N., Nezamzadeh-Ejehie A. $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ nano-composite: characterization and designing the experiments in photodegradation of sulfasalazine // *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. V. 27. № 35. P. 44292.
 37. Liu C., Luo H., Xu Y., Wang W., Liang Q., Mitsuzaki N., Chen Z. Cobalt-phosphate-modified Mo: BiVO_4 mesoporous photoelectrodes for enhanced photoelectrochemical water splitting // *Journal of Materials Science*. 2019. V. 54. P. 10670.
 38. Li G., Bai Y., Zhang W.F. Difference in valence band top of BiVO_4 with different crystal structure // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 136. № 2–3. P. 930.
 39. Huang M., Bian J., Xiong W., Huang C., Zhang R. Low-dimensional Mo: BiVO_4 photoanodes for enhanced photoelectrochemical activity // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. V. 6. № 8. P. 3602.
 40. Liu R., Ren J., Zhao D., Ning J., Zhang Z., Wang Y., Zhong Y. et al. Band-gap engineering of porous BiVO_4 nanoshuttles by Fe and Mo co-doping for efficient photocatalytic water oxidation // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2017. V. 4. № 12. P. 2045.

41. *Pearson R.G.* Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry // *Inorganic chemistry*. 1988. V. 27. № 4. P. 734.
42. *Chen Y. Ma X., Li D., Wang H., Huang C.* Mechanism of enhancing visible-light photocatalytic activity of BiVO₄ via hybridization of graphene based on a first-principles study // *RSC advances*. 2017. V. 7. № 8. P. 4395.
43. *Ilyas A., Rafiq K., Abid M.Z., Rauf A., Hussain E.* Growth of villi-microstructured bismuth vanadate (Vm-BiVO₄) for photocatalytic degradation of crystal violet dye // *RSC advances*. 2023. V. 13. № 4. P. 2379.
44. *Mansha M.S., Iqbal T., Farooq M., Riaz K.N., Afshleen S., Sultan M.S. et al.* Facile hydrothermal synthesis of BiVO₄ nanomaterials for degradation of industrial waste // *Heliyon*. 2023. V. 9. № 5.
45. *Kamble G.S., Ling Y.C.* Solvothermal synthesis of facet-dependent BiVO₄ photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutant: assessment of toxicity by zebrafish embryo // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. № 1. P. 12993.
46. *Lin X. Yu L., Yan L., Li H., Yan Y., Liu C., Zhai H.* Visible light photocatalytic activity of BiVO₄ particles with different morphologies // *Solid state sciences*. 2014. V. 32. P. 61.
47. *Sivakumar V., Suresh R., Giribabu K., Narayanan V., Slawin A.M.Z.* BiVO₄ nanoparticles: Preparation, characterization and photocatalytic activity // *Cogent chemistry*. 2015. V. 1. № 1. P. 1074647.