УДК 538.958

Д.С. ШТАРЕВ, Н.Ф. КАРПОВИЧ, А.В. ШТАРЕВА, А.И. БЛОХ, Е.О. НАЩОЧИН

Твердофазный синтез и фотокаталитическая активность висмутатов стронция Sr_xBi_yO_z (X > Y)

Исследуется возможность получения образцов висмутата стронция, катионная подрешетка которых более чем наполовину заполнена атомами стронция, для изучения их фотокаталитических свойств методом твердофазного синтеза. Установлено существование критической концентрации атомов стронция в катионной подрешетке (75 %). При превышении этой концентрации формирование кристаллической решетки висмутата стронция не наблюдается. Показано, что использование в качестве сокатализатора 35–40%-ного карбоната стронция может существенно увеличить фотокаталитическую активность висмутата стронция. Ключевые слова: фотокатализаторы видимого света, висмутаты стронция, твердофазный синтез.

Solid-phase synthesis and photo-catalytic activity of strontium bismutates $Sr_sBi_yO_z$ (X>Y). D.S. SHTAREV^{1,2}, N.F. KARPOVICH², A.V. SHTAREVA¹, A.I. BLOKH³, E.O. NASHCHOCHIN³ (¹Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics, FEB RAS, Khabarovsk; ²Institute of Material Sciences, FEB RAS, Khabarovsk; ³Far Eastern State Transport University, Khabarovsk).

The problem of obtaining samples of strontium bismuthate is studied in the work, the cation sublattice of which is more than half filled with strontium atoms, to study photocatalytic properties. For this purpose it is proposed to use the solid-phase synthesis method. The existence of a critical concentration of strontium atoms in the cation sublattice, which is 75 %, is established. When this concentration is exceeded, the formation of a crystal lattice of strontium bismuthate is not observed. It is shown that the use of strontium carbonate as a catalyst with 35–40 % can substantially increase the photocatalytic activity of strontium bismuthate.

Key words: visible light active photocatalysts, strontium bismuthates, solid-phase synthesis.

1. Введение

В последнее время висмутаты щелочноземельных металлов довольно активно изучаются в качестве фотокатализаторов видимого света [1–5, 7–17]. Однако исследованы на этот предмет лишь некоторые висмутаты кальция [4, 8–15] и стронция [1–3, 5, 7, 16, 17]. Следует отметить, что фотокаталитические свойства висмутатов стронция

^{*}ШТАРЕВ Дмитрий Сергеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН; Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск), КАРПОВИЧ Наталья Федоровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт материаловедения ДВО РАН, Хабаровск), ШТАРЕВА Анна Владимировна – младший научный сотрудник (Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Хабаровск), БЛОХ Артем Игоревич – аспирант, НАЩОЧИН Егор Олегович – аспирант (Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск). *E-mail: shtarev@mail.ru

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-00007) на оборудовании Хабаровского инновационно-аналитического центра Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН.



Рис. 1. Фазовая диаграмма висмутата стронция [6]

в значительной степени должны определяться соотношением между стронцием и висмутом в их катионной подрешетке.

Синтез новых фаз висмутата стронция в общем случае является нетривиальной задачей. Тому есть несколько причин. Одна из основных – высокое сродство стронция к углекислому газу. В результате зачастую в ходе синтеза протекает конкурирующая реакция с образованием карбоната стронция. Это значительно ограничивает арсенал возможных методов синтеза и исследования фотокаталитических свойств новых висмутатов стронция. Например, становится практически нереализуемым метод пиролитического синтеза из органических прекурсоров.

Работы, посвященные висмутатам стронция [2, 3, 5, 7, 16, 17], сконцентрированы на исследовании фотокаталитических свойств исключительно таких составов, в катионных подрешетках которых атомы висмута превалируют над атомами стронция (составы с общей формулой Sr $_{x}$ Bi $_{y}$ O $_{z}$, x > y). На рис. 1 можно видеть, что все известные фотокатализатры на основе висмутата стронция располагаются в левой части фазовой диаграммы (доля атомов стронция в катионной подрешетке не превышает 50 мол. %).

Цель работы – произвести синтез и исследовать фотокаталитические свойства висмутатов стронция, находящихся в правой части фазовой диаграммы, т.е. таких, в которых доля атомов стронция в катионной подрешетке превышает 50 мол. %.

2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые материалы

Для синтеза висмутатов стронция использовались химически чистые pearentti (99,5 % или выше; ACROS Chemicals) без дополнительной очистки.

2.2. Получение висмутатов стронция

Всего синтезировано две группы образцов, соответствующие точкам (Sr5.45Bi2.0) и (Sr5.45Bi1.0) на рис. 1. В первой группе (Sr5.45Bi2.0) соотношение атомов стронция и висмута составляло [Sr] : [Bi] = 5,45 : 2,0. Такое соотношение элементов соответствует 73,15 мол. % SrO. Во второй группе образцов (Sr5.45Bi2.0) соотношение атомов стронция и висмута составляло [Sr] : [Bi] = 5,45 : 1,0 (84,5 мол. % SrO).

Для получения висмутатов стронция с указанными соотношениями элементов в катионной подрешетке использован модифицированный метод твердофазного синтеза. Модификация потребовалась в связи с тем, что использование чистого оксида стронция было невозможно по описанным выше причинам. В ряде работ [7, 17] в качестве прекурсора для получения висмутата стронция методом твердофазного синтеза использован SrCO₃. Однако он имеет чрезвычайно высокую температуру разложения (1350 °C), что, по нашему мнению, делает его использование затруднительным и не совсем оправданным. С другой стороны, известно [2, 3, 16], что в качестве прекурсора для получения висмутата стронция может использоваться нитрат стронция (Sr(NO₃)₂), так как он обладает относительно низкой температурой разложения (645 °C).

Для синтеза висмутатов стронция использовались нитрат стронция $Sr(NO_3)_2$ и оксид висмута Bi_2O_3 . Порошки взвешивали в соотношении, соответствующем мольному содержанию стронция и висмута в получаемой фазе, перетирали в агатовой ступке с этанолом, высушивали, перемещали в керамический тигель и подвергали двухстадийному нагреву. На первой стадии нагревали до 650 °C и выдерживали в течение 2 ч. На данном этапе происходило разложение нитрата стронция с образованием оксида стронция SrO. На второй стадии образцы отжигали при температуре 775 °C в течение 4–72 ч.

Обозначения всех синтезированных описанным методом образцов висмутатов стронция приведены в табл. 1.

Время отжига образца при 775 °С, ч	Соотношение атомов стронци висмута в катионной подреше [Sr] : [Bi]	
	5,45 : 2,0	5,45 : 1,0
4	Sr5.45Bi2.0-4h	Sr5.45Bi1.0-4h
8	Sr5.45Bi2.0-8h	Sr5.45Bi1.0-8h
12	Sr5.45Bi2.0-12h	Sr5.45Bi1.0-12h
24	Sr5.45Bi2.0-24h	Sr5.45Bi1.0-24h
48	Sr5.45Bi2.0-48h	Sr5.45Bi1.0-48h
72	Sr5.45Bi2.0-72h	Sr5.45Bi1.0-72h

Обозначения синтезированных образцов

Таблица 1

2.3. Используемое оборудование и методики

Анализ фазового состава полученных образцов висмутата стронция проводился методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония) с медным катодом (Kα, λ = 1,5406 Å). Скорость сканирования – 2 град./мин, диапазон углов 2Θ – 10–80°. Для идентификации фаз в полученных образцах использовали программный пакет «Match!».

2.4. Исследование фотокаталитической активности

Фотокаталитическую активность синтезированных материалов исследовали по скорости разложения метиленового синего (МС) под действием видимого света. Концентрация МС в водном растворе составляла 2,5 мг/л. Перед облучением смесь из фотокатализатора (50 мг) и водного раствора МС (50 мл) выдерживали в темноте в течение 1 ч для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. В качестве источника активирующего видимого излучения использовалась ксеноновая лампа мощностью 150 Вт (Osram, Germany) со светофильтром, поглощающим излучение с длиной волны менее 420 нм. Через определенные интервалы аликвоты облучаемой суспензии отбирали и после центрифугирования анализировали. Анализ на концентрацию МС производили УФ-Вид-БИК спектрофотометром в диапазоне 350–700 нм (Helios Epsilon).

3. Результаты

3.1. Рентгенофазовый анализ

Полученные рентгенограммы образцов висмутата стронция Sr5.45Bi2.0 со временем отжига на второй стадии 4–72 ч (рис. 2) позволили идентифицировать фазы, формирующиеся в процессе твердофазного синтеза (табл. 2).



Рис. 2. Рентгенограммы образцов Sr5.45Bi2.0 (4-72 ч отжига)

Таблица 2 Фазы, сформировавшиеся в ходе синтеза в образцах Sr5.45Bi2.0

Образец	Время отжига образца при 775 °C, ч	Образующиеся фазы
Sr5.45Bi2.0-4h	4	Sr ₃ BiO _z , Sr ₆ Bi ₂ O ₉ , Sr ₁₀ Bi ₆ O ₂₄
Sr5.45Bi2.0-8h	8	$Sr_6Bi_2O_9, Sr_{10}Bi_6O_{24}$
Sr5.45Bi2.0-12h	12	$Sr_6Bi_2O_9, Sr_{10}Bi_6O_{24}$
Sr5.45Bi2.0-24h	24	Sr ₆ Bi ₂ O ₉ , Sr ₁₀ Bi ₆ O ₂₄
Sr5.45Bi2.0-48h	48	$Sr_6Bi_2O_9, Sr_{10}Bi_6O_{24}$
Sr5.45Bi2.0-72h	72	$Sr_{6}Bi_{2}O_{9}, Sr_{10}Bi_{6}O_{24}$

Из табл. 2 видно, что при времени твердофазного синтеза 8 ч и более фазовый состав получаемого образца не изменяется: образцы состоят из смеси висмутатов стронция $Sr_6Bi_2O_9$ и $Sr_{10}Bi_6O_{24}$. При синтезе в течение 4 ч в получаемом образце присутствует также фаза висмутата стронция Sr_3BiO_2 .

На рис. 3 приведены рентгенограммы образцов висмутата стронция Sr5.45Bi1.0 со временем отжига на второй стадии 4-72 ч. Видно, что эта группа образцов обладает



Рис. 3. Рентгенограммы образцов Sr5.45Bi1.0 (4-72 ч отжига)

Таблица 3

Фазы, сфој	омировавшиеся	в ходе	синтеза	в образцах	Sr5.45Bi1.0
------------	---------------	--------	---------	------------	-------------

Образец	Время отжига образца при 775 °C, ч	Образующиеся фазы	Доли, %
S#5 45D:10 4h	4	Sr6Bi2O9	67,40
Sr5.45B11.0-4n	4	SrCO3	32,60
S=5 45D:10.9h	ō	Sr6Bi2O9	63,40
Sr3.45B11.0-8n	0	SrCO3	36,60
S=5 45D:10 12h	101 10	Sr6Bi2O9	59,80
Sr5.43B11.0-12h	12	SrCO3	40,20
S=5 45D:1 0 24h	C 5 45D'1 0 241	Sr6Bi2O9	55,00
Sr5.45B11.0-24n 24	24	SrCO3	45,00
Sr5.45Bi1.0-48h	48	Sr6Bi2O9	72,10
	48	SrCO3	27,90
Sr5.45Bi1.0-72h	70	Sr6Bi2O9	74,25
	12	SrCO3	25,75



Рис. 4. Соотношение между висмутатом и карбонатом стронция в образцах Sr5.45Bi1.0 (4–72 ч отжига)

рентгенограммами с более сложной структурой, с бо́льшим количеством пиков. Все идентифицированные фазы и их доли приведены в табл. 3.

Данный набор образцов отличается от проанализированного выше. Так, вне зависимости от времени твердофазного синтеза (от времени отжига на второй стадии) формируется одна фаза висмутата стронция (Sr₆Bi₂O₉) и одна фаза карбоната стронция (SrCO₃).

От времени отжига зависит только соотношение между висмутатом и карбонатом стронция в образце. При этом изменение долей висмутата и карбоната стронция в образцах происходит нелинейно (рис. 4): до времени отжига в 24 ч наблюдается снижение доли висмутата стронция в получаемом образце; дальнейшее увеличение времени синтеза сопровождается ростом доли висмутата стронция.

3.2. Фотокаталитическая активность

Фотокаталитическая активность всех синтезированных образцов исследовалась по скорости разложения МС. На рис. 5 приведены кривые разложения МС под действием видимого света в присутствии всех синтезированных образцов висмутата стронция. Для сравнения также приведена кривая бескаталитического фотостимулированного разложения МС. Видно, что в присутствии всех исследуемых образцов происходит снижение концентрации МС в водном растворе, хорошо описываемое линейной зависимостью типа

$$\frac{C(t)}{C(0)} = l - Kt,$$

где, C(0), C(t) – исходная концентрация МС и концентрация МС после облучения в течение мин, соответственно; K – коэффициент пропорциональности, названный нами здесь «постоянная скорости разложения».



Рис. 5. Кривые разложения MC под действием видимого света в присутствии всех синтезированных образцов висмутата стронция

Таблица 4

Образец	K, ×10-3	Образец	K, ×10-3
Бескаталитическое разложение	1,8204	Бескаталитическое разложение	1,8204
Sr5.45Bi1.0-4h	11,689	Sr5.45Bi2.0-4h	1,9933
Sr5.45Bi1.0-8h	16,471	Sr5.45Bi2.0-8h	3,3417
Sr5.45Bi1.0-12h	15,418	Sr5.45Bi2.0-12h	3,2484
Sr5.45Bi1.0-24h	8,4004	Sr5.45Bi2.0-24h	3,0902
Sr5.45Bi1.0-48h	11,034	Sr5.45Bi2.0-48h	3,9665
Sr5.45Bi1.0-72h	11,508	Sr5.45Bi2.0-72h	3,885

Постоянные скорости разложения МС для всех синтезированных образцов



Рис. 6. Зависимость постоянной скорости разложения от времени отжига для образцов висмутата стронция различного состава

Зная экспериментальные зависимости концентрации MC от времени для каждого из синтезированных образцов, можно определить постоянные скорости разложения для каждого из них (табл. 4, рис. 6).

Для образцов висмутата стронция состава Sr5.45Bi2.0 характерна очень низкая фотокаталитическая активность. Для образца Sr5.45Bi2.0-4h характерно полное ее отсутствие: скорость разложения МС в присутствии этого образца практически равна скорости бескаталитического разложения МС. Для остальных образцов висмутата стронция состава Sr5.45Bi2.0 время отжига не оказывает существенного влияния на фотокаталитическую активность.

Зависимость фотокаталитической активности от времени отжига для образцов висмутата стронция состава Sr5.45Bi1.0 носит более сложный характер. Во-первых, видно, что все образцы подобного состава обладают высокой фотокаталитической активностью. Во-вторых, она резко возрастает при увеличении времени отжига до 8–12 ч. Дальнейшее увеличение времени отжига до 24 ч сопровождается ее уменьшением примерно в 2 раза. Еще большее увеличение времени отжига (до 48–72 ч) повышает фотокаталитическую активность образцов висмутата стронция состава Sr5.45Bi1.0.

Можно предположить, что описанная выше зависимость фотокаталитической активности висмутата стронция состава Sr5.45Bi1.0 от времени твердофазного синтеза связана с происходящими при увеличении времени твердофазного синтеза изменениями в фазовом составе образцов. Действительно, в образцах висмутата стронция состава Sr5.45Bi1.0 присутствует значительное количество карбоната стронция SrCO₃. Эта примесь может как присутствовать в форме отдельной фазы, так и образовывать гетероструктуру XSr₆Bi₂O₉/ YSrCO₃ (здесь X и Y – доли висмутата и карбоната стронция соответственно, которые могут быть определены, например, по данным РФА).

Чтобы установить влияние примеси SrCO₃ на фотокаталитическую активность висмутата стронция, изучили несколько образцов, представляющих собой механическую смесь образца Sr5.45Bi1.0-72h и химически чистого SrCO₃ (табл. 5). Исследование таких образцов (рис. 7) показало, что добавление SrCO₃ к висмутату стронция сопровождается пропорциональным снижением фотокаталитической активности. При этом чистый SrCO₃ не обладает подобной активностью. Это означает, что в образцах типа XSr₆Bi₂O₉+YSrCO₃ (смесь двух соединений, без гетероструктур) фотокаталитическую активность проявляет только висмутат стронция, никаких эффектов сокатализа не наблюдается.



Рис. 7. Зависимость постоянной скорости разложения от доли карбоната стронция в образцах

Таблица 5

Состав образцов, представляющих собой смеси карбоната и висмутата стронция

Обозначение образца	Массовая доля висмутата (X) и карбоната (Y) стронция в образце		
	Х	Y	
0Sr6Bi3O9+1SrCO3	0	1	
1/3Sr6Bi3O9+2/3SrCO3	1/3	2/3	
2/3Sr6Bi3O9+1/3SrCO3	2/3	1/3	
1Sr6Bi3O9+0SrCO3	1	0	

Образцы, представляющие собой гетероструктуры из висмутата и карбоната стронция, ведут себя более сложным образом. В целом, как и в предыдущем случае, присутствует явная тенденция к снижению фотокаталитической активности при увеличении доли карбоната стронция в составе образца. Но при содержании SrCO₃ 35–40 % наблюдается резкое увеличение фотокаталитической активности.

4. Обсуждение

Данные рентгенофазового анализа однозначно показывают, что при смешивании прекурсоров (нитрата стронция и оксида висмута) в мольных соотношениях [Sr] : [Bi] = 5,45 : 1 образцы содержат значительное количество карбоната стронция. Бесспорно, карбонат стронция образуется в ходе твердофазного синтеза. Нам представляется обоснованным следующий механизм его образования. После первой стадии отжига прекурсоров (при 650 °C) образцы представляют собой смесь оксидов стронция и висмута. На второй стадии отжига (при 775 °C в течение 4–72 ч) происходит формирование висмутата стронция в результате объединения двух оксидов. Однако если по какой-то причине такое объединение произошло не полностью, некоторое количество оксида стронция SrO может остаться в образце в чистом виде. После отжига и остывания образцов этот чистый оксид стронция неизбежно прореагирует с углекислым газом воздуха с образованием SrCO₄.

Причин, по которым часть оксида стронция не приняла участия в формировании висмутата стронция, может быть несколько. Самая очевидная из них – малое время твердофазного синтеза. В нашем случае карбонат стронция присутствует только в образцах Sr5.45Bi1.0. При этом даже значительное увеличение времени синтеза (до 72 ч) не приводит к сокращению доли карбоната стронция в образцах ниже определенного порогового значения. Это значит, что присутствие SrCO₃ в нашем случае нельзя объяснить исключительно недостаточным временем синтеза.

В работе [6] приведена фазовая диаграмма системы BiO-SrO (см. рис. 1). Однако очевидно, что ее правая часть (начиная от 50 мол. %) проработана недостаточно и носит скорее эскизный характер. По всей видимости, при температуре синтеза в 775 °С могут быть сформированы кристаллические решетки, в катионных подрешетках которых соотношение атомов стронция и висмута не может превышать трех ([Sr] : [Bi] = 3 : 1, что соответствует 75 мол. %). Поэтому для исследования были выбраны составы, содержащие как больше 75 мол. % (84,15 мол. %, образцы Sr5.45Bi1.0), так и меньше 75 мол. % (73,15 мол. %, образцы Sr5.45Bi2.0). Другое существенное ограничение при выборе объектов исследования заключалось в том, что выбранные составы не должны были соответствовать известным составам висмутата стронция. В результате в процессе твердофазного синтеза в обеих группах образцов происходило формирование кристаллических фаз, как это схематически показано на рис. 8.



Рис. 8. Схема образования различных висмутатов стронция

5. Заключение

Комплекс проведенных исследований позволяет сформулировать следующие основные выводы.

Впервые произведен синтез висмутатов стронция, расположенных на фазовой диаграмме правее 50 мол. %, т.е. таких, в катионной подрешетке которых количество атомов стронция превышает количество атомов висмута. Показано, что в этой области фазовой диаграммы присутствуют устойчивые фазы (Sr₁₀Bi₆O₂₄, Sr₆Bi₂O₉), не отмеченные на фазовой диаграмме. Это делает актуальным и перспективным более подробное исследование правой части фазовой диаграммы висмутата стронция.

Исследованы фотокаталитические свойства гетерогенных композиций, состоящих из висмутата и карбоната стронция (Sr₆Bi₂O₉/SrCO₃). Установлено, что создание подобной гетероструктуры значительно повышает фотокаталитические свойства чистого висмутата стронция. При этом показано, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают гетерогенные композиции, содержащие 35–40 % карбоната стронция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arai T., Konishi Y., Iwasaki Y. et al. High-Throughput Screening Using Porous Photoelectrode for the Development of Visible-Light-Responsive Semiconductors // J. Comb. Chem. 2007. Vol. 9. P. 574–581.

2. Hu C. et al. Efficient Destruction of Pathogenic Bacteria with NiO/SrBi $_2O_4$ under Visible Light Irradiation // Environ. Sci. Technol. 2006. Vol. 40. P. 5508–5513.

3. Hu X., Hu C., Qu J. Photocatalytic decomposition of acetaldehyde and Escherichia coli using $NiO/SrBi_2O_4$ under visible light irradiation // Appl. Catal., B. 2006. Vol. 69. P. 17–23.

4. Luo W., Tang J., Zou Z., Ye J. Preparation and photophysical properties of some oxides in Ca–Bi–O system // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 455. P. 346–352.

5. Obukuro Y., Matsushima S., Obata K. et al. Effects of La doping on structural, optical, electronic properties of Sr,Bi,O_s photocatalyst // J. Alloys Compd. 2015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.10.199

6. Roth R.S., Rawn C.J., Burton B.P., Beech F. Phase Equilibria and Crystal Chemistry in Portions of the System SrO'CaO-Bi20s-CuO. Pt 2. The System SrO-Bi203-CuO // J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. 1990. Vol. 95, N 3. P. 291–335.

7. Shan Z., Xia Y., Yang Y. et al. Preparation and photocatalytic activity of novel efficient photocatalyst $\rm Sr_2Bi_2O_5$ // Mater. Lett. 2009. Vol. 63. P. 75–77.

8. Shtarev D.S., Makarevich K.S., Shtareva A.V., Blokh A.I., Syuy A.V. Application of pyrolitic method of synthesis for preparation of calcium bismuthate based photocatalyst // Proc. SPIE. 2016. Vol. 10176. Article ID 101761L.

9. Shtarev D.S., Shtareva A.V. Dependence of optical properties of calcium bismuthates on synthesis conditions // J. Phys. Conf. Ser. 2016. Vol. 735. Article ID 012068.

10. Shtarev D.S., Shtareva A.V. et al. Dependency of the optical properties of heterogeneous calcium bismuthate – bismuth oxide particles on the order of layers alternation // Opt. Quantum Electron. 2016. Vol. 48, iss. 7. Article ID 365.

11. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Blokh A.I., Syuy A.V. Effect of preparation conditions of calcium bismuthate based photocatalyst on its catalytic properties // Proc. SPIE. 2016. Vol. 10176. Article ID 101761K.

12. Shtarev D.S., Shtareva A.V. et al. Synthesis and photocatalytic properties of alkaline earth metals bismuthates – bismuth oxide compositions // Opt.: Int. J. Light and Electron Optics. 2016. Vol. 127. P. 1414–1420.

13. Tang J., Zou Z., Ye J. Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants over $CaBi_2O_4$ under Visible-Light Irradiation // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 4463–4466.

14. Wang Y., He Y., Li T. et al. Novel CaBi_6O_{10} photocatalyst for methylene blue degradation under visible light irradiation // Catal. Commun. 2012. Vol. 18. P. 161–164.

15. Wang Y., He Y., Li T. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on $CaBi_6O_{10}/Bi_2O_3$ composite under visible light // Chem. Eng. J. 2012. Vol. 189–190. P. 473–481.

16. Yingchun Y., Xinzhi W., Jing Q. Preparation and photocatalytic degradation of malachite green by photocatalyst SrBi₄O₂ under visible light irradiation // Appl. Mech. Mater. 2014. Vol. 522–524. P. 411–415.

17. Zhou W., Yu X. Use of $Sr_2Bi_2O_5$ as photocatalyst for the degradation of acid red G // Desalin. Water Treat. 2011. Vol. 30, N 1–3. P. 295–299.