

На правах рукописи



Корягин Андрей Владимирович

Синтез и фотокаталитические свойства соединений со
структурой β -пирохлора

1.4.1 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2025

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: Сулейманов Евгений Владимирович
доктор химических наук, профессор, директор НИИ химии, заведующий кафедрой химии твердого тела химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Официальные оппоненты: Пушкин Денис Валериевич, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева»

Вельмузов Александр Павлович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

Защита диссертации состоится «18» декабря 2025 года в 12:00 на заседании диссертационного совета созданного на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, Нижний Новгород, просп. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/1583>

Автореферат разослан _____ 2025 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук



А.Ю.Созин

Общая характеристика работы

Актуальность.

С каждым годом растет количество токсичных соединений, попадающих в окружающую среду. Одним из эффективных и экологичных путей очистки окружающей среды от них является фотокаталитическое окисление. В этом процессе фотокатализатор подвергается фото-возбуждению ультрафиолетовым, видимым или ближним инфракрасным светом в зависимости от ширины запрещенной зоны и с помощью фотокаталитического окислительно-восстановительного механизма разрушает переносимые водой органические соединения и бактерии.

Разработка и использование фотокатализаторов, активных в видимом диапазоне спектра, является приоритетным, принимая во внимание, что вклад видимого света составляет 44% от всего солнечного спектра. Большинство широко используемых фотокаталитических материалов, включая оксид цинка (ZnO) и оксид титана (TiO_2), являются широкополосными полупроводниками и не могут поглощать излучение непосредственно в видимой области спектра. Для смещения запрещенной зоны в область видимого излучения используются различные методы, включая легирование, формирование гетеропереходов, контролируемое изменение морфологии и модификация поверхности, создание кислородных вакансий.

В последнее десятилетие сообщалось о фотокаталитической эффективности некоторых наноматериалов, основой которых являются наностержни и нанокубы. Кроме того, некоторыми научными группами были исследованы наноматериалы на основе магнетита (Fe_3O_4), оксида графена (GO), ZnO , нитрида углерода ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) и TiO_2 для их потенциального применения в области фотокатализа. Подобные наноматериалы и их модификации также обладают значительным потенциалом для микробиологического обеззараживания воды.

Композиции на основе сложных оксидов стали привлекать внимание в качестве фотокатализаторов. Среди сложных оксидов выделяют несколько наиболее перспективных рядов соединений на основе устойчивых структурных типов минералов перовскита, флюорита, пироклора, корунда, рутила и др. Кристаллическая решетка таких соединений построена из полиэдрического металл-кислородного каркаса, внутри которого располагаются низкозарядные катионы. Таким образом, меняя элементный состав с сохранением общей кристаллической структуры, можно управлять различными полезными свойствами соединений.

Имеется значительное число работ о соединениях перечисленных структурных типов, но большинство из них посвящено веществам со структурой перовскита. Однако систематической информации о ряде родственных структур – β -пирохлоров AM_2O_6 , которые формируются при потере α -пирохлора половины катионов А и части анионов, гораздо меньше, и она носит разрозненный характер. При этом β -пирохлоры проявляют различные физические свойства, например, магнитно-спиновые эффекты, сегнетоэлектрические, оптические, ионную и электронную проводимость.

Цель работы. Синтез и комплексное исследование фотокаталитического процесса разложения красителей с участием неорганических соединений со структурой β -пирохлора с использованием составов $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$, $CsTeMoO_6$ и $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$. Для реализации этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать метод синтеза и подготовки образцов $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$, $CsTeMoO_6$ и $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ для использования в качестве фотокатализаторов.

2. Установить элементный состав и морфологию полученных соединений методом электронной растровой микроскопии с использованием рентгеновского микроанализа на всех стадиях фотокаталитического процесса.

3. Используя метод спектрофотометрии в УФ и видимой области и теорию полной атомной электроотрицательности, установить расположение электронных уровней полученных соединений при контакте с водой относительно окислительно-восстановительных потенциалов разложения воды.

4. Разработать метод проведения эксперимента по фотокаталитическому разложению красителей (метиленовый синий и метиловый оранжевый) под действием видимого и УФ диапазона света, а также определить оптимальные условия протекания реакции.

5. Исследовать процесс фотокаталитического окисления красителей, включая механизм адсорбции, тип генерируемых радикалов, продукты разложения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии и состояние поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

6. Модифицировать состав соединения $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ с целью смещения рабочей области в видимый диапазон света и повышения фотокаталитической активности.

Научная новизна. Разработаны методы синтеза соединений $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$, $Rb_{0.75}Cu_{0.15}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.6}$, $Rb_{0.8}Mn_{0.1}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.7}$ со структурой β -пирохлора и гетероструктурного фотокатализатора с составом $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$. Разработан метод подготовки порошков

RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆ для исследования их фотокаталитической активности и измерена фотокаталитическая активность соединений составов RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆, CsTeMoO₆ и Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}, Rb_{0.75}Cu_{0.15}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.6}, Rb_{0.8}Mn_{0.1}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.7} со структурой β-пирохлора и гетероструктурного фотокатализатора с составом Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO₂. Установлена кристаллическая структура соединения Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}. Исследовано электронное строение всех полученных образцов. Исследован механизм фотокаталитического окисления органических красителей, включая механизм адсорбции, тип генерируемых образцом радикалов, продукты разложения и состояние поверхности катализатора.

Практическая ценность выполненной работы. Работа представляет комплексное исследование фотокаталитической активности сложных неорганических оксидов со структурой β-пирохлора RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆, CsTeMoO₆ и Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}, Rb_{0.75}Cu_{0.15}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.6}, Rb_{0.8}Mn_{0.1}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.7}. Получен гетероструктурный фотокатализатор с высокой эффективностью работы в видимом диапазоне света Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO₂. Полученные данные о фотокаталитической активности и электронном строении исходных и модифицированных соединений представляют научный интерес для общего понимания фотокаталитических процессов с использованием соединений со структурой β-пирохлора. Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования данные о фотокаталитической активности и механизмах фотокаталитического разложения являются основой для создания новых фотокаталитических материалов.

Достоверность результатов подтверждается использованием современных физических методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также их согласием с полученными в других научных группах.

Личный вклад автора состоит в изучении литературных данных по обозначенной проблеме, разработке и создании фотокаталитических ячеек, непосредственном участии и личном проведении экспериментов, анализе полученных результатов, их обобщении и формулировании выводов.

Основные положения, выдвигаемые на защиту.

1. Методы синтеза субмикронных порошков сложных оксидов Rb_{0.75}Cu_{0.15}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.6}, Rb_{0.8}Mn_{0.1}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.7}, Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62} со структурой β-пирохлора и гетероструктурного фотокатализатора Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO₂ и методы подготовки субмикронных порошков соединений составов RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆, пригодных к фотокаталитическому разложению красителей;

2. Данные о расположении края валентной зоны и дна зоны проводимости для составов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsTeMoO_6 , $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ при контакте с водой;

3. Данные о фотокаталитической активности соединений состава $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsTeMoO_6 , $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ и модифицированных $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$, $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$;

4. Данные о механизме фотокаталитического окисления и продуктах разложения красителей с использованием составов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsTeMoO_6 , $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$;

Апробация работы и публикации. Всего по теме диссертации опубликованы 7 статей в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ (Materials Science and Engineering: B, Journal of Solid State Chemistry, Solid State Sciences), результаты работы докладывались на 10 международных и всероссийских конференциях (IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ», XVII Международная научно-практическая конференция «Микитаевские чтения», 3-м Российский микробиологический конгресс, IMT-2023 «Инновационные материалы и технологии» и INTERPHOTONICS2022 (Турция)).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, раздела с основными результатами и их обсуждением, выводов и списка использованной литературы (129 источников). Общий объем диссертации составляет 176 страниц печатного текста, включая 57 рисунков и 24 таблицы.

Благодарности. Ряд исследований проведен при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (Госзадание 2023-0024) и с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского). Автор выражает глубокую признательность д.х.н. Е.В. Сулейманову, к.х.н. Д.Г. Фукиной, к.х.н. А.С. Белоусову., к.х.н. С.В. Телегину и другим участникам исследований – студентам, аспирантам, сотрудникам ННГУ за содействие при выполнении работы.

Содержание работы

Во введении сформулирована актуальность исследования и основная цель, определены задачи, которые необходимо решить для достижения цели, и научная новизна полученных результатов.

1. Обзор литературы

Глава 1 посвящена обзору литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрены основные типы актуальных фотокаталитических материалов. Показана актуальность поиска новых фотокаталитических материалов для применения в фотокаталитическом разложении органических соединений.

Рассмотрены обзорные работы, описывающие различные типы кристаллических структур, используемые для создания актуальных фотокаталитических материалов. Особое внимание уделяется описанию фотокаталитических материалов со структурой β -пирохлора. Представленный обзор литературы подчеркивает, что на данный момент фотокаталитические материалы на основе соединений со структурой β -пирохлора являются перспективными, благодаря широким возможностям варьировать состав и таким образом менять физические свойства, а именно электронное строение.

2. Экспериментальная часть

В главе 2 представлено описание выбранных объектов исследования, используемых реактивов и методов исследования полученных соединений. Приведены подробные описания условий синтеза исследуемых образцов.

Объектами являлись сложные оксиды со структурой β -пирохлора. Морфологию и элементный состав полученных соединений контролировали методом растровой электронной микроскопии с использованием рентгеновского микроанализа на микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) с детектором X-MaxN 20 (Oxford Instruments).

Съемку рентгенограмм для фазового анализа проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6100 (CuK α , геометрия съемки на отражение), в интервале 2Θ 10-90°.

Контроль фазового и элементного состава полученного образца осуществлялся методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновского микроанализа (РМА) на всех стадиях фотокаталитических экспериментов.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны были использованы спектры диффузного отражения. Порошок, спрессованный в таблетки, использовался для измерений, которые проводились на спектрофлуорофотометре Shimadzu RF-6000 с модифицированным держателем образца, который позволял изменять его ориентацию относительно падающего светового луча.

Концентрацию красителя измеряли с использованием спектрофотометра UV-1800 (Shimadzu, Япония). Измерение оптической плотности производили по

линии поглощения 664 нм для метиленового синего и 465 нм для метилового оранжевого.

Для идентификации промежуточных продуктов, образующихся после фотокаталитического окисления растворов метиленового синего, растворы до и после облучения анализировали с помощью жидкостного хромато-масс-спектрометра высокого разрешения (ВЭЖХ-МС) с тройным квадруполем LCMS-8050 (Shimadzu, Япония). Масс-спектрометрия проводилась с ионизацией электрораспылением (ESI) в режиме положительных ионов для регистрации.

Образцы исследовали рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) с использованием фотоэлектронного спектрометра “Escalab 250Xi” с излучением AlK α (энергия фотонов 1486,6 эВ). Измерения проводились при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме при базовом давлении $1 \cdot 10^{-9}$ мбар. Предел погрешности для количественного анализа составлял около 0,5 – 0,6 ат. %. Исследования РФЭС проводили в Ресурсном центре “Физические методы исследования поверхности” Санкт - Петербургского государственного университета.

Удельную поверхность порошковых материалов определяли методом статической вакуумной волнометрии, используя анализатор химической и физической сорбции Autosorb IQ-C (Quantachrome Instruments, США), площадь поверхности порошка оценивали по методу Брунауэра –Эммета–Теллера (BET), используя данные, взятые в диапазоне $0,05 < p/p_0 < 0,35$.

Распределение частиц по размерам и объему исследовали с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц SALD-2300 (Shimadzu, Япония). Распределение частиц по размерам рассчитали с помощью теории Фраунгофера.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны были использованы спектры диффузного отражения. Порошок, спрессованный в таблетки, использовали для измерений, которые проводили на спектрофлуорофотометре Shimadzu RF-6000 с модифицированным держателем образца, позволяющего изменять его ориентацию относительно падающего светового луча. Ширину запрещенной зоны определяли с использованием теории Кубелки-Мунка.

Спектры фотолюминесценции были получены с помощью спектрофлуориметра RF-6000 (Shimadzu, Япония) при длине волны возбуждения 280 нм. Спектр записывали в диапазоне 350 – 500 нм со скоростью 200 нм/мин.

3. Результаты и обсуждение

Глава «Результаты и их обсуждение» состоит из 4 частей. Первая часть посвящена разработке конструкции фотокаталитических ячеек для работы в

видимом и УФ свете с оптимальными характеристиками фотолиза. Также в главе описывается выбор конкретных соединений для дальнейшего более детального исследования. Вторая и третья части посвящены комплексному исследованию электронного строения и фотокаталитической активности соединений состава $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 . В них описаны особенности процессов адсорбции и фоторазложения разных видов красителей, с изучением электронного строения соединений, вида активных радикалов, которые образуются при облучении порошков видимым светом и продуктов разложения. Методом РФЭС представлено исследование состояния поверхности в процессе фотокатализа.

Четвертая часть посвящена комплексному исследованию электронного строения и фотокаталитической активности соединения $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, а также модификации его состава ($\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$, $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$) с целью смещения поглощения в видимый диапазон света. В главе описано исследование особенностей фотокатализа с использованием модифицированных соединений.

3.1. Подготовка к исследованию фотокаталитической активности сложных оксидов

Анализ литературы, посвященной фотокаталитическому разложению органических загрязнений в воде, позволил выделить основные параметры, влияющие на проведение эксперимента по измерению фотокаталитической активности. К ним относятся: материал ячейки, спектр источника излучения, скорость перемешивания, взаимное расположение «источник-фотокаталитическая система», концентрация фотокатализатора, концентрация модельного органического загрязнителя. На основе полученных данных был предложен метод проведения эксперимента и конструкции ячеек, для исследований в видимом и ультрафиолетовом диапазонах (рисунок 1).

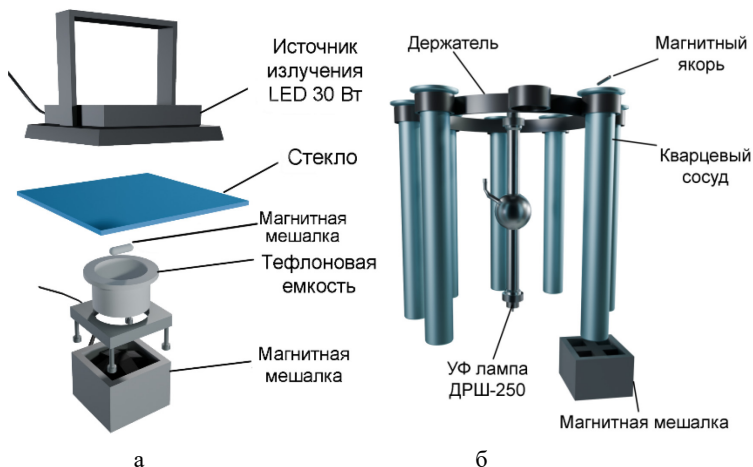


Рисунок 1. Схема ячейки для измерения фотокаталитической активности под действием видимого (а) и УФ излучения (б).

В качестве модельного органического загрязнителя были выбраны красители: метиленовый синий (МС), метиловый оранжевый (МО) и родамин Ж (РЖ). Выбор обусловлен несколькими факторами:

- красители являются отходами текстильной промышленности и находятся в сточных водах;
- молекулы красителей достаточно сложные и содержат различные функциональные группы, которые могут быть у других органических соединений, поэтому важно оценить возможности их разрушения (рисунок 5);
- органические соединения могут образовывать в растворах как катионы, так и анионы, поэтому выбраны красители катионного и анионного типов.

Для апробации сконструированных фотокаталитических ячеек и методики измерения была проведена тестовая реакция фотоокисления метиленового синего с использованием оксида титана в ультрафиолетовом излучении (конверсия в течение 6 часов составляет 61%) и оксида вольфрама в видимом излучении (конверсия в течение 6 часов составляет 26%).

Ранее в нашей научной группе были получены новые соединения со структурой β -пирохлора $ATe_{0.5}^{4+}(Te_{1.5-x}^{6+}M_x^{6+})O_6$ ($A = Cs, Rb, M = W, Mo$), $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-0.5x}$ ($x = 1.31 - 1.625$), $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$, $CsNbMoO_6$ и $CsTaMoO_6$ и исследована их кристаллическая структура. Изучение их электронного строения показало их потенциальную способность к фотокаталитическому разложению воды и органических примесей при облучении видимым и УФ светом ($\sim 350 - 600$ нм).

Предварительные эксперименты по фотокаталитическому разложению метиленового синего в видимом и УФ свете для порошков без специальной подготовки поверхности и после установления адсорбционно-десорбционного равновесия показали, что соединения с составами $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsTeMoO_6 и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ приводят к снижению концентрации красителя и могут быть перспективны в качестве новых фотокаталитических материалов (рисунок 6). В то же время порошки $\text{RbTe}_{1.25}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 приводят к конверсии красителя на уровне фотолиза. фотокаталитическому разложению красителя. Все протестированные соединения стабильны в водных растворах.

3.2. Исследование фотокаталитических свойств β -пирохлора состава

$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$

Соединение $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ было получено твердофазным методом из расплава, что приводит к росту поликристаллических сростков. Увеличение размера частиц приводят к быстрой рекомбинации электронно-дырочных пар, снижая фотокаталитическую активность. Диспергирование порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в шаровой мельнице в течение 18 часов приводит к повышению удельной поверхности образца в 8 раз. Такой порошок имеет средний размер частиц около 300 нм и приводит к наибольшей конверсии МС. Результаты исследования электронной структуры показывают, что фундаментальное поглощение $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ соответствует коротковолновой области при $\sim 3,4$ эВ. Тогда как из спектров пропускания было получено значение поглощения при $\sim 2,5$ эВ, что, вероятно, относится к дефектному уровню внутри запрещенной зоны с поглощением в области видимого света (рисунок 2).

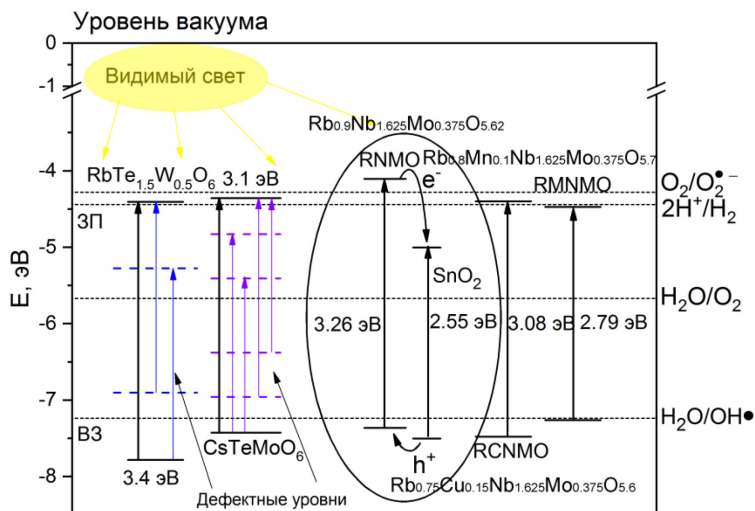


Рисунок 2. Схематичная зонная диаграмма всех полученных соединений.

Из-за недостаточной концентрации порошка в объеме раствора процесс фотокаталитического окисления может протекать с более низкой скоростью, а при избыточной концентрации, частицы фотокатализатора могут препятствовать проникновению излучения в массу раствора и рассеянию света, что приводит к замедлению реакции и фотолиза, и фотокатализа. На примере разложения МС было установлено, что оптимальная концентрация $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ составляет 2 г/л в 20 мг/л раствора красителя.

Степень извлечения МС под действием видимого света на $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ составляет около 30% за 6 часов. Процесс фотокаталитического окисления описывается кинетической кривой и имеет псевдо-первый порядок с константой скорости $\sim 0.02600(7) \text{ мин}^{-1}$.

Изучение механизма фотоокисления проводили с использованием селективных захватчиков радикалов. Установлено, что на поверхности $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в процессе фотокаталитического окисления образуются гидроксильные и суперкислородные радикалы, хотя основными активными частицами являются только последние. Кроме того, $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ склонен к рекомбинации образующихся электронно-дырочных пар на поверхности, которая уменьшается с размером частиц порошка.

Масс-спектр растворов был получен методом прямого ввода. Ожидаемо, что исходный раствор МС содержит не только молекулы метиленового синего (m/z 284), но и примесь азура В (m/z 270), который образуется в небольших

количествах под воздействием солнечного света. Масс-спектр окисленного раствора МС показывает наличие низкомолекулярных органических продуктов с m/z 85, 87 и 126. Причем, пик при m/z 126 свидетельствует о присутствии ароматических продуктов разложения, в то время как продукты с m/z 85 и 87 являются результатом раскрытия кольца с образованием некоторых аминосоединений.

Детальное исследование состава поверхности выполняли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Было установлено, что поверхность $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ характеризуется заметным избытком атомов Rb относительно стехиометрического объемного содержания. Ионы щелочных металлов располагаются в туннелях октаэдрического каркаса в структуре β -пирохлора, что часто приводит к их высокой подвижности в кристаллической структуре. Поверхностное состояние кристаллической структуры обычно отличается от объемного, поэтому, вероятно, превышение содержания Rb объясняется их миграцией из объема на поверхность. Анионы OH^- , которые всегда присутствуют в водном растворе, притягиваются к положительно заряженной поверхности избыточным Rb^+ , что, скорее всего, приводит к наличию отрицательного заряда на поверхности и специфической адсорбции катионных красителей на $-\text{Rb}-\text{O}^-$ центрах. Дополнительно это подтверждается двумя фактами. Во-первых, уменьшением количества атомов Rb на поверхности после фотокатализа и восстановлением фотокаталитической активности соединения, только после восстановления избыточного количества Rb. Во-вторых, анализ кинетических зависимостей адсорбции МС на поверхности катализатора показывает наличие на поверхности фотокатализатора отрицательного заряда, который адсорбирует положительно заряженные частицы МС.

3.3. Исследование фотокаталитических свойств β -пирохлора состава CsTeMoO_6

Аналогично соединению $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, порошок CsTeMoO_6 был получен в твердофазных условиях из расплава, поэтому для уменьшения размера частиц был также использован метод диспергирования в планетарной мельнице. На всех стадиях эксперимента контроль фазового и элементного состава методами РФА и РМА показывал сохранение структуры β -пирохлора.

Результаты исследования электронной структуры показали, что запрещенная зона CsTeMoO_6 соответствует $\sim 3,1$ эВ. Однако, согласно спектрам пропускания, соединение обладает полосами поглощения при 2 эВ, 2,5 эВ и 2,6 эВ внутри запрещенной зоны, что дает способность к фотоокислению красителей в видимом свете (рисунок 2).

Исследование фотокаталитических свойств было проведено в условиях, аналогичных для экспериментов с $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$. Степень фоторазложения красителей с использованием CsTeMoO_6 при облучении видимым светом в течение 10 часов составило около 35% и 25% для МС и МО, соответственно, без учета адсорбции. Замечено, что процесс разложения МО замедляется через 9 часов, в то время как для МС он почти прекращается через 6 часов, несмотря на более высокое значение конверсии красителя. Константы скорости реакций для фотокаталитического окисления МС и МО составляют $0,00070(8) \text{ мин}^{-1}$ и $0,0005(8) \text{ мин}^{-1}$, соответственно.

Изучение механизма фотоокисления с помощью захватчиков радикалов показало, что дырки не принимают участия в фотоокислении красителя, а наиболее важную роль в процессе играют суперкислородные радикалы и электроны.

Состав поверхности на каждом этапе фотокаталитического эксперимента был исследован методом РФЭС. После процессов адсорбции и фотоокисления МС содержание Cs значительно снижается, в то время как содержание Те и Мо становится низким после разложения и адсорбции МО. Это связано с повышением количества углерода на поверхности после взаимодействия с красителем, что может влиять на интенсивность фотоэлектронных линий.

Таким образом, атомы Cs, вероятно, являются центрами адсорбции и дальнейшего фотоокисления молекул МС, что согласуется с поведением атомов щелочного металла в водных растворах и химической природой адсорбции: атомы Cs могут гидролизиться и образовывать группы “ --Cs--OH ”, где “ --Cs--O-- ” может адсорбировать MC^+ . При этом анионный краситель МО преимущественно взаимодействует с Те и Мо на поверхности порошка, причем присутствует как механизм хемосорбции, так и физической адсорбции.

По данным масс-спектрометрии заметно, что исходный МО (m/z 304) представлен частично гидролизованным красителем с m/z 306 и m/z 284 и имеет небольшое количество примесей с m/z 133, что может быть связано с небольшим разложением МО под действием комнатного освещения во время приготовления раствора или эксперимента ВЭЖХ-МС. После 10-часового фотокаталитического эксперимента были обнаружены два основных продукта окисления с m/z 133 и 174; интенсивность фрагмента с m/z 133 заметно выросла по сравнению с исходным раствором МО. Пики m/z 133 и 174 соответствуют низкомолекулярным фрагментам и могут быть отнесены к однозамещенным ароматическим кольцам и неароматическим продуктам.

Масс-спектры растворов МС после разложения показывают почти полное деметилирование молекулы МС (m/z 256 и 242), образование

ароматических продуктов (m/z 174) и открытие ароматического кольца (m/z 133). Таким образом, данные определения продуктов окисления показывают, что CsTeMoO_6 способен разрушать связи $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ и $\text{S}-\text{C}$ при облучении видимым светом.

3.4. Исследование фотокаталитических свойств β -пирохлора состава

$\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$

Ранее в нашей научной группе по твердофазной реакции были получены твердые растворы со структурой β -пирохлора $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x = 1,31 - 1,663$) и ромбической сингонией с пр. гр. *Pnma*. При попытке подобрать условия синтеза соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x = 1,31 - 1,663$) способами, при которых можно получить наноразмерные порошки, так как они являются более подходящими для фотокаталитических экспериментов, мы обнаружили размерно-индуцированный фазовый переход. В условиях модифицированного твердофазного синтеза кристаллизуется порошок β -пирохлора с составом $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ и размером частиц менее 1 мкм в кубической сингонии с пр. гр. *Fd-3m*. Сравнение зонной структуры и фотокаталитической активности соединения в ромбической и кубической сингониях представляет особый интерес с точки зрения фундаментального понимания механизма генерации электронно-дырочных пар.

Субмикронный порошок $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, представлен индивидуальными частицами с размерами от 200 нм до 800 нм, состоящими из наноразмерных кристаллов, и не требует предварительного диспергирования перед фотокаталитическими экспериментами.

Значения измеренной ширины запрещенной зоны находятся в ближней УФ области (400 – 413 нм). Изменение симметрии оказывает влияние на величину запрещенной зоны, для ромбической структуры $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ $E_g = 3,14$ эВ, а для кубической – $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ $E_g = 3,25$ эВ. Взаимное положение электронных уровней кубической фазы такое, что все отмеченные окислительно-восстановительные реакции, могут протекать при возбуждении электронов $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ из валентной зоны в зону проводимости, тогда как для ромбической фазы реакция образования суперкислородных радикалов запрещена (рисунк 2).

Конверсия полного процесса адсорбции и фотоокисления МС и МО с использованием нанопорошка $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ под воздействием УФ излучения в течение 10 часов составила около 85% и 30% для МС и МО, соответственно, где вклад фотоокисления составляет 40% и 15% для МС и МО, соответственно. Кажущаяся константа скорости реакции разложения составила для МС $\sim 0,0018(1) \text{ мин}^{-1}$ и МО $\sim 0,00043(4) \text{ мин}^{-1}$. Исследования природы

адсорбции красителя на поверхности катализатора также как в предыдущих случаях показало, что лимитирующей стадией процесса является химическая сорбция.

Изучение механизма фотоокисления с помощью захватчиков радикалов показало, что дырки и гидроксильные радикалы играют основную роль в процессе фотоокисления красителя. По результатам анализа ВЭЖХ-МС продукты разложения красителей являются простыми ароматическими соединениями. Следует подчеркнуть, что образование большого количества радикалов $\text{OH}\cdot$ приводит к гидроксильрованию аминогрупп ожидаемых продуктов разложения. Стабильность фазы и состава $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$ в ходе экспериментов была подтверждена методами рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа.

Разработан метод модификации фотокатализатора $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$ путем замещения части атомов Rb на Cu и Mn с образованием $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$ и $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$, а также создания гетероструктурного фотокатализатора $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$, с целью смещения полосы поглощения катализатора в видимую область и повышения фотокаталитической активности.

На всех стадиях экспериментов был осуществлен контроль фазового и элементного состава методами РФА и РМА. Исследование состава и кристаллической структуры для $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$ и $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ показывает частичное внедрение катионов Cu и Mn в структуру β -пирохлора в позицию атомов Rb.

В случае реакции с Sn такого не происходит. Согласно данным РЭМ на поверхности образца $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$ присутствует примесь SnO_2 , а параметр элементарной ячейки $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}/\text{SnO}_2$ совпадает с исходным $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$. Таким образом, можно сделать вывод, что была получена гетероструктура состава $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}/\text{SnO}_2$.

Исследование электронного строения полученных соединений показывает смещение поглощения в видимую область света, однако фотокаталитическая активность $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$ и $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ значительно снижается при УФ-облучении и почти отсутствует при видимом освещении (рисунок 2).

Фотокаталитическая активность полученного гетероструктурного фотокатализатора в видимом свете $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ сравнима с активностью исходного порошка в УФ. Константа скорости для процесса фотоокисления с использованием модифицированного $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ составила $0,001(1) \text{ мин}^{-1}$, в то время как константа скорости для исходного $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ составила $0,0001(2) \text{ мин}^{-1}$. Чистые

порошки SnO_2 и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ не приводят к значительному разложению МС в видимом свете, поэтому полученный образец $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ представляет собой не механическую смесь двух компонентов, а гетероструктурный фотокатализатор.

Установлено, что активными радикалами в системе $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ являются гидроксильные радикалы и в меньшей степени - суперкислородные радикалы, что аналогично исходному соединению. Разложение МС проходит вплоть до образования простых ароматических соединений с m/z в диапазоне 100 – 200.

Выводы

1. Разработан метод для исследования процесса фоторазложения в водной среде под действием видимого и УФ света с оптимальными характеристиками фотолитиз красителей (не более 5%). Разработан метод подготовки образцов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 и метод синтеза соединений $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$, пригодных для исследования их фотокаталитических свойств. Для всех полученных соединений методом РФА проведено индиферирование рентгенограмм и определены параметры элементарных ячеек.

2. Установлено, что в системе оксидов $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-2\text{MoO}_3$ у соединений « $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ – $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ » со структурой β -пирохлора наблюдается размерно-индуцированный фазовый переход. Субмикронные частицы (~ 1 мкм – 500 нм) имеют кубическую сингонию с пр.гр. $Fd-3m$, а микронные (~ 10 – 20 мкм) – ромбическую с пр.гр. $Pnma$. Фазы с различной симметрией образуются в процессе синтеза, при физическом уменьшении размера частиц соединения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ изменения структуры не происходит.

3. Установлено, что ширина запрещенной зоны полученных соединений находится в УФ области в диапазоне 3,1 - 3,4 эВ. В запрещенной зоне соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 имеются дополнительные полосы поглощения в области видимого света.

4. Исследованы фотокаталитические свойства соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsTeMoO_6 и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ со структурой β -пирохлора. Установлено, что поверхность катализатора обладает значительным избытком атомов щелочного металла (Rb, Cs), которые являются основными центрами адсорбции и окисления катионных красителей. Тогда как атомы Te/W, Te/Mo и Nb/Mo играют важную роль в адсорбции и фотоокислении анионных красителей. В случае соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ на поверхности образуются суперкислородные и гидроксильные радикалы, тогда как для CsTeMoO_6 наблюдается формирование только суперкислородных радикалов. Обнаруженные

продукты разложения красителей подтверждают способность $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsTeMoO_6 и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ разрывать связи $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ и $\text{S}-\text{C}$.

5. Проведена модификация состава УФ-фотокатализатора $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ атомами Cu, Mn и Sn. В соединениях $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$ и $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ происходит частичное замещение Rb в положении А структуры β -пирохлора, что приводит к поглощению света в видимом диапазоне. Однако фотокаталитическая активность образцов значительно уменьшается при УФ-облучении, а также практически отсутствует при видимом свете. Обнаружено, что атомы Sn не замещают атомы Rb в структуре β -пирохлора, а образуется гетероструктурный фотокатализатор $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ с поглощением в видимом диапазоне света за счет узкой запрещенной зоны SnO_2 . Гетероструктурный фотокатализатор $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ проявляет фотокаталитическую активность при облучении видимым светом, сопоставимую с активностью $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ в УФ и выше, чем у исходных порошков SnO_2 и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$. Установлено, что гетероструктурный фотокатализатор $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ приводит к фоторазложению преимущественно за счет гидроксильных радикалов. Полученные продукты разложения МС представлены различными простыми ароматическими соединениями с m/z в диапазоне 100 – 200.

Список опубликованных работ автора

Статьи в журналах и сборниках:

1 Fukina D.G., Suleimanov E.V., Boryakov A.V., Zubkov S.Yu., **Koryagin A.V.**, Volkova N.S., Gorshkov A.P. Structure analysis and electronic properties of $\text{ATe}^{4+}_{0.5}\text{Te}^{6+}_{1.5-x}\text{M}^{6+}_x\text{O}_6$ ($\text{A}=\text{Rb}$, Cs , $\text{M}^{6+}=\text{Mo}$, W) solid solutions with β -pyrochlore structure // Journal of Solid State Chemistry. № 293. 2020. P. 1217874.

2 Fukina D.G., **Koryagin A.V.**, Koroleva A.V., Zhizhin E.V., Suleimanov E.V., Kirillova N.I. Photocatalytic properties of β -pyrochlore $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ under visible-light irradiation // Journal of Solid State Chemistry. V. 300. 2021. P. 122235.

3 Fukina D.G., **Koryagin A.V.**, Zhizhin A.V., Koroleva A.V., Suleimanov E.V., Volkova N.S., Kirillova N.I. The role of surface and electronic structure features of the CsTeMoO_6 β -pyrochlore compound during the photooxidation dyes process // Journal of Solid State Chemistry. V. 308. 2022. P. 122939.

4 Fukina D.G., **Koryagin A.V.**, Volkova N.S., Suleimanov E.V., Kuzymichev V.V., Mitin A.V. Features of the electronic structure and photocatalytic properties under visible light irradiation for $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ with β -pyrochlore structure // Solid State Sciences. V. 126. 2022. P. 106858.

5 Fukina D.G., **Koryagin A.V.**, Titaev D.N., Suleimanov E.V., Kirillova N.I., Boryakov A.V., Mitin A.V. The Photocatalytic Oxidation Ability of $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ with Classic β -Pyrochlore Structure // European Journal of Inorganic Chemistry. 2022. P. E202200371

6 Fukina D.G., **Koryagin A.V.**, Boryakov A.V., Suleimanov E.V., Titaev D.N. The size induced phase transition in the $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x = 1.31-1.663$) solid solution with β -pyrochlore structure // European Journal of Inorganic Chemistry. 2023. P. E202300539.

7 **Koryagin A.V.**, Fukina D.G., Shotina V.A., Titaev D.N., Shilova E.V., Suleimanov E.V. The electronic structure modification and photocatalytic ability improvement of $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ β -pyrochlore compound // Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. V. 297. 2023. P. 116732.

Тезисы конференций

1 **Корягин А.В.**, Фукина Д.Г., Сулейманов Е.В., Королева А.В., Жижин Е.В. Исследование фотокаталитических свойств $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ // РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов докладов (20-25 сентября 2021 г., Казань, Россия). Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2021. С. 937. 2021. С. 339-340.

2 Шишкин А.Ю., Смирнов В.Ф., Смирнова О.Н., Фукина Д.Г., **Корягин А.В.**, Сулейманов Е.В., Зеленова Е.О. АНТИМИКРОБНЫЙ ЭФФЕКТ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ // 3-й Российский микробиологический конгресс. Издательство Псковского Государственного Университета. 2021. С. 286.

3 Shishkin A.Yu., Smirnov V.F., Smirnova O.N., Anikina N.A., **Koryagin A.V.**, Fukina D.G., Suleimanov E.V. The antifungal activity of complex metal oxide $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ under visible light // INTERPHOTONICS2022. Laser Technologies Research and Application Center Kocaeli, Turkey. 2022.

4 Шилова Е.В., Фукина Д.Г., **Корягин А.В.**, Кузьмичев В.В., Сулейманов Е.В. РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОСТРУКТУРНОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ // International Scientific and Technical Conference of Young Scientists Innovation Materials and Technologies, IMT-2023. Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых

ученых, г. Минск, 21–23 марта 2023 г. – Минск : БГТУ, 2023. – 405 с. ISBN 978-985-897-089-5. 2023. С. 86.

5 Шишкин А.Ю., Ковылин Р.С., Смирнов В.Ф., Фукина Д.Г., **Корягин А.В.**, Чесноков С.А. АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА TEGDMA И МИКРОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ // Материалы XIX международной научно-практической конференции Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения. Нальчик: Издательство "Принт Центр", 2023. - 504 с. ISBN 987-5-907725-13-3. 2023. С. 462.

6 Широков Я.Л., Аникина Н.А., Смирнов В.Ф., **Корягин А.В.** ВЛИЯНИЕ СУБМИКРОНЫХ ЧАСТИЦ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В КУЛЬТУРАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ ГРИБА ASPERGILLUS NIGER // Современная микология в России. Т. 10. Материалы международного микологического форума. М.: Национальная академия микологии, 2024. – 350с.. 2024. С. 39-41.

7 Деревянкина Т.А., Шишкин А.Ю., Шишкина К.А., Смирнов В.Ф., **Корягин А.В.** ВЛИЯНИЕ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА СОДЕРЖАНИЕ МЕЛАНИНОВ В МИЦЕЛИИ ГРИБОВ-ДЕСТРУКТОРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ Деревянкина Т.А., Шишкин А.Ю., Шишкина К.А., Смирнов В.Ф., Корягин А.В // Современная микология в России.. Т. 10. Материалы международного микологического форума. М.: Национальная академия микологии, 2024. – 350с.. 2024. С. 18-19.

8 Шишкина К.А., Шишкин А.Ю., Смирнов В.Ф., **Корягин А.В.** ВЛИЯНИЕ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВНОСТЬ ЭНДОФЕНОЛОКСИДАЗЫ ГРИБОВ-ДЕСТРУКТОРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ // Биосистемы: организация, поведение, управление: Тезисы докладов 77-й Международной школы-конференции молодых ученых (Н. Новгород, 15–19 апреля 2024 г.). Н. Новгород, Университет Лобачевского. 2024. 425 с.. 2024. С. 413.