

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.
Лобачевского»
(ННГУ)



На правах рукописи

Корягин Андрей Владимирович

Синтез и фотокаталитические свойства соединений со структурой β -
пирохлора

Специальность 1.4.1 - Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

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

Нижний Новгород – 2025

Оглавление

Введение.....	5
1.Обзор литературы.....	12
1.1. Физические основы фотокаталитического процесса.....	12
1.2. Основные классы фотокатализаторов.....	13
1.2.1. Бинарные системы	13
1.2.2. Сложнооксидные системы	16
1.3.1. Кристаллическая структура β -пирохлора.....	18
1.3.2. Bi-содержащие фотокатализаторы структурного типа β -пирохлора	19
1.3.3. Sn-содержащие фотокатализаторы структурного типа β -пирохлора.....	26
1.3.4. Ag-содержащие фотокатализаторы структурного типа β -пирохлора	29
1.3.5. Остальные фотокатализаторы структурного типа β -пирохлора	31
2.Экспериментальная часть.....	36
2.1. Используемые реактивы и материалы	36
2.2. Синтез фотокатализаторов	36
2.2.1. Твердофазный синтез $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$	36
2.2.2. Твердофазный синтез CsTeMoO_6	36
2.2.3. Твердофазный синтез $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$	36
2.2.4. Гидротермальный синтез соединений составов $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$, $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$	37
2.2.5. Гидротермальный синтез оксида олова SnO_2	38
2.2.6. Подготовка образцов для фотокаталитического эксперимента.	39
2.3. Методы исследования.....	39
2.3.1. Рентгенофазовый анализ	39
2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ	39
2.3.3. Измерение удельной площади поверхности	40
2.3.4. Определение размера частиц	40
2.3.5. Исследование спектров отражения	40
2.3.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	41
2.3.7. Определение концентрации красителя методом спектрофотометрии	41

2.3.8. Методика измерения фотокаталитической активности	41
2.3.9. Исследование фотолюминесценции.....	42
2.3.10. Определение продуктов окисления методом ВЭЖХ-МС.....	42
3. Результаты и обсуждение	43
3.1. Подготовка к исследованию фотокаталитической активности сложных оксидов	43
3.1.1. Разработка ячейки для исследования фотокаталитической активности в видимом и УФ свете.....	43
3.1.2. Выбор соединений для фотокаталитических исследований	49
3.1.3. Выводы к разделу 3.1	50
3.2. Исследование фотокаталитических свойств β -пирохлора состава $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$	52
3.2.1. Синтез и исследование электронного строения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$	52
3.2.2. Исследование фотокаталитического разложения красителей.....	58
3.2.3. Исследование механизма фотокаталитического разложения метиленового синего.....	68
3.2.4. Выводы к разделу 3.2.....	83
3.3. Исследование фотокаталитических свойств β -пирохлора состава CsTeMoO_6	85
3.3.1. Синтез и исследование электронного строения соединения CsTeMoO_6	85
3.3.2. Исследование фотокаталитического разложения красителей.....	90
3.3.3. Исследование механизма фотокаталитического разложения красителей	97
3.3.4. Выводы к разделу 3.3	118
3.4. Исследование фотокаталитических свойств β -пирохлора состава $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$	120
3.4.1. Синтез и исследование электронного строения $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$	120
3.4.2. Исследование фотокаталитического разложения красителей с использованием соединения $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$	131
3.4.3. Механизм процесса фоторазложения красителей с использованием соединения $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$	138

3.4.4. Изменение области поглощения β -пирохлора $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ путем модификации состава.....	146
3.4.5. Исследование фотокаталитической активности образцов $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$	155
3.4.6. Выводы к разделу 3.4.....	162
Заключение	165
Список цитируемой литературы.....	167

Введение

Актуальность. С каждым годом происходит увеличение производственных мощностей и объемов потребления во всем мире. Несмотря на использование высокотехнологичного оборудования, создание любого нового производства приводит к выбросу токсичных веществ в окружающую среду. Это неизбежно приводит к загрязнению окружающей среды и водных ресурсов. Учитывая это, актуальной задачей является создание эффективных и экологически чистых систем очистки окружающей среды. Эта задача требует поиска новых и постоянного совершенствования существующих технологий.

За последние три десятилетия из-за существующих энергетических и экологических проблем уделялось значительное внимание фотокаталитическим свойствам катализаторов на основе полупроводников для получения чистого водородного топлива и разложения органических загрязнителей.

Доступ к чистой воде, свободной от токсичных веществ, канцерогенов и вредных микробов, станет в будущем решающим аспектом качественной жизни человека. Около 1,2 миллиарда человек по-прежнему не имеют доступа к безопасной питьевой воде, а болезни, передаваемые через загрязненную воду, увеличивают смертность. Исходя из этого, обеззараживание сточных вод имеет важное значение для пополнения ограниченных ресурсов пресной воды. Наиболее распространенными химическими способами обеззараживания воды являются хлорирование, озонирование и использование хлораминов. Однако эти агенты могут вступать в реакции с другими веществами в воде, что приводит к образованию побочных продуктов, что, в конечном счете, оказывает токсикологическое воздействие на живые организмы. Кроме того, применение этих методов ограничивается дорогостоящим оборудованием, сложностью процесса и высоким уровнем устойчивости микробов к этим агентам. Также стоит отметить, что химические средства дезинфекции потенциально могут способствовать повторному росту устойчивых микробов после дезинфекции. Альтернативный метод очистки воды, заключающийся в облучении ультрафиолетовым (УФ) излучением приводит к высокому потреблению энергии

и повторному росту бактерий после проведения процесса. Другие материалы и методы, применяемые в настоящее время для очистки воды, включая активированный уголь и активный ил, не могут эффективно справляться с биологическими загрязнителями. Поэтому актуальной задачей является разработка методов очистки воды, не приводящих к дополнительным рискам в окружающей среде.

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, что приводит к последующей генерации пары электрон – дырка и последующему образованию свободных радикалов.

Некоторые микроорганизмы по своей природе могут быть инактивированы солнечным светом, существует много сообщений о солнечной дезинфекции. Однако такие методы очистки неэффективны при промышленном применении, поскольку ультрафиолетовое излучение составляет всего 4–5% от общего солнечного спектра. 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 (TiO₂), 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 сообщается о фотокаталитической эффективности некоторых наноматериалов, основой которых являются наностержни и нанокубы. Кроме того, некоторыми научными группами были исследованы наноматериалы на основе магнетита (Fe₃O₄), оксида графена (GO), ZnO, нитрида углерода (g-

C_3N_4) и TiO_2 для их потенциального применения в области фотокатализа. Подобные наноматериалы и их модификации также обладают значительным потенциалом для микробиологического обеззараживания воды [1].

Также в качестве фотокатализаторов стали привлекать внимание сложные оксиды. Среди таких сложных оксидов выделяют несколько классов соединений на основе устойчивых структурных типов минералов, таких как перовскит, флюорит, пироклор, корунд, и др. Кристаллическая решетка таких соединений построена из полиэдрического металл-кислородного каркаса, внутри которого располагаются низкозарядные катионы. Таким образом, изменяя элементный состав с сохранением общей кристаллической структуры, можно управлять различными свойствами соединений.

Большинство работ, посвященных соединениям перечисленных структурных типов, описывают соединения с структурой перовскита. Однако систематической информации о ряде родственных структур – β -пироклоров AM_2O_6 , которые формируются при потере α -пироклора половины катионов А и части анионов, гораздо меньше [2]. Несмотря на это β -пироклоры могут проявлять различные физические свойства: магнитно-спиновые, фотокаталитические [3, 4], сегнетоэлектрические, каталитические, оптические, ионную и электронную проводимость, а также могут быть использованы для иммобилизации актиноидов [5, 6], что делает их перспективными материалами для применения в качестве катализаторов, конденсаторов, полупроводников и др. [7-9].

Цель работы. Синтез и комплексное исследование фотокаталитического процесса разложения красителей с участием неорганических соединений со структурой β -пироклора с использованием составов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsTeMoO_6 и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$. Для реализации этой цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Разработать метод синтеза и подготовки образцов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsTeMoO_6 и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ 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 $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ с целью смещения рабочей области в видимый диапазон света и повышения фотокаталитической активности.

Научная новизна. Разработаны методы синтеза соединений $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ со структурой β -пирохлора и гетероструктурного фотокатализатора с составом $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$. Разработан метод подготовки порошков $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 для исследования их фотокаталитической активности и измерена фотокаталитическая активность соединений составов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsTeMoO_6 и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ со структурой β -пирохлора и гетероструктурного фотокатализатора с составом $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$. Установлена кристаллическая структура соединения $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$. 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 $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsTeMoO_6 и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$. Получен гетероструктурный фотокатализатор с высокой эффективностью работы в видимом диапазоне света $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$. 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 постановке задач, 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 $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$, $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ со структурой β -пирохлора и гетероструктурного фотокатализатора $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ и методы подготовки субмикронных порошков соединений составов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 , 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 (131 источник). 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.

1. Обзор литературы

1.1. Физические основы фотокаталитического процесса

Фотокатализ представляет собой процесс, при котором световая энергия используется для ускорения химических реакций с помощью катализатора, который остается неизменным в ходе реакции. Этот метод нашел широкое применение в очистке воды и воздуха, а также в синтезе химических веществ, включая производство водорода [1, 10]. Основное преимущество фотокатализа заключается в возможности эффективно использовать солнечную энергию, что делает его экологически чистым и экономически выгодным в решении проблемы загрязнения окружающей среды [11].

Механизм фотокатализа начинается с поглощения света полупроводниковым катализатором. Свет с достаточной энергией вызывает возбуждение электронов, которые переходят из валентной зоны в зону проводимости, оставляя в валентной зоне дырки [12, 13]. Эти электронно-дырочные пары играют ключевую роль в инициировании окислительно-восстановительных реакций. Эффективность этих реакций определяется способностью электронов и дырок мигрировать к поверхности катализатора и участвовать в химических процессах до их рекомбинации [14].

Эффективность фотокаталитических процессов зависит от множества факторов, включая спектральную чувствительность катализатора, его поверхностные свойства и реакционную среду. Так, солнечный свет преимущественно представлен излучением с энергией, соответствующей видимому диапазону (< 3 эВ) и небольшой частью УФ (> 3 эВ). Поэтому фотокатализаторы, способные к поглощению видимого света, являются более выгодными экономически. Однако катализаторы с широким спектром поглощения света и высокой квантовой эффективностью, демонстрируют наилучшие результаты, но в тоже время, это требует использования дополнительного источника УФ-освещения. Кроме того, важную роль играют такие характеристики катализатора как размер частиц, пористость и

кристаллическая структура [11]. Примерами эффективных фотокатализаторов являются диоксид титана (TiO_2), сульфид кадмия (CdS) и оксид цинка (ZnO) [12].

Фотокатализ стимулирует различные химические реакции, включая деградацию органических загрязнителей, дезинфекцию воды и воздуха, а также разложение неорганических веществ, таких как оксиды азота, серосодержащие соединения [15-18]. Активированные электроны и дырки участвуют в создании суперкислородных анионов ($\bullet\text{O}_2^-$) и гидроксильных радикалов ($\bullet\text{OH}$), которые обладают высокой реакционной способностью и способны разрушать широкий спектр органических соединений [12, 19].

Фотокатализ широко используется в разнообразных технологических приложениях. В солнечных батареях он повышает эффективность преобразования солнечной энергии в электричество, а в системах искусственного фотосинтеза используется для производства водорода и углеводородов из воды и углекислого газа [20-22].

Дальнейшие исследования в этой области направлены на разработку новых материалов с улучшенными характеристиками и расширение спектра применений фотокаталитических процессов [10-13].

1.2. Основные классы фотокатализаторов

1.2.1. Бинарные системы

Среди различных полупроводниковых оксидов был широко изучен TiO_2 благодаря его свойствам, таким как хорошая фотокаталитическая активность при разложении органических загрязнителей и сильная окисляющая способность, нетоксичность, высокая химико-биологическая стабильность и низкая стоимость. Однако из-за его большой энергии запрещенной зоны (3,2 эВ для анатаза) его использование в видимом свете ограничено. Способы уменьшения энергии запрещенной зоны включают модификацию зонной структуры TiO_2 путем его допирования ионами металлов, такими как Sn^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} и Cu^{2+} , или неметаллами, такими как N, P и F, осаждение благородных металлов на поверхность фотокатализатора и соединение с другими полупроводниками. Благодаря этим методам модификации получилось добиться улучшения

фотоактивности TiO_2 , но дефектные уровни примесей, образующихся в результате модификаций, являются центрами рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок, что приводит к снижению фотокаталитической эффективности.

Таким образом, крайне актуальной задачей является разработка активных в видимом свете фотокатализаторов с более высокой эффективностью фоторазложения и способностью расщеплять воду на H_2 и O_2 .

Перед тем как выделить основные классы полупроводников, обладающих фотокаталитическими свойствами, следует обратиться к историческим этапам исследований фотокаталитических процессов.

В 1969 году Мюллер [23] сообщил, что ZnO может разлагать изопропанол под воздействием ультрафиолетового излучения. Это открытие продемонстрировало потенциал фотокаталитического разложения органических веществ в воде. В 1972 году произошло знаковое событие: Фудзисима и Хонда [24] обнаружили выделение водорода из воды с помощью электрода TiO_2 при облучении его ультрафиолетовым светом. Метод преобразования солнечной энергии в химическую энергию был чрезвычайно привлекательным. Это привело к тому, что многие ученые посвятили свои усилия исследованиям в области фотокатализа. С тех пор исследователи провели углубленные исследования TiO_2 и других фотокатализаторов, сосредоточив внимание на понимании основных принципов фотокатализа, повышении фотокаталитической эффективности и расширении спектра фотокаталитических систем и приложений.

Эти открытия в последующем привели к систематическим исследованиям ряда оксидов металлов, сульфидов и сложных оксидов металлов, таких как ZnO , NiO , WO_3 , CdS , ZnS и SrTiO_3 . Таким образом, большое количество фотокатализаторов могут использоваться для очистки от различных загрязнителей, таких как пестициды, красители, токсичные неорганические соли, и тяжелые металлы.

В период 1994–2000 годов в связи с расширением знаний о зонной структуре полупроводников и передовым методам определения характеристик

постепенно становились понятными для понимания фотокаталитические явления и механизмы. В этот период, было установлено, что активными веществами для фотокаталитического разложения загрязняющих веществ были в основном гидроксильные радикалы и суперкислородные радикалы. Также в этот период произошло смещение акцентов с исследования TiO_2 на исследование модифицированного TiO_2 и создание композиций из нескольких полупроводниковых материалов. Авторы работы [25] создали композиции ZnS-TiO_2 , CdS-TiO_2 и ZnO-TiO_2 и установили, что фотокаталитическая активность модифицированных соединений была выше, чем у исходного TiO_2 . Также был получен композит $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, который улучшил эффективность разложения азокрасителей за счет улучшения разделения зарядов. Авторами [26] сообщалось, что фотокатализатор Ag-TiO_2 обладает большей эффективностью разложения яблочной кислоты по сравнению с исходным TiO_2 , поскольку добавление металлического серебра приводит к увеличению эффективности разделения зарядов. Для удаления загрязняющих веществ в воде в дополнение к модифицированному TiO_2 были также исследованы другие фотокатализаторы, такие как ZnO , CdS , ZrO_2 , ZrTiO_4 , CdS/ZnO , Ag/ZnO , CdS-AgI , AgI/AgS , Fe/ZrO_2 , $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ и т.д.

С 2000 года большое внимание исследователей привлекло использование нанотехнологий применительно к разработке новых фотокаталитических материалов. Это ознаменовало новую эру в исследованиях фотокатализаторов. Наноразмерные фотокатализаторы обладают рядом преимуществ, таких как большая скорость переноса заряда, увеличенная удельная площадь поверхности и большее количество открытых активных центров, что привело к увеличению их фотокаталитической активности.

С развитием полупроводниковых технологий исследователи также изучали полупроводниковые композиции, которые можно разделить на две категории: p-n и не-p-n гетеропереходные системы. В системах с p-n гетеропереходом полупроводник p-типа контактирует с полупроводником n-типа, и на границах раздела p-n перехода образуется область пространственного заряда.

Кроме того, в этот период были чрезвычайно активными исследования по модификации TiO_2 . Были разработаны различные методы модификации, которые внесли вклад в изучение фундаментальных основ фотокаталитических процессов.

Для создания фотокатализатора, чувствительного к видимому свету, необходимо чтобы значение ширины запрещенной зоны соответствовало длине волны в видимой области спектра. Это возможно достичь путем варьирования состава и, как следствие, корректирования зонной структуры. Для решения этой задачи был предложен способ формирования твердых растворов. В этом методе положение и ширина запрещенной зоны могут быть настроены путем изменения состава.

В этот период также получили распространение «фотокатализаторы с одним участком» благодаря их высокой эффективности и селективности. Как правило, одноузловые фотокатализаторы рассматриваются как изолированные многогранные полупроводниковые оксиды металлов (например, Cr, Ti, Mo, W), которые равномерно диспергированы в носителе. Их фотокаталитическую активность можно объяснить процессом переноса заряда лигандов в изолированных полупроводниковых оксидах металлов. Одноузловые фотокатализаторы могут возбуждаться при излучении с низкой интенсивностью, и атомы кислорода в лиганде ($\bullet\text{O}_2^-$) переносят электрон на центральный металл (M^{n+}), образуя триплет переноса заряда-возбуждения ($[\text{M}^{(n-1)+}-\text{O}-]^*$). Пары $\text{M}^{(n-1)+}$ и $\text{O}-$ можно считать электронно-дырочными парами, и они локализованы относительно близко друг к другу по сравнению с объемными фотокатализаторами [15].

С другой стороны, многие исследователи переключили свое внимание на использование в качестве фотокатализаторов соединений, отличных от TiO_2 . Однако до сих пор было определено лишь ограниченное количество классов соединений, которые проявляют фотокаталитические свойства.

1.2.2. Сложнооксидные системы

Сложные оксиды металлов как класс неорганических соединений представляют большой интерес для исследования, так как они проявляют

различные практически-важные свойства: сегнетоэлектрические, каталитические, оптические, ионную и электронную проводимость, что делает их перспективными материалами для применения в качестве катализаторов, конденсаторов, полупроводников и др. [4, 7, 27-32]. Среди них наиболее изученными являются вещества со структурой перовскита.

Вместе с тем, не меньший научный интерес представляет структурный тип минерала пироклора $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$. Активное исследование таких соединений началось примерно в 1970-х годах, и к настоящему моменту подробно исследованы особенности структуры и физические α -пироклора с общими формулами $\text{A}_2^{3+}\text{M}_2^{4+}\text{O}_7$, $\text{A}_2^{2+}\text{M}_2^{5+}\text{O}_7$ и $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_6$ [33-36]. Однако систематической информации о ряде родственных структур – β -пироклоров AM_2O_6 , которые формируются при потере α -пироклором половины катионов А и части анионов, гораздо меньше, и она носит разрозненный характер [33].

В связи с тем, что максимум интенсивности излучения солнечного спектра проходит примерно в диапазоне 2,0 – 2,2 эВ, соответственно целесообразно использовать фотокаталитические материалы с такой шириной запрещенной зоны. В рамках данной задачи фазы со структурой β -пироклора представляют практический интерес, так как обладают устойчивой структурой и позволяют варьировать состав в широких пределах, а, следовательно, контролировать физические свойства, такие как ширину запрещенной зоны.

Ранее уже была исследована фотокаталитическая активность некоторых пироклороподобных соединений в видимом диапазоне света и показана их эффективность в отношении конверсии CO_2 , очистки и разложения воды. Почти все исследования были проведены при ультрафиолетовом облучении [4, 29, 37, 38]. Это объясняется довольно широкой запрещенной зоной многих соединений со структурой пироклора, и это ожидаемо, поскольку большинство этих порошков имеют белый цвет [39-46]. Однако такие соединения, как $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$), $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, KTaTeO_6 и т.д., уже зарекомендовали себя как перспективные фотокатализаторы для разложения органических веществ в видимом свете [39-43]. Также существуют и некоторые

другие окрашенные составы (в тройных системах $0,5A_2O-0,5V_2O_5-TeO_2$, $0,5A_2O-MoO_3-TeO_2$, $0,5A_2O-WO_3-TeO_2$, $0,5A_2O-TeO_3-TeO_2$, $A = K, Rb, Cs$) [47-50]. Появление окраски соединений может быть объяснено двумя возможными причинами: узкой запрещенной зоной или наличием дефектного уровня в запрещенной зоне. Сложная структура запрещенной зоны характерна для некоторых оксидов β -пирохлора. Например, для $KNbWO_6$ было обнаружено наличие дополнительной полосы поглощения – фотокатализатора для преобразования CO_2 [51]. Независимо от причины окраски фотокатализатора, они могут поглощать видимый свет, что является предпочтительным для фотокаталитических материалов.

1.3. Фотокатализаторы структурного типа β -пирохлора

1.3.1. Кристаллическая структура β -пирохлора

Структура α -пирохлора описывается кубической сингонией (пр.гр. $Fd-3m$) с общей стехиометрией $A_2B_2X_7$, где обычно A представляет собой большой катион с низкой валентностью, а B представляет собой небольшой высокочарядный катион, способный к октаэдрической координации. Позиция X чаще всего занята O^{2-} , хотя также есть сведения о других анионах (например, S^{2-} , F^- и N^{3-}). Поэтому общую формулу часто записывают как $A_2B_2X_6X'$, которая лучше описывает структуру и может быть представлена как две слабо взаимодействующие взаимопроникающие подрешетки: A_2X' и B_2X_6 , построенный из октаэдров BX_6 с общим углом (рисунок 1 (а), (б)).

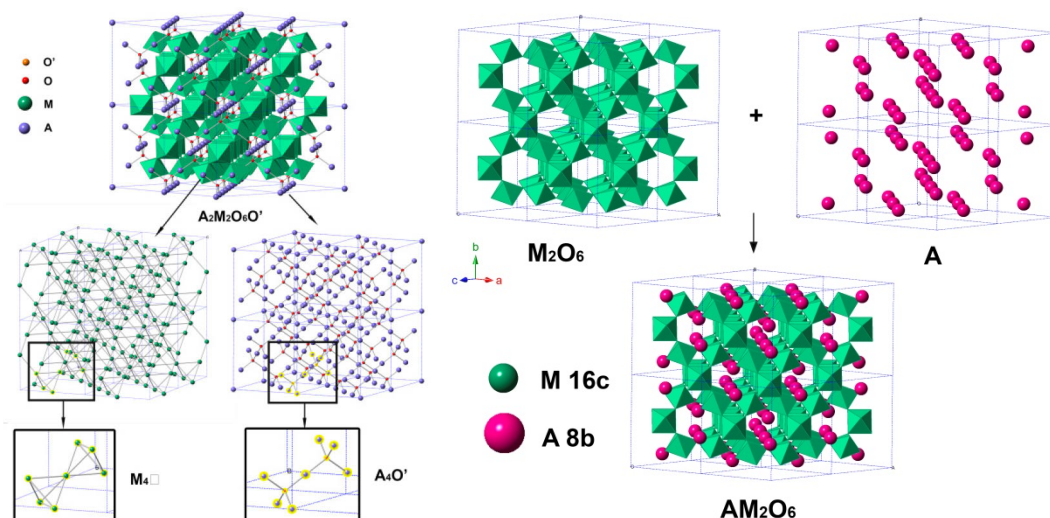


Рисунок 1. Кристаллическая структура α - (а) и β - (б) пироклора.

Когда идеальная структура α -пироклора теряет слабосвязанные ионы X' , то образуется ряд дефектных структур $A_{2-x}B_2X_6X'_{1-y}$, последний член которого называется β -пироклором, с общей формулой AB_2X_6 . β -пироклор, структура которого показана на рисунке 1 (б), состоит из того же трехмерного октаэдрического каркаса B_2X_6 , что и α -пироклор, но с потерей половины катионов A и всех анионов X' . Таким образом, на формульную единицу приходится всего один катион A , поэтому эта позиция часто может содержать более крупные катионы, чем обычно наблюдается в фазах α -пироклора.

В случае $A^+M_2O_6$, для сохранения электронейтральности кристаллической ячейки позицию M занимают разновалентные атомы, например, со степенями окисления $5+$ и $6+$ в соотношении 1 к 1: $Nb^{5+}/Ta^{5+}/Sb^{5+}$ и $W^{6+}/Mo^{6+}/Te^{6+}$. Если их ионные радиусы и электроотрицательность близки, то β -пироклор AM_2O_6 сохраняет кубическую centrosymmetrichную структуру с пр.гр. $Fd-3m$ – идеальная структура β -пироклора. Помимо сочетания атомов в позиции M , устойчивость структурного типа β -пироклора определяется атомами в позиции A . Так в ряду щелочных элементов с уменьшением радиуса катиона падает способность образовывать структуру β -пироклора. В некоторых случаях для атомов Na или Li β -пироклор может быть получен только при помощи реакций ионного обмена.

1.3.2. Bi -содержащие фотокатализаторы структурного типа β -пироклора

В настоящее время успешно синтезирован ряд висмут содержащих оксидов со структурой пироклора, которые рассматриваются в качестве перспективных кандидатов для применения в качестве фотокаталитических материалов, поскольку они проявляют отличную чувствительность к видимому свету благодаря соответствующей запрещенной зоне. Среди них много соединений на основе Bi^{3+} таких как $BiVO_4$, Bi_2WO_6 , $BiOX$ ($X = Cl, Br, I$), $Bi_2Sn_2O_7$, $Bi_2O_2CO_3$, $Bi_2Ti_2O_7$, $Pb_2Nb_2O_7$, Fe_2BiSbO_7 и $Bi_2Zr_2O_7$. Эти соединения привлекают значительное внимание, поскольку они могут эффективно разлагать различные

органические соединения благодаря своей особой кристаллической и электронной структуре. Кроме того, некоторые Bi^{5+} -содержащие оксиды, такие как NaBiO_3 , KBiO_3 и MgBi_2O_6 обладают выдающимися фотокаталитическими характеристиками. Предположительно, что гибридизация состояний $\text{Bi}-5d$ и $\text{O}-2p$ в них будет играть существенную роль в определении их каталитической активности. Совсем недавно Ван и соавторы [52] обнаружили, что тетраоксид дивисмута (Bi_2O_4), содержащий висмут в степенях окисления Bi^{3+} и Bi^{5+} , проявляет высокую фотокаталитическую активность в отношении разложения органических загрязнителей при облучении видимым светом.

Среди оксидов на основе висмута $(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_5)_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ не только обладает особой кристаллической структурой пирохлора с пр. гр. $Fd-3m$, аналогичной структуре $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, но также содержит висмут в разных степенях окисления Bi^{3+} и Bi^{5+} . В $(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_5)_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ участки 16с (представление Вайкоффа) заняты ионами Bi^{3+} и Bi^{5+} , а Sr^{2+} и другая часть ионов Bi^{3+} вместе с небольшим количеством вакансий в основном занимают участки 16d. Учитывая структурное сходство с $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и сосуществование смешанных валентных состояний Bi^{3+} и Bi^{5+} , подобных таковому в Bi_2O_4 , $(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_5)_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ может быть использован в качестве потенциального фотокатализатора. Более того, из-за существования небольшого числа вакансий ожидается, что $(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_5)_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ будет обладать особыми свойствами переноса заряда, отличными от $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ структурного типа α -пирохлора.

Таким образом, пирохлор состава $(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_5)_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ с небольшим количеством вакансий и содержащий смешанные валентные состояния Bi (Bi^{3+} и Bi^{5+}) представляет собой полупроводник n-типа с запрещенной зоной 1,25 эВ. Полученный $(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_5)_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ проявляет высокую фотокаталитическую активность и стабильность при разложении различных органических красителей, включая растворы метилового оранжевого (МО), метиленового синего (МС) и родамина желтого (РЖ) при облучении видимым светом. Рассчитанная электронная плотность состояний указывает на то, что атомы Bi и O , близкие к позиции Sr , будут обладать более высокой активностью благодаря гибридизации

состояний Bi 5d, 6s и O 2p вблизи уровня Ферми и, вероятно, благоприятны для фотокаталитической активности $(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_5)_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ [53]. Замена катионов А ионами, содержащими одиночную пару электронов, такими как Bi^{3+} или Sn^{2+} должна приводить к более высокой фотокаталитической активности. Введение двухвалентного олова в оксиды переходных металлов является хорошим методом уменьшения значения ширины запрещенной зоны и увеличения фотокаталитической активности в видимом свете оксидов металлов, таких как SnM_2O_6 , $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), $\text{Sn}^{2+}/\text{KTiNbO}_5$, $\text{Sn}^{2+}/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ и $\text{Sn}^{2+}/\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [54].

В литературе сообщается о фотокаталитических материалах на основе Bi, которые в широком смысле включают феррит (BiFeO_3), титанат ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), вольфрамат (BiFeWO_6), ванадат (BiVO_4), ниобат ($\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$), в случае с которыми благодаря структуре пирохлора обеспечивается значение ширины запрещенной зоны, соответствующее видимой области спектра. Также структура пирохлора позволяет варьировать состав, что необходимо для разработки идеального фотокатализатора. Кроме этого, соединения со структурой α -пирохлора с общей химической формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ привлекают внимание как область поиска новых фотокаталитических материалов, поскольку они предлагают возможность варьировать подвижностью электронов/дырок путем выбора различных элементов, вводимых в разные позиции. Таким образом, изменения в позиции А, В и в кислородные позиции, а также изменение параметров структуры, таких как длина связи, угол связи, оказывающих влияние на электронную структуру, что в конечном счете влияет на фотокаталитическую активность.

Был изучен широкий спектр соединений состава Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$) в применении фотокаталитического разложения воды. Примечательно, что соединение $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$, содержащее железо, является перспективным благодаря особенностям электронного строения и фотокаталитическим свойствам. Кристаллография этого соединения довольно интересна по двум причинам. Во-первых, соединение проявляет значительный ближний беспорядок из-за смещения катионов Bi^{3+} и анионов O^- из их идеальных положений, что

происходит из-за стереохимически активной электронной одинокой пары $6s^2$ на Bi^{3+} . Во-вторых, было показано, что они слегка нестехиометричны, с 5%-ным допированием Fe^{3+} для Bi^{3+} в позиции А и аналогичным избытком Fe^{3+} в смешанной позиции ($\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$) В (последнее приводит к образованию вакансий в позициях О'). Проведенные исследования локальной структуры пироксидов Bi-Zn/Fe-Nb-O , показали, что направления смещения ионов позиции А определяются природой катионов позиции А и локальными конфигурациями позиции В. Было отмечено, что смещение центра катионов позиции А происходит, когда позиция А занята небольшими ионами переходных металлов, поскольку полость позиции А велика для них, чтобы поддерживать идеальное центральное положение. Таким образом, понятно, что структурное нарушение в соединениях Bi-Fe-Nb-O может быть вызвано изменением соотношения катионов. Следовательно, это может оказывать влияние на фотокаталитическую эффективность в видимом свете при различном соотношении атомов Bi, Fe и Nb в решетке наночастиц пироксидов Bi-Fe-Nb-O [55].

Оксиды со структурой дефектного пироксидов также используются в качестве фотокатализаторов при очистке сточных вод. Соединения со структурой дефектных пироксидов, содержащих в основе переходные металлы, такие как Ta, Nb, Sb, W и Mo, были изучены в разложении органических красителей и расщепления воды для получения водорода различными научными группами [13].

Пироксид $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ является одним из мультикатионных комплексов, состоящих из более простого типа структуры флюорита (AO_2 и его кратные). Катионные центры А и В могут быть независимо заполнены различными элементами, что обеспечивает высокую степень вариативности состава, например, $\text{A}_2\text{B}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ и $\text{A}_{2-x}\text{A}_x\text{B}_2\text{O}_7$, где А/В является третьим катионом. Ключевым открытием стал подход к настройке химических и физических свойств аморфного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ВТО). С шириной запрещенной зоны 2,82 эВ фотокатализатор $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ демонстрирует поглощение видимого света (сравнимое с аналогичными фотокатализаторами) и фотокаталитическую активность, под действием ультрафиолетового излучения. Хотя $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ активен в видимом свете, его

поглощение и фотоактивность имеют значительный потенциал для дальнейшего улучшения. Важное значение имеет возможность включения редкоземельных элементов в структуру пироклора, что теоретически должно улучшать оптические и фотокаталитические свойства $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. В частности, рассматривается подход синтеза $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, при котором Fe входит в структуру пироклора, при этом сохраняя ее. Систематически изучались оптические, поверхностные, структурные и фотокаталитические свойства Fe-ВТО, а также влияние концентрации Fe в Fe-ВТО. Показано, что включение Fe в ВТО улучшает поглощение видимого света и, в определенных концентрациях, повышает последующую фотокаталитическую активность ВТО, что продемонстрировано с помощью фотокаталитического разложения воды для фотокаталитического получения водорода [56].

Также успешно синтезирован новый состав $\text{Bi}_{1.56}\text{Sb}_{1.48}\text{Co}_{0.96}\text{O}_7$ относящийся к структурному типу пироклора. Средний размер частиц и ширина запрещенной зоны для BSCO составили $D = 76,29$ нм и $E_g = 1,50$ эВ соответственно. При оптимальных условиях для обесцвечивания красителя РЖ (20 мг/л) разложение доходит до 90,16% с помощью системы фотокатализатора BSCO/ H_2O_2 в течение 60 мин после облучения под SL-светом [57].

$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ принадлежит к семейству соединений $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ со структурой α -пироклора, где А обозначает трехвалентный ион, а В представляет собой четырехвалентный ион. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ имеет гранецентрированную кубическую структуру, которая состоит из октаэдрических звеньев $\text{Ti}-\text{O}$ и тетраэдрических звеньев $\text{Bi}-\text{O}$. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ представляет собой материал с относительно высокой диэлектрической проницаемостью, который может быть использован в качестве накопительных конденсаторов в динамической оперативной памяти и в качестве изоляторов для увеличения транскондуктивности металлоксидных полупроводниковых полевых транзисторов. Недавно обнаружена фотокаталитическая активность порошков $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в расщеплении воды и обесцвечивания органических загрязнений соответственно. Однако существуют две практические проблемы, связанные с использованием порошков в фотокаталитических процессах: отделение катализаторов от суспензии после

реакции затруднено и, как следствие, применять суспензии в виде частиц в непрерывных процессах. Таким образом, фотокатализатор, подготовленный в виде пленки, является одним из вариантов для решения этих технических проблем. Для изготовления тонких пленок $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ использовались различные методы обработки, такие как металлоорганическое химическое осаждение из паровой фазы (MOCVD), лазерная обработка и разложение химического раствора (CSD). По сравнению с методами MOCVD и лазерной абляции, CSD особенно полезен для снижения затрат на обработку и контроля состава. Легирование La^{3+} может улучшить фотокаталитическую активность тонких пленок ВТ. Кроме того, замещенные ионы La^{3+} могут действовать как ингибитор роста зерен в тонких пленках BLT и стабилизатор фазы Ауривиллиуса BLT. Большое количество легирования, как правило, благоприятствует образованию BLT фазы Ауривиллиуса. Легирование переходными или редкоземельными ионами является эффективным способом улучшения фотокаталитической активности. Установлено, что тонкие пленки BLT обладают более высокой фотокаталитической активностью, чем чистые тонкие пленки ВТ, а оптимальная концентрация лантана по отношению к фотокаталитической активности составляет 5 ат.%. После облучения в течение 2 ч метиловый оранжевый разлагается на 61% на тонких пленках BLT, отожженных при 550°C в течение 30 мин. Повышенная фотокаталитическая активность тонких пленок BLT по сравнению с чистыми тонкими пленками ВТ объясняется изменением размера зерен и фазового состава. Во-первых, размер кристаллитов уменьшался с увеличением концентрации La^{3+} . Согласно уравнению диффузии $\tau = r^2/n^2D$, где τ = среднее время диффузии, r = размер зерна и D = коэффициент диффузии носителей, среднее время диффузии прямо пропорционально размеру зерна. Уменьшение размера кристалла означает уменьшение расстояния миграции фотоиндуцированных электронов и дырок для достижения реактивных центров на поверхности, что приводит к более короткому времени диффузии. Таким образом, рекомбинация электрон-дырка (e^-/h^+) может быть ограничена. В противном случае меньший размер частиц означает более высокую удельную площадь поверхности

и большее количество активных центров на поверхности. Более низкий коэффициент рекомбинации электрон-дырка (e^-/h^+) и более активные центры свидетельствуют о более высокой фотокаталитической активности. Во-вторых, наличие смешанных фаз пирохлора и титаната висмута может быть выгодно для достижения более высокой фотокаталитической активности. Как было проанализировано выше, чрезмерное легирование La может повлиять на кристаллическую структуру и снизить кристалличность. Низкая кристалличность является фактором снижения фотокаталитической активности, когда концентрация лантана превышает оптимальное значение 5 ат.% [58].

В опубликованной литературе уже описана фотоактивность материалов на основе висмута индуцируемая видимым светом, таких как титанат висмута, молибдат висмута, борат висмута, ванадат висмута, ниобат висмута, селенид висмута, силикат висмута, оксид висмута, вольфрамат висмута, феррит висмута и оксигалогениды висмута. Наноккомпозитные фотокатализаторы на основе висмута обладают расположением $6i$, $6p$ и O , $2p$ орбиталей, что делает их активными в видимом свете. Среди различных наноккомпозитов, титанаты висмута представляют собой особую группу слоистых материалов, предлагающих вариант легкого разложения нескольких органических загрязнителей. В широком смысле их можно классифицировать как силленит, пирохлор и перовскит. В структуре титаната висмута октаэдры $[TiO_6]$ и тетраэдры $[TiO_4]$ также представляют интерес с точки зрения его фотокаталитической активности. Даже молярное соотношение Bi/Ti имеет важное значение при определении свойств и фотокаталитической активности. Титанаты висмута имеют своеобразное расположение гибридных орбиталей, которые управляют их запрещенной зоной и влияют на их поведение, благодаря чему они обладают способностью отделять электроны от генерируемых электронно-дырочных пар. Это делает их пригодными для соединения с другими полупроводниками. Эффект электронно-дырочной рекомбинации можно контролировать путем легирования других соединений/элементов в чистом титанате висмута. Это привело к разработке различных модифицированных титанатов висмута. Фотокаталитический материал на основе нано волокон

рассматривается как новый способ решения проблем, связанных с регенерацией и восстановлением порошков фотокатализаторов. Титанаты висмута показали эффективность в разложении ципрофлоксина, хлорфенола, метилового оранжевого, сульфаметоксазола, п-хлорфенола, метиленового синего, гидрохлорида тетрациклина и малахитового зеленого. В последнее время широко обсуждаются фотокаталитические применения фотокатализаторов на основе висмута, включая производство водорода и преобразование солнечной энергии [59, 60].

1.3.3. Sn-содержащие фотокатализаторы структурного типа β -пирохлора

Многие исследователи начали переключать свое внимание на открытие новых типов фотокатализаторов для расщепления воды, а также для разложения органических загрязнителей. Недавно было обнаружено, что некоторые нанокристаллические станнаты металлов, такие как CaSnO_3 , наночастицы $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и нанопластины Zn_2SnO_4 , проявляют фотокаталитическую активность при разложении различных органических загрязнителей. Эти данные открывают новые возможности для изготовления высокоэффективных фотокатализаторов на основе Sn и расширяют семейство доступных фотокатализаторов.

В течение последних десятилетий лантаноидные станнатные пирохлоры $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln = лантаноидные элементы) со структурой кубического пирохлора с пр. гр. $Fd-3m$ стали важными функциональными материалами благодаря их каталитической активности, дефектным структурам и высокой термической стабильности. Среди лантаноидных станнатов наночастицы $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ проявляют высокую фотокаталитическую активность в отношении расщепления воды, а также разложения органических соединений. Станнаты лантаноидов состоят из угловых общих октаэдров SnO_6 в их кристаллических структурах, а угол Sn-O-Sn близок к 180° . Таким образом, фотогенерированные электронно-дырочные пары могут легко мигрировать в угловом каркасе блоков $[\text{SnO}_6]$. Замена La на другие лантаноидные элементы в $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ может создать серию новых фотокатализаторов. В результате твердофазного синтеза соединения может легко

появляться локальная химическая неоднородность и образование частиц большого размера, что может привести к образованию смешанных по составу фаз.

Обнаружено, что ряд пирохлоров лантаноидных станнатов в виде нанокристаллов $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) обладают фотокаталитическими свойствами при разложении МО под воздействием ультрафиолетового излучения. По мере уменьшения радиуса Ln^{3+} от Nd^{3+} до Yb^{3+} края поглощения света демонстрируют смещение в область инфракрасного излучения, а удельная площадь поверхности $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ становятся больше. Изменение содержания Ln^{3+} в $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ оказывает сильное влияние на определение его фотокаталитической активности. Когда содержание Ln^{3+} уменьшается с Nd^{3+} до Yb^{3+} , активность значительно улучшается из-за меньшего размера кристаллитов и большей площади поверхности. Однако $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ показывает более низкую фотокаталитическую активность, чем $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, хотя Yb^{3+} имеет меньший ионный радиус, чем Er^{3+} , что объясняется полностью заполненной электронной конфигурацией Yb^{3+} . Кроме того, $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ имеет самую большую удельную площадь поверхности и наименьший размер частиц, что приводит к самой высокой фотокаталитической активности [61].

Пирохлор представляет собой семейство оксидов металлов с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ с пр. гр. $Fd-3m$, различные элементы способны заменять катионы А и В соответственно, O' может быть вакантным. Решетчатая структура $\text{A}_2\text{O}'$ содержит тетраэдры $\text{A}_4\text{O}'$ с антикристобалитовой решеткой. Таким образом, структура B_2O_6 имеет октаэдры BO_6 с общим углом, эти октаэдры образуют цепочку путем совместного использования вершин. Эти угловатые октаэдры могут способствовать подвижности носителей заряда и дефекту кислорода, которые могут влиять на электронную структуру и свойства материалов. Здесь отношение ионных радиусов r_A/r_B имеет решающее значение для ионной диффузии и структурных дефектов. Индивидуальные свойства, безусловно, были получены различными составами катионных центров А и В, замещенных широким спектром катионов; здесь А – катион с низкой валентностью с ионным радиусом $\sim 1,0 \text{ \AA}$, тогда как В – катион с высокой валентностью с ионным

радиусом $\sim 0,6 \text{ \AA}$. В восьмикоординатном пирохлоре $A_2B_2O_7$ участок А может быть занят трехвалентными лантаноидами, двухвалентными или одновалентными щелочноземельными ионами, а участок В может быть заполнен шестикоординатными четырехвалентными или пятивалентными ионами для нейтральности заряда. Таким образом, получение мультикатионного оксида металла с использованием элементов, таких как Bi, Ti, Ca, Sn, в фотокатализаторе со структурой пирохлора может обеспечить хорошую фотокаталитическую активность. Это лучший способ настроить оптические и электронные свойства используя одну и ту же элементарную ячейку структуры из одного оксида металла вместо легирования металлов в оксидах металлов. Более того, такие материалы как $Bi_2Sn_2O_7$, $La_2Sn_2O_7$ и $Bi_2Ti_2O_7$ с различными модификациями в катионных центрах и обладающие структурой пирохлора показали, что они являются эффективными фотокатализаторами. Пирохлоры, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, в которых подавление фотогенерированных носителей значительно снижается за счет встроенного электрического поля, индуцируемого спонтанной поляризацией, поэтому в последнее время были предложены сегнетоэлектрические материалы для увеличения фотокаталитических свойств. Оловосодержащий сегнетоэлектрический пирохлор $A_2B_2O_7$ может быть хорошим кандидатом для создания высокоэффективного фотокатализатора, который обеспечивает импульсную поляризацию и использование солнечного спектра.

Недавние результаты показали, что включение в состав фотоактивных каталитических материалов благородных металлов таких как Au, Ag, Pt, является одной из лучших методик повышения фотокаталитической эффективности благодаря сильному эффекту локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR), и существует убеждение, что осаждение благородных металлов может усилить поглощение в видимой области спектра и может индуцировать разделение фотогенерированных носителей фотокатализаторов. Кроме того, образование переходов Шоттки на границе раздела между наночастицами благородного металла и полупроводников может эффективно способствовать

скорости передачи электронов. Увеличенная скорость ингибированной рекомбинации фотогенерированных носителей была достигнута за счет сформированного перехода Шоттки, который мог бы эффективно способствовать переносу носителей заряда. В свете вышеупомянутых критериев и для достижения оптимальной фотокаталитической эффективности была применена комбинация двух стратегий, одна из которых представляет собой получение катионного замещения, а другая – фотокатализатор с осажденной Pt. Группа пироксенов на основе $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, синтезированные гидротермальным способом, являются первыми в своем роде в области фотокатализа. Его каталитический эффект был хорошо изучен в случае фотокаталитического разложения 4-нитрофенола и для родамина Б при прямом облучении видимым светом. Кроме того, каталитическая эффективность была также проверена в случае фотокаталитического разложения различных органических загрязнителей. Полученные наноматериалы, с осажденной на пироксене Pt такие как $(\text{SrCe})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, могут получить применение в фотокаталитическом разложении органических загрязнителей из окружающей среды при прямом солнечном освещении [62].

1.3.4. Ag-содержащие фотокатализаторы структурного типа β -пироксена

Сложные оксиды, содержащие Ag, являются перспективными фотокатализаторами, чувствительными к видимому свету. В этих комплексных оксидах на основе Ag край их валентной зоны (ВЗ) обычно состоит из гибридизированных орбиталей Ag 4d и O 2p. Такая гибридизация может вызвать сдвиг вершины ВЗ в сторону более высокой энергии и сделать запрещенную зону более узкой. Уже сообщалось, что несколько Ag-содержащих сложных оксидов, таких как AgNbO_3 , Ag_3VO_4 и AgSbO_3 , являются фотокатализаторами, чувствительными к видимому свету. Среди них было обнаружено, что кубический пироксен AgSbO_3 , полученный твердофазным методом синтеза, разлагает воду с образованием O_2 в присутствии нитрата серебра и разлагает газообразный пропанол при облучении видимым светом. Структура кубического пироксена AgSbO_3 построена комбинацией октаэдров $[\text{AgO}_6]$ и $[\text{SbO}_6]$, в которой сеть

октаэдров $[\text{SbO}_6]$ с общими углами образует параллельный канал вдоль (111). Дальнейшие исследования показали, что фотокаталитическая активность кубического пирохлора AgSbO_3 чувствительна к количеству серебра и может резко измениться даже при небольшом изменении количества серебра. Однако уже описанный способ получения пирохлора AgSbO_3 представляет собой типовую твердофазную реакцию. При таком методе синтеза затруднительно контролировать условия получения стехиометрического состава AgSbO_3 со структурой пирохлора, поскольку частичное уменьшение содержания Ag обычно неизбежно во время высокотемпературного прокаливания. Было продемонстрировано, что другие химические методы, такие как гидротермальный/сольвотермический метод, являются более эффективными методами получения нанокристаллических оксидов металлов с большой удельной поверхностью. В результате исследований установлено, что нанокристаллические антимонаты с высокой удельной поверхностью могут быть получены из Sb_2O_5 с помощью простого гидротермального метода.

Основываясь на результаты измерения фотокаталитической активности, предложен механизм фотокаталитического разложения соединения AgSbO_3 со структурой пирохлора. Когда фотокатализатор AgSbO_3 подвергается облучению видимым светом, в зоне проводимости образуются фотогенерированные электроны, в то время как фотогенерированные дырки остаются в валентной зоне пирохлора AgSbO_3 . Вначале фотогенерированные электроны предпочтительно переносятся на решетку Ag^+ и восстанавливают Ag^+ с образованием наночастиц Ag на поверхности AgSbO_3 , поскольку Ag^+/Ag обладает более положительным потенциалом (0,7991 В относительно NHE) по сравнению с потенциалом $\text{O}_2/\text{HO}_2^\bullet$ (-0,046 В относительно NHE). Осажденные наночастицы Ag могут дополнительно реагировать с O_2 с образованием Ag_2O на его поверхности, и, таким образом, образуется $\text{AgSbO}_3\text{-Ag-Ag}_2\text{O}$. Однако, как только на поверхности пирохлора AgSbO_3 образуется определенное количество металлического Ag, участки металлического Ag могут действовать как пул электронов и переносить фотогенерированные электроны в кислород по многоэлектронным путям

переноса. Предыдущие исследования на Ag_2O и Pt , дополненные WO_3 , доказали, что поверхностный благородный металл (Ag или Pt) может работать в качестве эффективных активных центров многоэлектронного переноса для восстановления кислорода. В то же время фотогенерированные дырки могут окислять органические соединения. Таким образом, наноккомпозит $\text{AgSbO}_3\text{-Ag-Ag}_2\text{O}$ может оставаться стабильным во время следующих циклов фотокаталитических реакций. Принципиальная схема, показывающая фотокаталитический механизм пироксидов AgSbO_3 во время фотокаталитической реакции, показана на рисунке 2 [63].

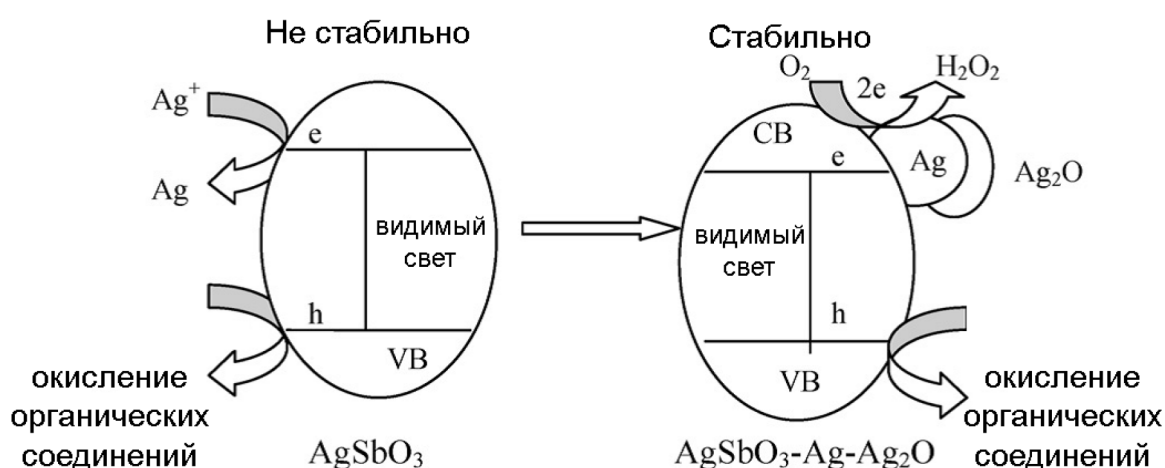


Рисунок 2. Принципиальная схема, показывающая фотокаталитический механизм соединения состава AgSbO_3 со структурой β -пироксидов во время фотокаталитической реакции.

1.3.5. Остальные фотокатализаторы структурного типа β -пироксидов

Недавно сообщалось о некоторых однофазных Nb^{5+} - и In^{3+} -содержащих соединениях, таких как $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ и InNbO_4 , в качестве фотокатализаторов для расщепления воды. Хотя $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ не проявляет фотокаталитической активности при облучении видимым светом, он проявляет поглощение в видимой области. InNbO_4 проявляет фотокаталитическую активность при облучении видимым светом. Как $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$, так и InNbO_4 имеют два вида октаэдров в элементарной ячейке, NbO_6 и InO_6 . Бесконечные восьмигранные MO_6 с общим углом ($\text{M} = \text{In}, \text{Nb}$) образуют $[\text{MO}_3]$ цепочки вдоль $[001]$. Измерение электропроводности

$\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ показало, что, обладая меньшим удельным сопротивлением, электронно-дырочные пары могли бы легче перемещаться по [001]. Это благоприятно сказалось бы на его фотопоглощении, что способствовало бы более высокой фотокаталитической эффективности. С другой стороны, некоторые оксиды, содержащие лантаноиды, такие как $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$), также были описаны в качестве фотокатализаторов для расщепления воды. Среди них оксиды типа пирохлора $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$) проявляют фотокаталитическую активность при облучении видимым светом. Более того, теоретические расчеты показали, что 4f-орбитальные электроны лантаноидов оказывают влияние на уменьшение энергии запрещенной зоны оксидов циркония типа пирохлора лантаноидов. Следовательно, если лантаноиды In и Nb должным образом внедрить в полупроводник со структурой пирохлора, можно получить новый фотокатализатор, с подходящими положениями полос поглощения, что оптимально для расщепления воды. Кроме того, такое соединение проявляло бы фотокаталитические свойства именно в видимом диапазоне света.

Было обнаружено, что $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ проявляет фотокаталитические свойства в видимом диапазоне света. Ширина запрещенной зоны $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ оценивается примерно в 2,75 эВ. Это удалось показать в эксперименте по выделению H_2 из водного раствора CH_3OH . $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ также продемонстрировал высокую фотокаталитическую активность в выделении O_2 из водного раствора AgNO_3 под действием видимого излучения, что является лучшим результатом, чем в случае использования InNbO_4 . Однако InNbO_4 является хорошо известным фотокатализатором, проявляющим фотокаталитические свойства в видимом диапазоне света. Из расчета электронной зоны и плотности состояния валентная зона $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ в основном состояла из занятых Sm 4f-орбиталей, в то время как зона проводимости была преимущественно образована гибридованными In 5s и 5p-орбиталями, а также Nb 4d-орбиталями. Большое перекрытие между орбиталями In 5s и 5p привело к большой дисперсии нижней части зоны проводимости $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$, и, следовательно, возбужденные электроны в зоне

проводимости обладают большей подвижностью, что обуславливает лучшие фотокаталитические характеристики [64].

Сложный оксид состава $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора, образующийся в результате реакций между редкоземельными оксидами и ZrO_2 , также обладает меньшим значением ширины запрещенной зоны из-за присутствия электронных орбиталей лантаноидов 4f между орбиталями Zr 4d и O 2p. Основываясь на измерениях фототока, ширина запрещенной зоны наноразмерного $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ составляет 2,86 эВ [65].

Оксиды структурного типа β -пироклора, имеющие формулу AMWO_6 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) представляет собой жесткий трехмерный каркас, состоящий из $[\text{MO}_6]$ и $[\text{WO}_6]$ октаэдров с общим углом, образующих параллельные туннели, каждый из которых имеет шестиугольное поперечное сечение. Считается, что ионы M и W распределены в каркасе случайным образом. RbNbWO_6 имеет почти те же параметры решетки, что и у RbTaWO_6 , а CsNbWO_6 имеет почти те же параметры решетки, что и у CsTaWO_6 . Ионы щелочных металлов (A^+) занимают внекаркасные позиции, координирующие до шести атомов кислорода на $[\text{MO}_6]$ и $[\text{WO}_6]$ октаэдры.

Из-за относительно больших ионных радиусов ионов рубидия (Rb) и цезия (Cs), известно, что оба они занимают одну и ту же позицию в структуре β -пироклора. Оба материала, содержащие ниобий Nb (ANbWO_6), демонстрируют начало фотопоглощения при длине волны около 340 нм в УФ-области. Аналогичным образом, оба соединения, содержащие тантал Ta (ATaWO_6), демонстрировали почти одинаковые спектры, края поглощения которых составляют около 330 нм. Эти результаты свидетельствуют о том, что влияние ионов щелочных металлов на зонную структуру в настоящей системе незначительно. С другой стороны, замена Nb на Ta приводит к небольшому смещению (менее 10 нм) края фотопоглощения в сторону более короткой длины волны. Также сообщалось в других сериях фотокаталитических материалов, таких как $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ и AgMO_3 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), что край поглощения смещается в сторону более короткой длины волны при замене Nb на Ta. В этих случаях сообщалось о

сдвигах на 50 – 75 нм, которые объясняются относительно отрицательными уровнями энергии орбиты Ta 5d по сравнению с уровнями энергии орбиты Nb 4d, которые соответствуют нижней части зоны проводимости этих материалов. По сравнению с предыдущими системами ясно, что сдвиги, наблюдаемые в настоящих соединениях AMWO₆, довольно малы. Хотя в настоящее время нет доступной экспериментальной и теоретической информации, эти результаты и факты свидетельствуют о том, что вклад Nb 4d и/или Ta 5d в нижнюю часть зоны проводимости довольно мал.

Стехиометрическое выделение H₂ и O₂ наблюдалось на всех катализаторах NiO_x/AMWO₆ (A = K, Rb, Cs; M = Nb, Ta). Поскольку скорости не изменялись при использовании большего количества фотокатализаторов (500 мг), наблюдаемые скорости были максимальной активностью для всех фотокатализаторов в настоящих условиях. Более того, из того факта, что между образцами нет существенной разницы в удельной площади поверхности, т.е. эти образцы имеют почти одинаковые размеры частиц, наблюдаемые различия в активности не обусловлены такими физико-химическими свойствами. Таким образом, из результатов можно сделать вывод, что материалы, содержащие Ta, проявляют более высокие уровни активности, чем материалы, содержащие Nb, главным образом из-за различия в их структурах. Как ранее сообщалось, энергетические уровни верхней части валентных зон оксидных полупроводников, состоящих из переходных металлов конфигурации d⁰, почти одинаковы (2,9 В относительно NHE), поскольку их валентные зоны состоят из орбиталей O 2p. На основе этого понимания считается, что материалы, содержащие Ta, имеют более отрицательные уровни энергии зоны проводимости (0,9 В относительно NHE), чем Nb-содержащие материалы (0,7 В относительно NHE), поскольку первые имеют большую энергию запрещенной зоны, чем у последних. Следовательно, более высокие уровни активности Ta-содержащих материалов могут быть обусловлены их отрицательным потенциалом зон проводимости. Из-за сходных кристаллических структур и оптических свойств разумно предположить, что нет

существенной разницы между активностью RbNbWO_6 и CsNbWO_6 . С другой стороны, RbTaWO_6 показал более высокий уровень активности, чем у CsTaWO_6 .

Орбиталь $\text{W } 5d$ вносит свой вклад в зону проводимости. Однако, хорошо известно, что нижняя часть зоны проводимости, образованной орбиталью $\text{W } 5d$ в бинарной системе WO_3 , более положительна, чем потенциал восстановления воды в H_2 (+0,36 В относительно NHE), и поэтому расщепление воды не происходит. Потому орбиталь $\text{W } 5d$ в случае существующих материалов AMWO_6 ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Nb, Ta}$) может вносить вклад в зону проводимости, предположительно, путем гибридизации с орбиталями $\text{Ta } 5d$ и $\text{Nb } 4d$.

Для существующих фотокатализаторов, содержащих Ta , энергии запрещенной зоны были меньше, чем у описанных высокоактивных фотокатализаторов на основе танталатов, которые имеют энергии запрещенной зоны более 4,0 эВ. Это говорит о том, что гибридизация с орбиталью $\text{W } 5d$ является эффективным средством для снижения энергетического уровня зон проводимости материалов на основе Ta . Было определено, что кажущийся квантовый выход расщепления воды на $\text{NiO}_x/\text{RbTaWO}_6$, который показал самый высокий уровень активности, составляет 0,015 при облучении на длине волны 313 нм. По сравнению с ранее описанными танталатами это значение на порядок меньше. Меньшая ширина запрещенной зоны около 3,8 эВ, приводящая к снижению восстановительной способности к образованию H_2 , может объяснить эту более низкую скорость.

Также обнаружено, что материалы, содержащие Nb , способны расщеплять воду, даже несмотря на то, что их уровни активности ниже, чем у материалов, содержащих Ta . За исключением нескольких фотокатализаторов на основе Nb и некоторых смешанных оксидов на основе Zn(II) , Ga(III) , In(III) , Ge(IV) и Sb(V) с конфигурацией d^{10} , большинство материалов, которые являются способными к расщеплению воды, содержат Ta или титан (Ti) в качестве основных компонентов. Следовательно, это открытие может дать альтернативный подход к разработке новых фотокаталитических материалов [66].

2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые реактивы и материалы

При выполнении работы использовались стандартные реактивы квалификации не ниже ХЧ. Выбор марки реактивов определялся имеющимися возможностями и удовлетворял поставленным в работе задачам. Взвешивание реактивов проводили на аналитических весах марки AW-120 (Shimadzu) (точность $\pm 0,0001$ г).

2.2. Синтез фотокатализаторов

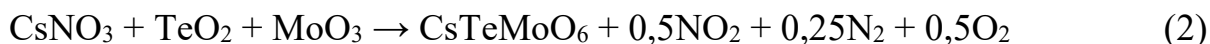
2.2.1. Твердофазный синтез $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$

Синтез соединения проводили твердофазным методом по реакции (1). В качестве исходных реактивов использовали нитрат рубидия (RbNO_3 , х. ч.), оксиды теллура (TeO_2 , х. ч.) и вольфрама (WO_3 , х. ч.). Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Смесь выдерживали в течение суток при температуре 700°C , затем резко охлаждали до комнатной. На поверхности расплава кристаллизовались монокристаллы.



2.2.2. Твердофазный синтез CsTeMoO_6

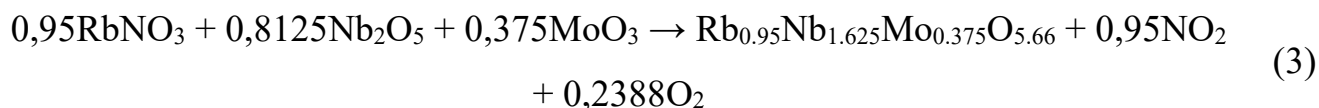
Выращивание монокристаллов проводили методом спонтанной кристаллизации по реакции (2). В качестве исходных реактивов использовали нитрат цезия (CsNO_3 , х. ч.), оксиды теллура (TeO_2 , х. ч.) и молибдена (MoO_3 , х. ч.). Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Смеси выдерживали в течение 10 часов при температуре 750°C в воздушной атмосфере, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.



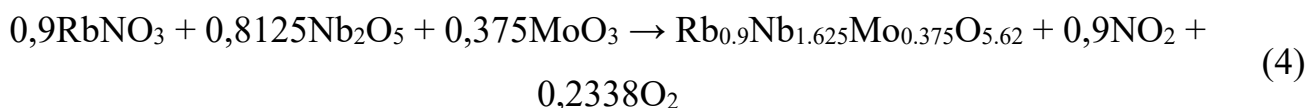
2.2.3. Твердофазный синтез $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$

Твердофазный синтез из стехиометрической смеси реагентов. Синтез поликристаллического образца $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ проводили твердофазным методом по реакциям (3). В качестве исходных реактивов использовали х. ч. нитрат рубидия (RbNO_3 , х. ч.), оксиды ниобия (Nb_2O_5 , х. ч.) и молибдена (MoO_3 , х.

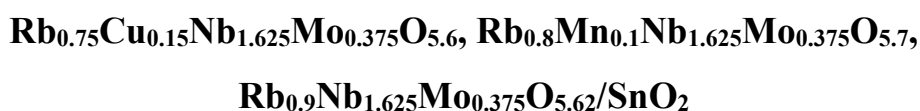
ч.), мольное соотношение составляло Rb:Nb:Mo = 8:13:3. Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Смесь выдерживали в течение суток при температурах 500 – 550°C в воздушной атмосфере.



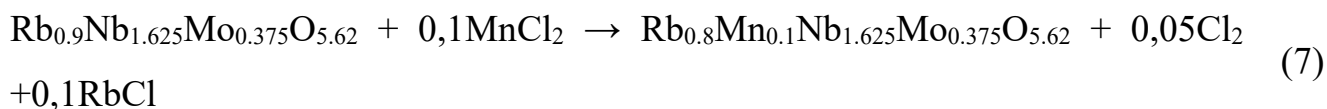
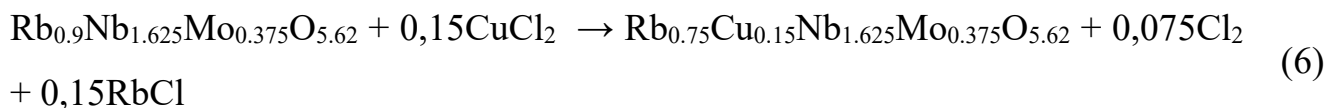
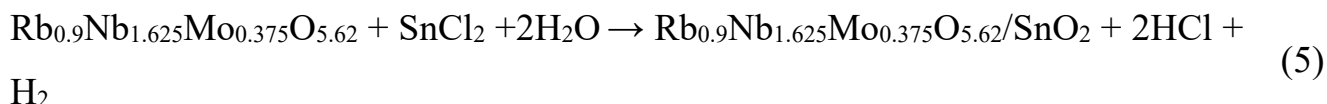
Модифицированный твердофазный синтез. Для получения нанопорошка $\text{Rb}_{0,9}\text{Nb}_{1,625}\text{Mo}_{0,375}\text{O}_{5,62}$ были подобраны условия твердофазного синтеза. К стехиометрической смеси реагентов – нитрата рубидия (RbNO_3 , х. ч.), оксидов ниобия (Nb_2O_5 , х. ч.) и молибдена (MoO_3 , х. ч.) добавляли избыток нитрата рубидия RbNO_3 . Мольное соотношение в пересчете на $\text{Rb}_{0,9}\text{Nb}_{1,625}\text{Mo}_{0,375}\text{O}_{5,62}:\text{RbNO}_3=1:3$. Реактивы растирали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Далее синтез проводили в печи при 480°C в течение 15 часов, затем печь с тиглем самопроизвольно охлаждалась до комнатной температуры. Полученные нанокристаллы $\text{Rb}_{0,9}\text{Nb}_{1,625}\text{Mo}_{0,375}\text{O}_{5,62}$ отделяли от флюса кипячением в 10%-ном растворе NaHCO_3 . При этом молиббаты рубидия растворялись, а в осадке оставался порошок $\text{Rb}_{0,9}\text{Nb}_{1,625}\text{Mo}_{0,375}\text{O}_{5,62}$.



2.2.4. Гидротермальный синтез соединений составов



Модификацию исходного фотокатализатора $\text{Rb}_{0,9}\text{Nb}_{1,625}\text{Mo}_{0,375}\text{O}_{5,62}$ проводили в гидротермальных условиях по реакциям:



Навески хлоридов были растворены в 50 мл дистиллированной воды для получения растворов с заданной концентрацией 0,0156 моль/л. Навески составляли:

1) $m(\text{SnCl}_2) = 0,0148 \text{ г}$;

2) $m(\text{CuCl}_2) = 0,0296 \text{ г}$;

3) $m(\text{MnCl}_2) = 0,0065 \text{ г}$;

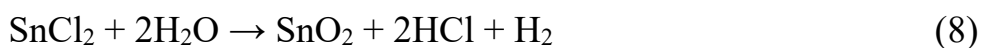
4) $m \text{ исх. } (\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}) = 0,25 \text{ г}$.

Навеску соединения $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ помещали в раствор соответствующего хлорида заданной концентрации, а после – в автоклав. Автоклав выдерживался при температуре 150°C в течение 16 часов.

Далее, с целью удаления непрореагировавшего хлоридов олова, меди и марганца, осуществлялась промывка полученного порошка теплой дистиллированной водой. Перед каждой отмывкой вещество помещали в ультразвуковую ванну на 15 минут. Воздействие ультразвука усиливает кавитацию и способствует проникновению жидкости в поры агломерата, даже при плохой смачиваемости поверхности. Также ультразвук способствует более интенсивному перемещению частиц и, следовательно, более эффективному очищению от непрореагировавших компонентов. После отмывки образцы подверглись сушке при температуре 80°C до полного высыхания.

2.2.5. Гидротермальный синтез оксида олова SnO_2

Синтез оксида олова SnO_2 проводили гидротермальным методом по реакции (8):



Навеска хлорида олова $m(\text{SnCl}_2) = 0,0148 \text{ г}$ была растворена в 50 мл дистиллированной воды для получения раствора с заданной концентрацией 0,0156 моль/л.

Раствор помещали в автоклав. Автоклав выдерживался при температуре 150°C в течение 16 часов. Далее, с целью удаления непрореагировавшего хлорида олова осуществлялась промывка полученного порошка по описанной выше

методике. После отмывки образец сушился при температуре 80°C до полного высыхания.

2.2.6. Подготовка образцов для фотокаталитического эксперимента.

Для усреднения размеров частиц и распределения частиц по размерам было использовано диспергирование в шаровой мельнице. Образцы подвергались диспергированию в шаровой (планетарной) мельнице с мелющими шарами $d = 1$ мм из диоксида циркония и добавлением изопропанола в течении 16 часов до достижения однородности смеси.

2.3. Методы исследования

2.3.1. Рентгенофазовый анализ

Исследование фазового состава образцов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_1$. Для уточнения структуры методом Ритвельда съёмка производилась в диапазоне углов 2θ 10 – 90° с шагом 0,02° и выдержкой в точке 10 с. Расходимость падающего пучка была ограничена щелями DS 0,5°, SC 0,5°, Соллера 2,5° и приёмной щелью RS шириной 0,3 мм. Юстировка оптической схемы прибора проводилась по стандартному образцу поликристаллического кремния. Рабочее ускоряющее напряжение устанавливалось равным 30 кВ, ток накала анода – 30 мА.

Для фазового анализа съёмка производилась в диапазоне углов 2θ 10 – 60° с шагом 0,02° и скоростью сканирования 1°/мин.

2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ

Микрофотографии образцов были получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) с диаметром пучка электронов около 5 нм и током зонда ниже 0.5 нА. Исследование топографии поверхности образцов проводили с использованием низкоэнергетичных вторичных электронов и отраженных электронов. Исследование элементного состава образцов проводили с помощью

рентгеновского микронзондового анализа (РМА) с детектором X-MaxN 20 (Oxford Instruments).

2.3.3. Измерение удельной площади поверхности

Удельную поверхность порошковых материалов определяли методом статической вакуумной волюметрии используя анализатор химической и физической сорбции Autosorb IQ-C (Quantachrome Instruments, США). Перед измерением образцы подвергались дегазации в условиях динамического вакуума (базовое давление = $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) при температуре 120°C в течение 3 часов. Удельную площадь поверхности порошка оценивали по методу Брунауэра – Эммета–Теллера (BET), используя данные, взятые в диапазоне $0,05 < p/p_0 < 0,35$.

2.3.4. Определение размера частиц

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

2.3.5. Исследование спектров отражения

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.

Ширина запрещенной зоны была определена с использованием теории Кубелки-Мунка по следующему уравнению (9):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{s}, \quad (9)$$

где R_{∞} – относительный коэффициент диффузного отражения; α – коэффициент поглощения; s – коэффициент рассеяния.

Функция Кубелка-Мунка $F(R_{\infty})$ пропорциональна коэффициенту поглощения α в случае, если коэффициент рассеяния не зависит от длины волны.

Таким образом, метод Тауца может быть использован для определения ширины запрещенной зоны полупроводников (10):

$$(F(R_{\infty})h\nu)^2 = C(h\nu - E_g), \quad (10)$$

где ν – частота, h – постоянная Планка, C – пропорциональный коэффициент.

2.3.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) для образцов проводилась с использованием фотоэлектронного спектрометра “Escalab 250Xi” с излучением $AlK\alpha$ (энергия фотонов 1486,6 эВ). Измерения РФЭС проводились в Ресурсном центре “Физические методы исследования поверхности” Санкт-Петербургского государственного университета. Спектры были записаны в режиме постоянной энергии пропускания при 100 эВ для спектра обзора и 50 эВ для спектра уровня ядра элемента, используя размер пятна РФЭС 650 мкм. Полное энергетическое разрешение эксперимента составляло около 0,3 эВ. Для противодействия поверхностному заряду, вызванному излучением фотоэлектронов, использовалась пушка для нейтрализации заряда. Исследования проводились при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме при базовом давлении $1 \cdot 10^{-9}$ мбар. Профилирование глубины РФЭС выполнялось с помощью сканирующей ионной пушки (Ar^+) с использованием ускоряющего напряжения 3 кВ. Предел погрешности для количественного анализа составляет около 0,5 – 0,6 ат. %.

2.3.7. Определение концентрации красителя методом спектрофотометрии

Концентрация красителя была измерена с использованием спектрофотометра UV-1800 (Shimadzu, Япония). Измерение оптической плотности производилось по линии поглощения 664 нм для метиленового синего и 465 нм для метилового оранжевого.

2.3.8. Методика измерения фотокаталитической активности

2.3.8.1. Измерение адсорбции

Подготовленная навеска фотокатализатора помещалась в 50 мл раствора красителя. Полученный раствор перемешивался в ультразвуковой ванне 5 минут.

В течение 60 минут полученный раствор с фотокатализатором перемешивался при помощи магнитной мешалки в фотокаталитической ячейке в темноте. Каждые 30 минут отбиралось 4 мл раствора, при помощи центрифуги раствор красителя отделяли от порошка катализатора, после чего измеряли оптическую плотность раствора красителя для определения его концентрации в фотометрической ячейке.

2.3.8.2. Измерение фотокаталитической активности.

После окончания измерения адсорбции, включался соответствующий источник излучения: (1) LED 30W, 6500K; (2) Ртутная лампа ДРШ-250. Измерение концентрации красителя проводилось каждые 30 минут фотометрическим методом. Общее время эксперимента от 2 до 6 часов. Исследование изменения фотокаталитической активности образца после нескольких циклов разложения красителя проводилось в идентичных условиях.

2.3.9. Исследование фотолюминесценции

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

2.3.10. Определение продуктов окисления методом ВЭЖХ-МС

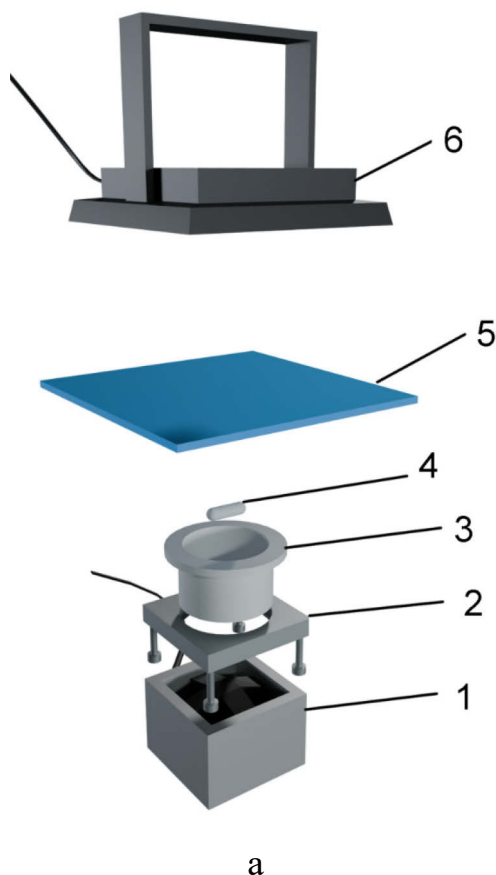
Для идентификации промежуточных продуктов, образующихся после фотокаталитического окисления растворов метиленового синего, растворы до и после облучения анализировали с помощью жидкостного хромато-масс-спектрометра высокого разрешения (ВЭЖХ-МС) с тройным квадруполем LCMS-8050 (Shimadzu, Япония). Для анализа образца метиленового синего подвижная фаза включала 30% ацетонитрила и 70% трифторуксусной кислоты (0,02%) в деионизированной воде. Объем ввода для всех образцов составлял 10 мкл. Масс-спектрометрия проводилась с ионизацией электрораспылением (ESI) в режиме положительных ионов для регистрации. Массовый диапазон составлял 50/500 м/с. Расход десольвирующего газа составлял 10 л/ч.

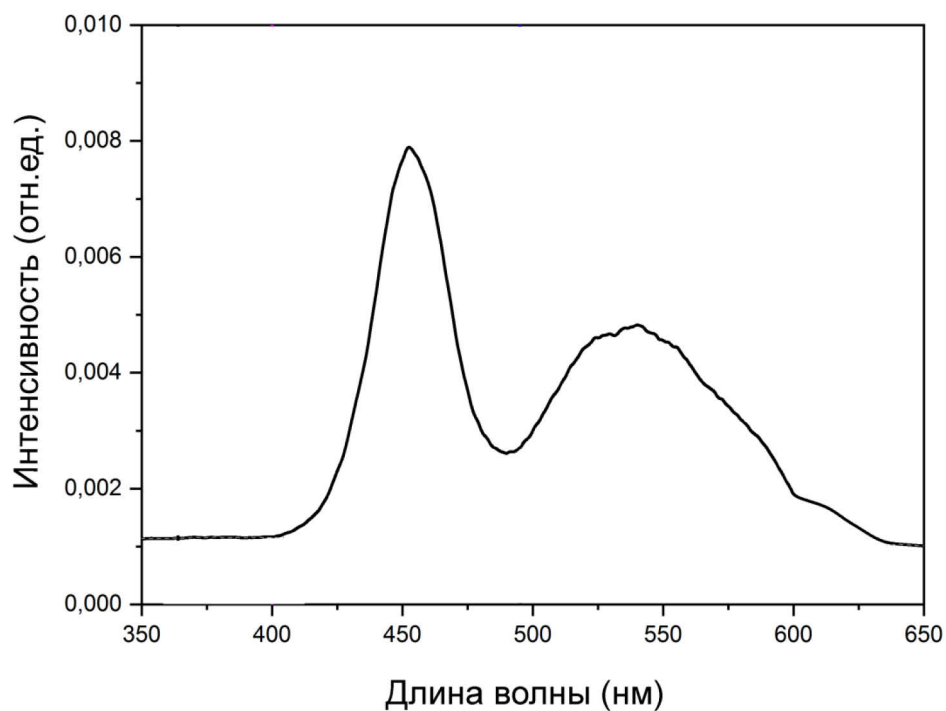
3. Результаты и обсуждение

3.1. Подготовка к исследованию фотокаталитической активности сложных оксидов

3.1.1. Разработка ячейки для исследования фотокаталитической активности в видимом и УФ свете

Анализ литературы, посвященной фотокаталитическому разложению органических загрязнений в воде, позволил выделить основные параметры, влияющие на проведение эксперимента по измерению фотокаталитической активности [67-69]. 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 была предложена методика проведения эксперимента и конструкции ячеек под действием излучения в видимом и ультрафиолетовом диапазонах (рисунки 3,4).





б

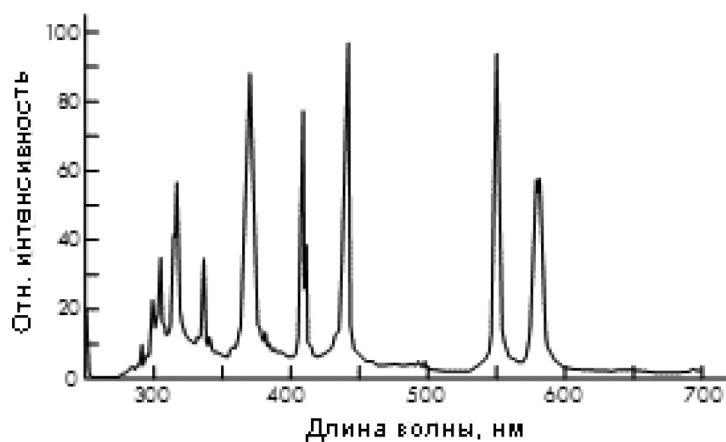
Рисунок 3. Схема ячейки для измерения фотокаталитической активности под действием видимого излучения (а): 1 – магнитная мешалка с регулировкой оборотов; 2 – держатель; 3 – тефлоновая емкость; 4 – якорь магнитной мешалки; 5 – стекло; 6 – источник видимого света; Спектр лампы LED 30W, 6500K (б).

Фотокаталитическая ячейка для измерений в видимом диапазоне света была изготовлена на основе тефлона, который является инертным к органическим растворам. Для предотвращения испарения и выливания раствора, тефлоновые емкости плотно накрывались стеклом, которое не пропускает УФ излучение. Для перемешивания раствора с фотокатализатором использовались магнитные мешалки, а в качестве источника излучения была взята бытовая лампа LED (30 Вт, холодного белого цвета 6500 К, световой поток ~2400 люмен). Спектр такой лампы имеет сплошной вид с максимумом на 450 нм, что соответствует голубому свету. Для того, чтобы подобрать оптимальное расстояние между источниками излучения и раствором органического загрязнителя, были проведены холостые опыты по фоторазложению красителя метиленового синего без добавления фотокатализатора. На расстоянии 15 см между источником и раствором фотолиз красителя составлял всего 1-5% за 6 часов. Данное расстояние сохранялось в

установке при проведении всех экспериментов, чтобы минимизировать вклад фотолиза в фотокаталитическое разложение.



а



б

Рисунок 4. Схема ячейки для измерения фотокаталитической активности под действием ультрафиолетового излучения: 1 – Ртутная лампа ДРШ-250; 2 – магнитная мешалка с регулировкой оборотов; 3 – кварцевая емкость; 4 – якорь магнитной мешалки; 5 – держатель (а); Спектр ртутной лампы ДРШ-250 (б).

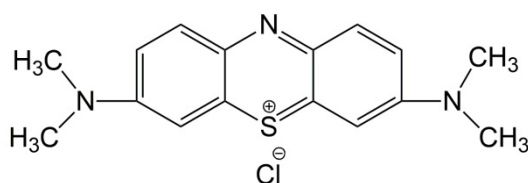
Фотокаталитическая ячейка для экспериментов в УФ диапазоне имеет более сложную конструкцию, что связано с опасным для здоровья человека УФ

излучением. В качестве источника была использована ртутная лампа высокого давления (ДРШ-250, 250 Вт, световой поток ~12500 люмен). Ее тело свечения находится в сферическом объеме, поэтому для эффективного облучения фотокаталитической системы необходимо, чтобы ее основной объем находился напротив тела свечения (рисунок 4). В связи с этим, была разработана конструкция держателя для шести кварцевых пробирок вокруг лампы ДРШ. Спектр такой лампы линейчатый и начинается от 300 нм. Кварцевое стекло является прозрачным в УФ диапазоне. Каждая пробирка была оснащена магнитной мешалкой, а вся система находилась в металлическом шкафу, чтобы УФ излучение не попадало в глаза. Так как при длительной работе лампа ДРШ разогревается, в шкафу над ней было сделано технологическое отверстие для циркуляции воздуха. Для работы с УФ лампой использовались специальные очки, не пропускающие УФ излучение. Расстояние между источником и раствором также сохранили порядка 15 см, так как в УФ диапазоне фотолиз метиленового синего также составлял порядка 0-1% за 6 часов.

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

- красители являются отходами текстильной промышленности и находятся в сточных водах;
- молекулы красителей 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.

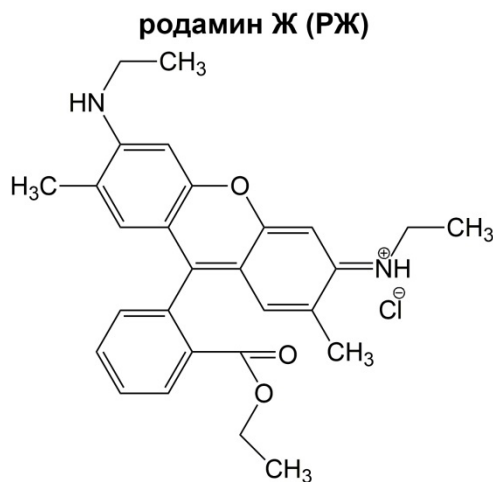
метиленовый синий (МС)



a



б



в

Рисунок 5. Химические формулы красителей МС (а), МО (б) и РЖ (в).

Для приготовления растворов красителей их навески растворяли в дистиллированной воде и дополнительно выдерживали в ультразвуковой ванне до полного растворения частиц красителя. Порошки образцов фотокатализатора предварительно подготавливали к эксперименту так, чтобы размер частиц был минимальный, площадь поверхности порошка была максимальной, а распределение частиц по размерам наиболее однородное. Этого добивались либо путем подбора условий синтеза, либо диспергированием в шаровой мельнице. Оптимальную массу навески порошка фотокатализатора подбирали опытным путем таким образом, чтобы степень конверсии красителя была максимальной при минимальном весе катализатора. Стандартная масса навески порошка фотокатализатора составляла 100 мг.

Концентрация красителя измерялась по линии поглощения 664 нм для метиленового синего, 465 нм для метилового оранжевого, 500 нм для родамина Ж с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1800. Предварительно были

построены градуировочные прямые в диапазоне концентраций от 5 мг/л до 30 мг/л и значениями фактора сходимости $R^2 \sim 0,99$. Значения концентрации ниже и выше указанных в диапазоне градуировки меняются нелинейно.

Взаимодействие фотокатализатора с органическим загрязнителем включает в себя две стадии. Во-первых, происходит адсорбция молекул органического соединения на поверхности порошка. Этот процесс определяется физическими характеристиками поверхности порошка фотокатализатора и не связан с действием света. Для того чтобы измерить изменение концентрации красителя, связанное с адсорбцией, эксперимент проводится в темновых условиях до достижения постоянной концентрации красителя в растворе. Для измерения адсорбции подготовленная навеска фотокатализатора помещалась в 50 мл раствора красителя. Полученный раствор перемешивался 5 минут в ультразвуковой ванне, а затем в течение необходимого времени в фотокаталитической ячейке в темноте при помощи магнитной мешалки. Каждые 30 минут отбиралось 4 мл раствора для измерения концентрации красителя. Для измерения важно, чтобы раствор был полностью отделен от порошка катализатора, поэтому при помощи центрифуги их отделяли друг от друга. После измерения раствор и порошок возвращали в фотокаталитическую ячейку для продолжения эксперимента.

Во-вторых, происходит фотокаталитическое разложение органических соединений на поверхности фотокатализатора. После установления адсорбционно-десорбционного равновесия фотокаталитическую ячейку помещали под подходящий источник света при постоянном перемешивании. Измерение концентрации красителя проводилось каждые 30 минут фотометрическим методом, а общее время эксперимента составляло от 2 до 6 часов. Для исследования изменения фотокаталитической активности образца при повторных циклах фоторазложения красителя проводились эксперименты в идентичных условиях и подбирались условия регенерации порошка.

Степень конверсии оценивали по формуле (11):

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100\%, \quad (11)$$

где η – степень разложения, C_0 – концентрация в начальный момент времени, C_t – концентрация в момент времени t .

Для апробации сконструированных фотокаталитических ячеек и методики измерения было проведено фотокаталитическое разложение МС с использованием оксидов титана в УФ и вольфрама в видимом свете. Результаты показали, что конверсия метиленового синего для оксида титана в течение 6 часов составляет 61%, а для оксида вольфрама в видимом свете – 26%.

Стоит отметить, что данные результаты конверсии ниже литературных, так как в качестве фотокатализатора использовался диоксид титана в модификации рутила, а не коммерческий фотокатализатор Degussa P25. В случае оксида вольфрама использовался перетертый в планетарной мельнице реактив, а не синтезированный нанопорошок.

3.1.2. Выбор соединений для фотокаталитических исследований

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 [48, 49, 70-72]. 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) [70, 73].

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 $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$, $CsTeMoO_6$ и $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ приводят к снижению концентрации красителя и могут быть перспективны в качестве новых фотокаталитических материалов (рисунок 6). В то же время порошки $RbTe_{1.25}Mo_{0.75}O_6$, $CsTe_{1.625}W_{0.375}O_6$, $CsNbMoO_6$ и $CsTaMoO_6$ приводят к конверсии красителя на уровне фотолиза. Исследованные соединения стабильны в водных растворах.

Фотокаталитическую активность полученных соединений оценивали по разложению органических загрязнителей, а в качестве модельного красителя использовали метиленовый синий (МС). На рисунке 6 показано влияние времени излучения на степень фотокаталитического разложения.

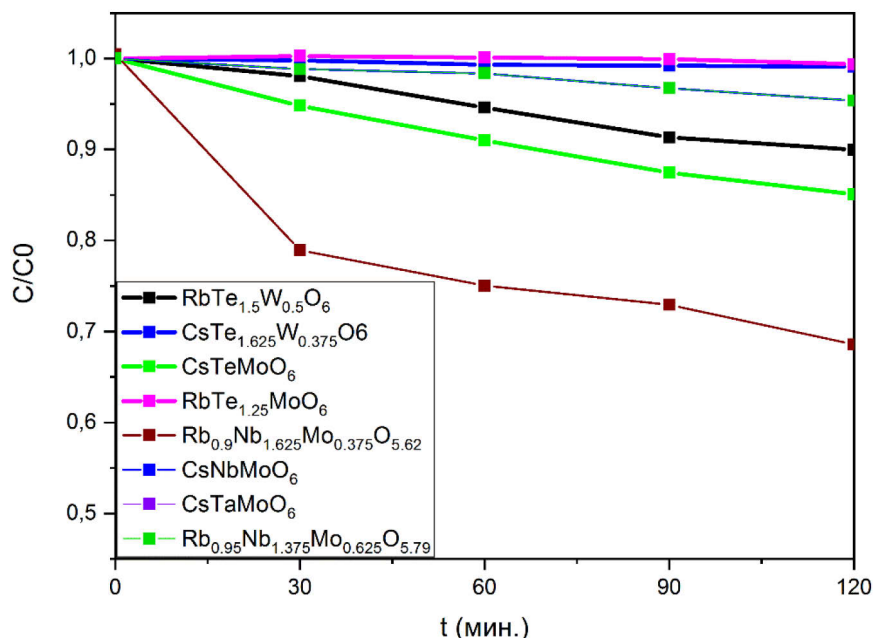


Рисунок 6. Степень конверсии метиленового синего в процессе фотоокисления с использованием соединений CsTeMoO₆, RbTe_{1.25}Mo_{0.75}O₆, CsTe_{1.625}W_{0.375}O₆ и RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ без учета адсорбции.

Таким образом, для детального исследования фотокаталитических свойств β-пирохлоров были выбраны соединения состава RbT_{1.5}W_{0.5}O₆ CsTeMoO₆ и Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}.

3.1.3. Выводы к разделу 3.1

1. На основании анализа литературы и сформированной методики были разработаны конструкции ячейки для измерения фотокаталитической активности в видимом и УФ свете с оптимальными характеристиками фотолиза красителей (не более 5%).

2. Для апробации созданных фотокаталитических ячеек были использованы фотокатализаторы с известными характеристиками оксиды WO₃ в видимом свете и TiO₂ в УФ свете. Тестовая реакция фотоокисления метиленового синего

показала конверсии для TiO_2 в течении 6 часов составляет 61%, а для WO_3 в видимом свете – 26%.

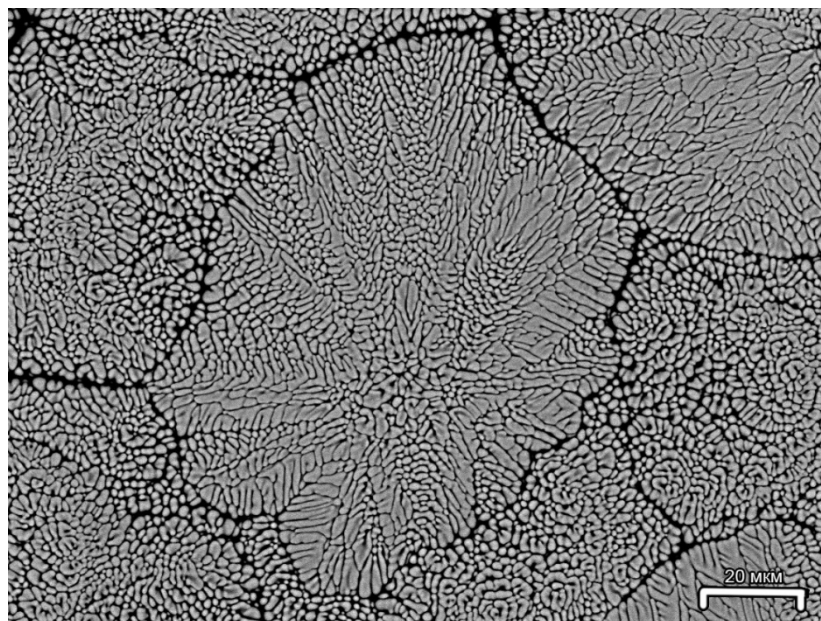
3. Синтезированные порошки соединений со структурой β -пирохлора CsTeMoO_6 , $\text{RbTe}_{1.25}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, CsNbMoO_6 , CsTaMoO_6 , $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ были использованы для проведения тестовой реакции фотоокисления метиленового синего. Обнаружено, что значимое изменение концентрации красителя происходит с использованием CsTeMoO_6 и $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в видимом свете и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ в УФ свете.

3.2. Исследование фотокаталитических свойств β -пирохлора состава

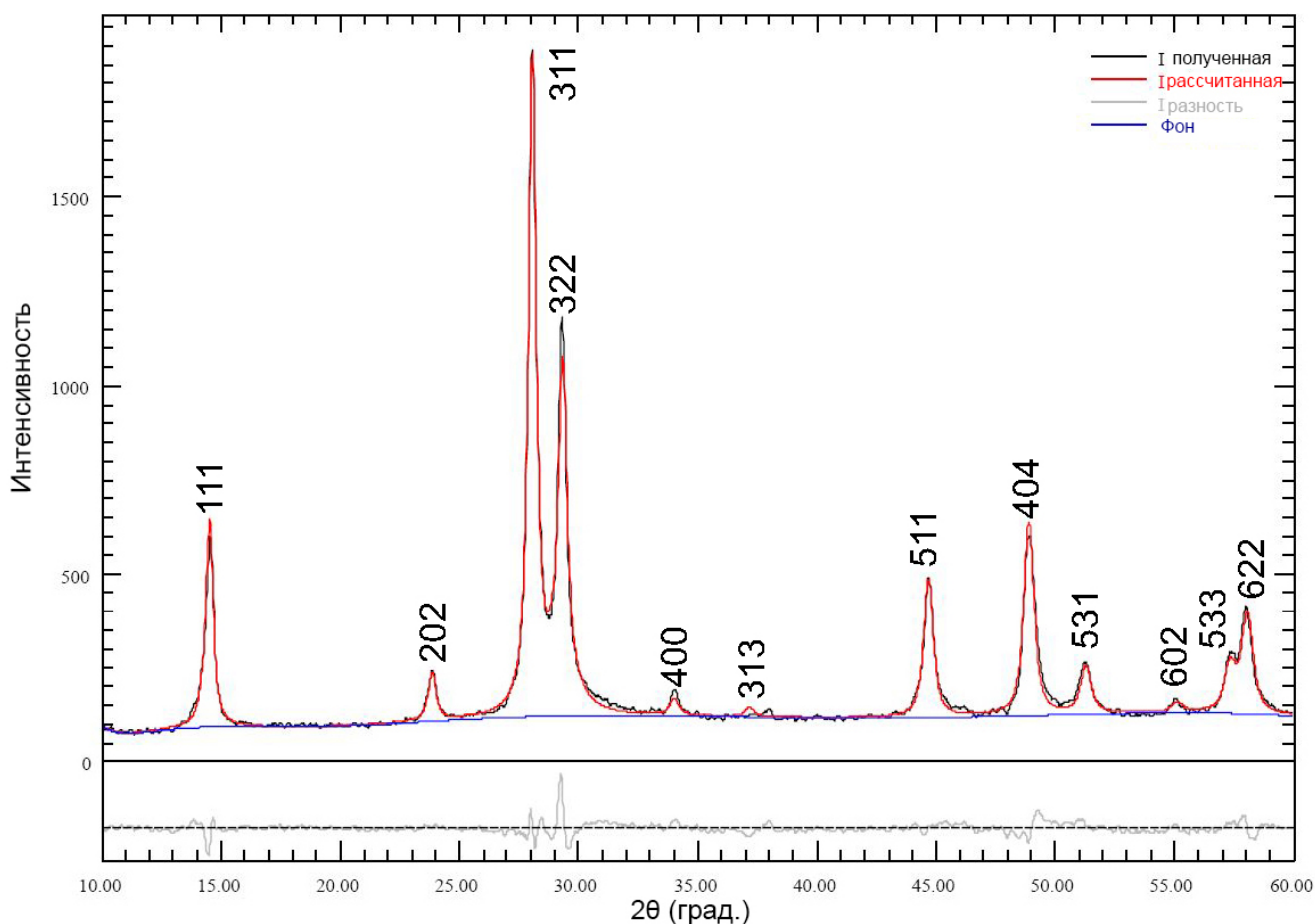


3.2.1. Синтез и исследование электронного строения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$

Соединение $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ было получено твердофазным методом из расплава, что приводит к росту крупных поликристаллических сростков (рисунок 7 (а)). Контроль фазового и элементного состава полученного образца осуществлялся методами РФА и РМА (рисунок 7 (б), таблица 1).



а



б

Рисунок 7. РЭМ фотография поверхности закристаллизованного расплава с кристаллами $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (а). Рентгенограмма соединения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (черная линия – экспериментальная, красная линия – теоретическая, серая линия – разностная, синяя линия - фон) (б).

Согласно рентгенограмме на рисунке 7 (б), соединение индицируется в кубической сингонии с пр.гр. $Fd-3m$, что характерно для структуры β -пирохлора [35]. Уточнение структуры методом Ритвельда показало отсутствие примесных фаз, а параметр ячейки соответствует определенному методом РСА в работе [74] (таблица 1).

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$.

	Данная работа	Литературные данные [74]
Источник	Shimadzu diffractometer XRD-6100, Cu-K α	Agilent Xcalibur E diffractometer, Mo-K α
Химическая формула	$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$	
Молекулярная масса, г/моль	464,79	
Температура, К	298	293
λ , Å	1,5418	0,71073
пр.гр., Z	$Fd-3m$, 8	
a , Å	10,4133(3)	10,3949(3)
Область съемки	10 – 60°2 θ	-14<h<14, -14<k<14, -14<l<14
GOF/S по F^2	1,09	1,270

Элементный состав $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ был подтвержден методом рентгеновского микроанализа, результаты представлены в таблице 2. Анализ полученных данных подтверждает соответствие экспериментального состава стехиометрическому в пределах погрешности ~1 – 2 ат. %. Наличие примесных фаз не обнаружено в пределах чувствительности метода (0.1 масс. %).

Таблица 2. Элементный состав $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в атомных %.

Образец/линия ХРИ	O, K α	Rb, L α	Te, L α	W, L α
Рассчитанный стехиометрический состав $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$	66,67	11,11	16,67	5,56
Состав синтезированного образца	67,80	11,7	15,36	5,15
Состав перетертого образца (18 ч)	66,2	11,22	16,79	5,79
Состав, после фотокаталитического эксперимента	67,42	10,63	16,53	5,42
Состав, после процедуры регенерации	67,92	11,00	15,93	5,16

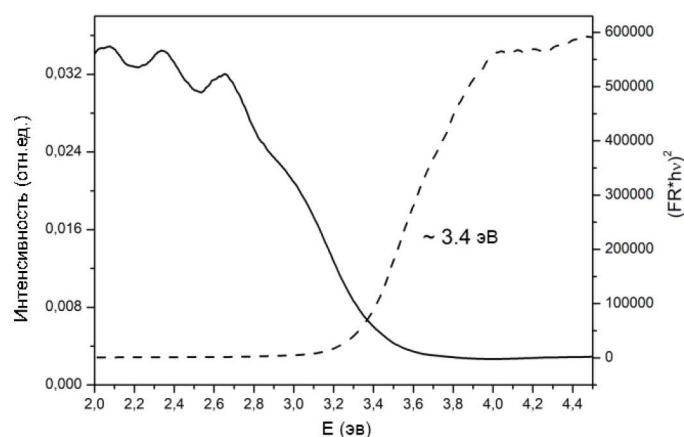
Исследование спектров отражения позволяет исследовать фундаментальное поглощение материала - оптическую ширину запрещенной зоны материала. Ранее в работе [73] фундаментальный край поглощения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ был определен с помощью спектров пропускания, однако определить таким образом ширину запрещенной зоны возможно только в случае отсутствия дополнительных

уровней поглощения в зонной структуре материала. Известно, что сложнооксидные соединения нередко характеризуются дополнительными полосами поглощения с энергией меньше запрещенной зоны [51]. В случае спектров пропускания падающее излучение проходит через всю толщину поликристаллического порошка, спрессованного в таблетку, и интенсивность поглощения на дефектном уровне возрастает по сравнению с фундаментальным поглощением, тогда как в случае спектров отражения поглощение излучения осуществляется в тонком приповерхностном слое материала и интенсивность дефектных уровней оказывается заметно ниже, чем у фундаментального.

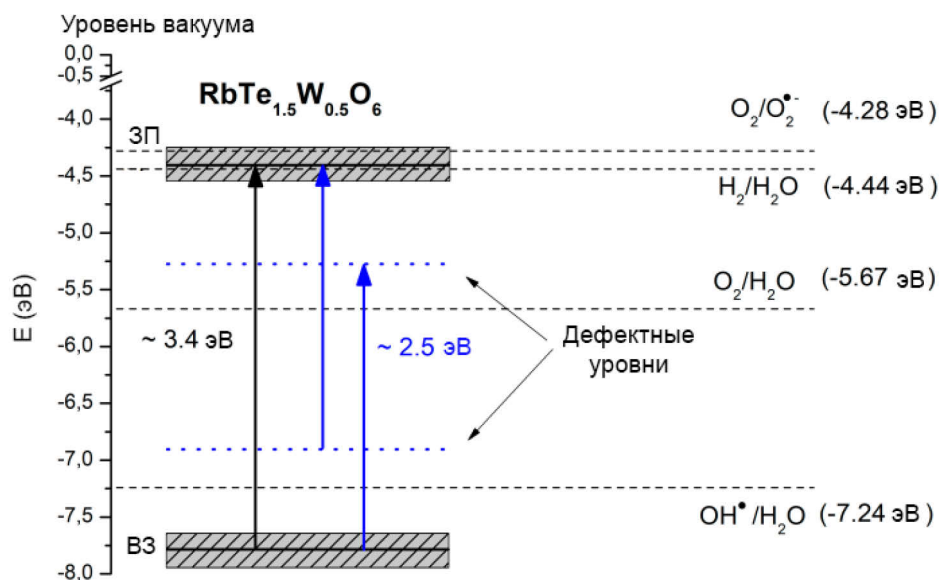
Поэтому для порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ спрессованного в таблетку был дополнительно измерен спектр поглощения (рисунок 8 (а)). Он показал, что фундаментальное поглощение соответствует коротковолновой области при $\sim 3,4$ эВ, тогда как из спектра пропускания было получено значение $\sim 2,5$ эВ [73]. Таким образом, предполагается, что запрещенная зона β -пирохлора $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ лежит в области УФ, но содержит дефектный уровень с поглощением в области видимого света.

Наличие дефектных уровней в запрещенной зоне не является недостатком для фотокаталитических материалов, поскольку оно расширяет диапазон поглощения и также встречается в других соединениях со структурой β -пирохлора (например, KNbWO_6) [51].

Относительное положение дефектного уровня поглощения внутри запрещенной зоны материала не может быть найдено по спектрам поглощения. Он может располагаться на глубине 2,5 эВ как относительно дна зоны проводимости, так и края валентной зоны.



а



б

Рисунок 8. Спектр отражения, функция Кубелки-Мунка (а) и схематичная электронная диаграмма $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (б).

Используя уточненное значение энергии запрещенной зоны, границы зон соединения для водной среды были пересчитаны с использованием уравнения (12) для нелегированного полупроводника с уровнем Ферми, расположенного в середине запрещенной зоны [75, 76]:

$$E_c = \chi - 1/2 E_g - E_0, \quad (12)$$

где E_0 – константа, связывающая электрод сравнения относительно уровня вакуума ($E_0 = 4,5$ эВ для NHE), E_c – нижняя часть зоны проводимости относительно уровня вакуума, χ – электроотрицательность соединения

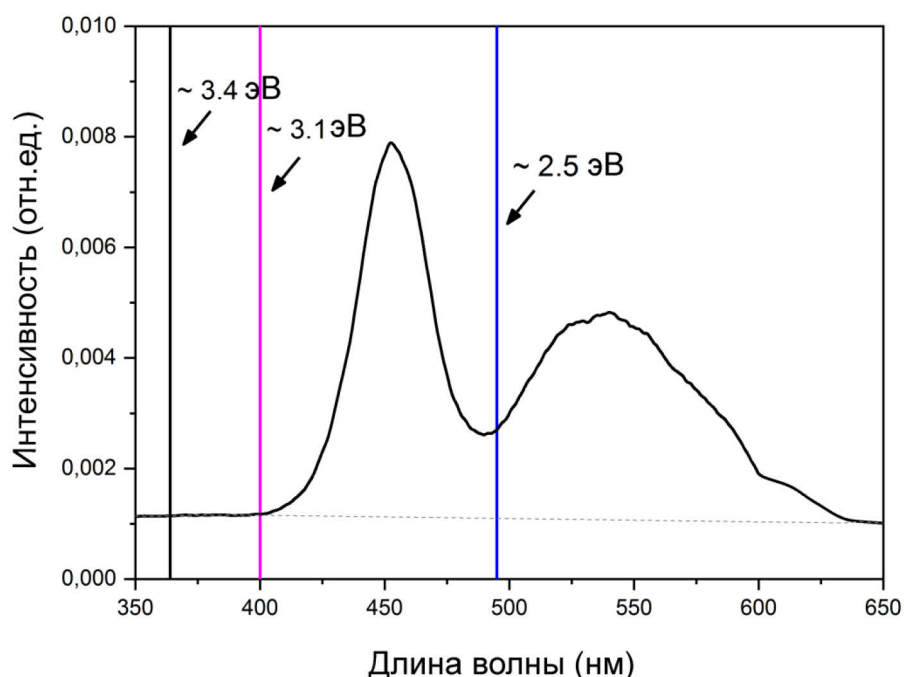
$\chi(\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6) = 6,1$ [73]. Так, значения E_{VB} и E_{CB} составили -7,79 эВ и -4,39 эВ, соответственно.

Обновленная электронная структура $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ показана на рисунке 8 (б), где указаны два возможных варианта расположения дефектного уровня поглощения.

У графического метода Тауца для определения оптической ширины запрещенной зоны существует погрешность определения. Для большинства полупроводников величина погрешности является незначительной, что объясняется резким наклоном функции Кубелки-Мунка в области поглощения. Это позволяет однозначно рассчитать ширину запрещенной зоны. Чем четче и круче проявляется изменение высоты на графике функции $F(R)^2$, тем меньше величина ошибки. В случае оксидных соединений многие исследователи сталкиваются с пологим наклоном на графике Тауца, что должно приводить к увеличению погрешности. В связи с этим была оценена погрешность графического определения ширины запрещенной зоны, и с учетом этого значение для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ составило $3,4 \pm 0,3$ эВ. Используя максимальное и минимальное значения ширины запрещенной зоны (3,7 и 3,1 эВ, соответственно), были получены значения края валентной зоны и дна зоны проводимости. На рисунке 8 (б) показаны положения E_{VB} и E_{CB} в виде заштрихованных прямоугольников с шириной, которая учитывает ошибку определения.

Кроме того, на рисунок 8 (б) нанесены потенциалы окисления и восстановления воды и основных радикалов, которые могут возникать из-за действия генерируемых фотокатализатором электронов и дырок. Так, значение потенциала $\bullet\text{O}_2^-/\text{O}_2$ более отрицательно, чем край E_{CB} (-4,24 эВ) для $E_g = 3,7$ эВ; поэтому теоретически возможно образование суперкислородных радикалов при облучении $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, однако требуется экспериментальное подтверждение. Значение потенциала образования гидроксильных радикалов лежит внутри запрещенной зоны соединения независимо от погрешности определения края валентной зоны, что говорит о возможности образования $\text{OH}\bullet$ радикалов при генерации электронно-дырочных пар.

В связи с тем, что соединение может поглощать свет в видимом диапазоне за счет дефектного уровня, и эта способность является перспективной для фотокатализатора, то последующие эксперименты были осуществлены с использованием светодиодной лампы LED 30W 6500 К и фотокаталитической ячейки, изображенной на рисунке 3. Положения дополнительной полосы поглощения (2,5 эВ), а также основного поглощения для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (3,4 эВ) и начало излучения лампы (3,1 эВ) показаны в спектре лампы (рисунок 9).



Спектр лампы 30W LED, 6500 К, использованной в фотокаталитических экспериментах с указанием полос поглощения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$.

3.2.2. Исследование фотокаталитического разложения красителей

3.2.2.1. Влияние размера частиц фотокатализатора.

Размер частиц фотокатализатора существенно влияет на фотокаталитическую активность соединения. Большие размеры частиц приводят к быстрой рекомбинации электронно-дырочных пар, фотогенерированных под действием света [77]. Так как синтез образца $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ осуществляется охлаждением расплава, то возникает необходимость в получении частиц меньшего размера. Для этого образец подвергался ручному перетиранию в агатовой ступке в спирте, а после диспергированию в шаровой мельнице в

течение нескольких часов. В первую очередь были использованы агатовые шарики с диаметром 1 см.

В таблице 3 представлены результаты исследования порошка при различном времени диспергирования в шаровой мельнице. Перетирание вручную приводит к среднему размеру частиц по объему ~ 6 мкм и достаточно маленькой площади поверхности $\sim 0,729(7)$ м²/г. Вероятно, именно этот размерный эффект сказывается на небольшой конверсии красителя, измеренной в предварительном эксперименте (рисунок 6). Однако, после перетирания в течении 12 часов с шарами диаметром 1 мм наблюдается снижение удельной площади поверхности. Это объясняется формированием агломератов с плотным прилеганием частиц друг к другу так, что пор между ними практически нет. Так как измерение удельной площади поверхности проводится методом БЭТ на основе адсорбции-десорбции азота, предположительно газ не может проникнуть в агломерат, что сказывается на заниженном значении удельной площади поверхности. В тоже время, опираясь на результаты определения размеров частиц методом лазерной дифракции и результаты СЭМ, наблюдается уменьшение размера частиц.

Таким образом, меньший размер частиц, даже с учетом формирования агломератов, в конечном счете предположительно приводит к уменьшению электрон-дырочной рекомбинации и, соответственно, к большей степени разложения красителя.

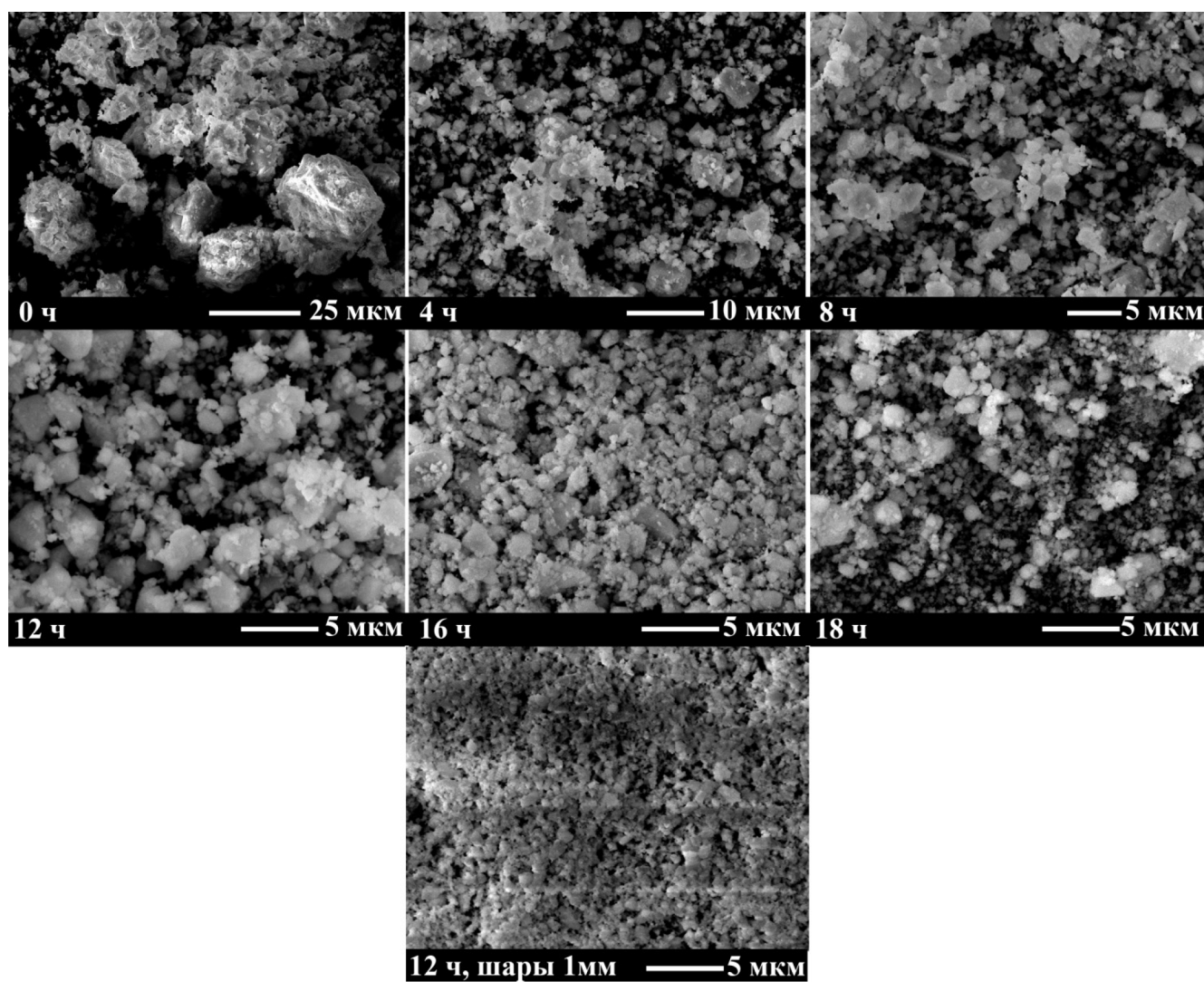
Таблица 3. Средний размер частиц и площадь удельной поверхности $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в зависимости от степени перетирания.

Время перетирания в мельнице, час	Средний размер частиц по объему, мкм	Средний размер частиц по количеству, мкм	Площадь удельной поверхности, м ² /г
0 (10 мм)	6,09(1)	0,33(3)	0,729(7)
4 (10 мм)	3,50(2)	0,27(4)	-
8 (10 мм)	1,20(2)	0,35(4)	-
12 (10 мм)	0,94(2)	0,36(5)	4,452(5)
16 (10 мм)	0,74(3)	0,35(4)	-
18 (10 мм)	0,71(3)	0,35(4)	8,119(7)
12 (1 мм)	0,38(4)	0,28(3)	4,110(5)

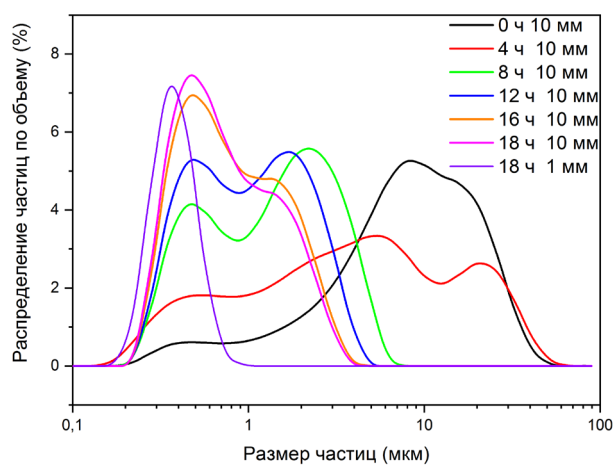
Перетирание образца в мельнице в течение 8 часов уже приводит к понижению среднего размера частиц по объему в 6 раз (1,20 мкм), а после 12-16 часов средний размер частиц практически не меняется и равен ~ 700 нм. На рисунке 10 представлены РЭМ-изображения порошка и графики распределения частиц по размеру по объему и по количеству. Видно, что в течение 12-18 часов происходит перераспределение между максимумами зависимости распределения размера частиц по объему 0,5 мкм и 1,7 мкм, которое приводит к росту наноразмерной и уменьшению микронной фракции. Результаты микроскопии подтверждают, что с увеличением времени перетирания происходит разрушение агломератов частиц, и они выравниваются по форме и размерам. Диспергирование порошка в шаровой мельнице в течение 18 часов приводит к повышению удельной поверхности образца в 8 раз.

Также из рисунка 10 (б) и таблицы 3 можно отметить, что распределение размеров частиц по количеству, измеренное методом лазерной дифракции и из данных микроскопии, практически не зависит от времени диспергирования и составляет около 300-400 нм. Хотя в порошке содержится больше число наноразмерных частиц, однако они занимают небольшой объем относительно крупных агломератов, что приводит к более высоким значениям среднего размера из распределения по объему. Так как в процессе фотокатализа используется навеска с определенной массой, то объемное распределение более корректно будет характеризовать свойства материала.

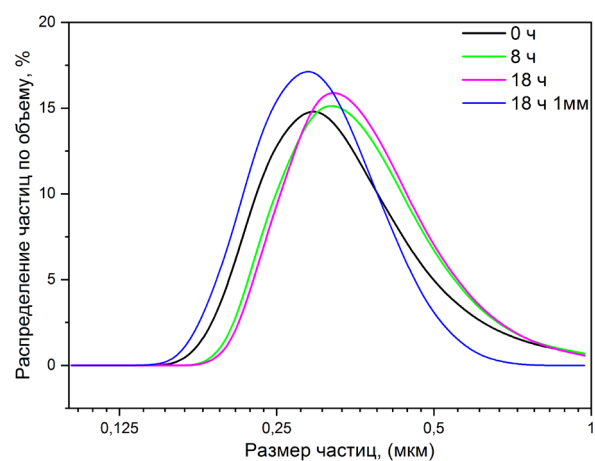
Использование шаров из оксида циркония с диаметром 1 мм в течение 18 часов снижает средний размер частиц до 380 нм. Данный порошок был исследован методами РФА и РМА (рисунок 7; таблица 2) для подтверждения фазовой и элементной стабильности, примесей от ступки и шаров в образце в пределах погрешности метода обнаружено не было.



а



б



в

Рисунок 10. РЭМ-изображения (а), распределения размера частиц по объему (б) и по количеству (в) в зависимости от времени перетирания порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$.

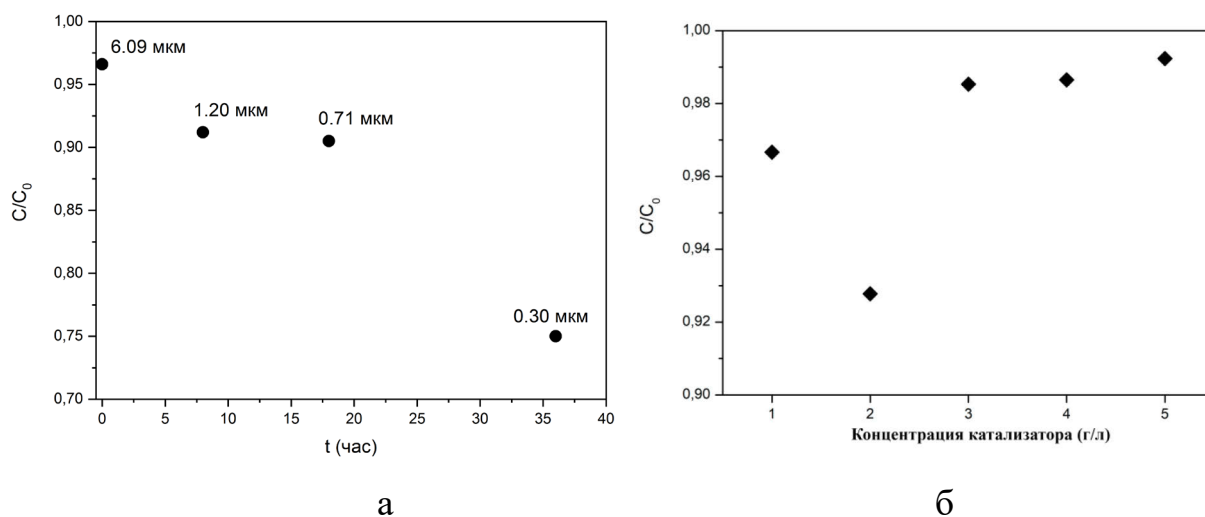


Рисунок 11. Влияние времени перетирания (а), концентрации (б) порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ на фотоокисление метиленового синего в течение 120 минут.

Анализируя результаты экспериментов по фотокаталитическому окислению метиленового синего, заметно, что порошок с размером частиц около 300 нм приводит к наибольшей конверсии (рисунок 11 (а)). Таким образом, для последующих экспериментов использовался порошок $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ предварительно диспергировавшийся в шаровой мельнице в течение 12 часов с использованием шариков с диаметром 1 мм.

3.2.2.2. Влияние концентрации фотокатализатора.

Концентрация фотокатализатора (г/л) существенно влияет на протекание процесса фотокатализа [78]. При облучении раствора красителя в отсутствие катализатора идет реакция гомогенного фотолиза, и только при добавлении порошка начинается процесс фотоокисления. Из-за недостаточной концентрации порошка в объеме раствора, процесс фотокаталитического окисления может протекать с более низкой скоростью, а при избыточной концентрации, фотокатализатор может препятствовать проникновению излучения в массу раствора и рассеянию света, что приводит к замедлению реакции и фотолиза, и фотокатализа. На примере разложения метиленового синего было установлено, что оптимальная концентрация $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ составляет 2 г/л в 20 мл/л раствора красителя (рисунок 11 б).

3.2.2.3. Влияние строения красителя и кинетика процесса фотокаталитического окисления.

Так как процесс фотокаталитического разложения загрязнений основан на окислении органических соединений образующимися в процессе фотокатализа радикалами, то способность к разложению органических загрязнений также зависит от строения органического соединения [78]. Для исследования влияния строения органических соединений на процесс фотокатализа с использованием $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, были использованы красители: метиленовый синий (МС), метиловый оранжевый (МО), родамин Ж (РЖ).

Было обнаружено, что метиленовый синий и родамин Ж окисляются порошком $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ значительно легче, чем метиловый оранжевый (рисунок 12). Вероятно, это связано с природой строения красителей, так метиленовый синий и родамин Ж при диссоциации в водных растворах приобретают положительный заряд (13) – (15), а метиловый оранжевый – отрицательный (15):

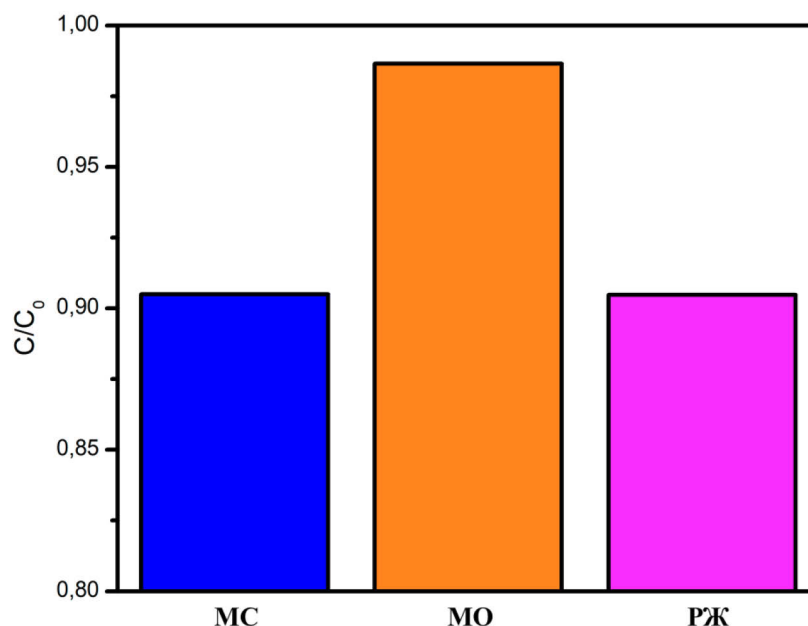
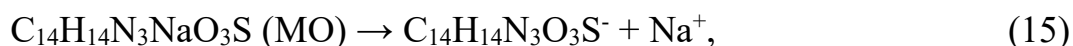
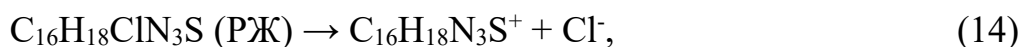
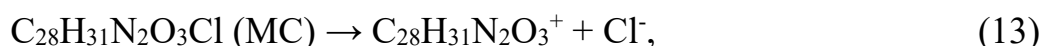
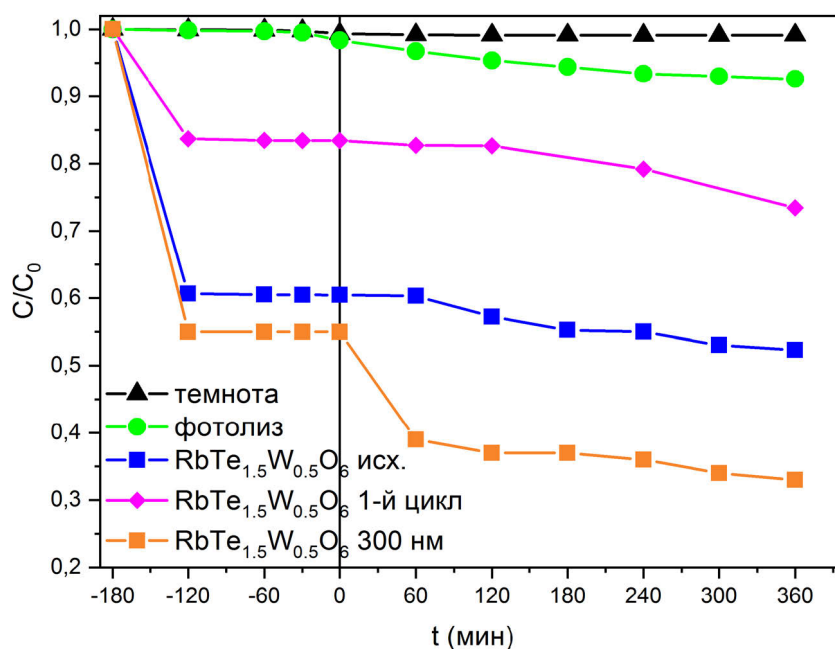


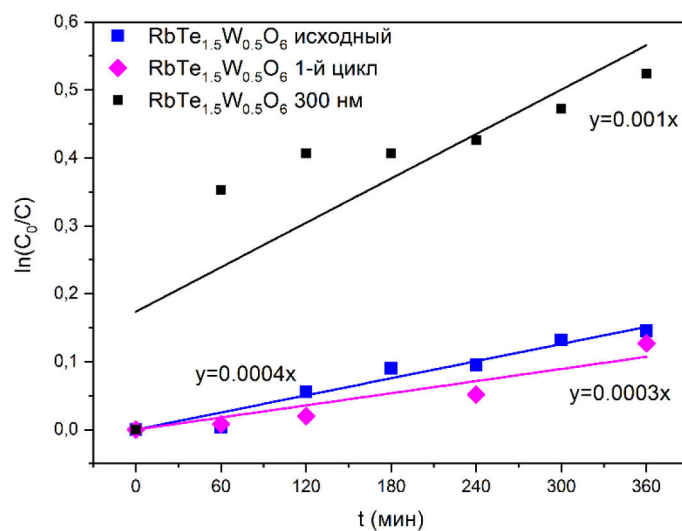
Рисунок 12. Влияние типа красителя на процесс фотоокисления с использованием порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (1 час).

Так как соединение $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ является сложным оксидом, то, вероятно, на его поверхности присутствует кислород, за счет взаимодействия с которым положительно заряженные частицы легче адсорбируются материалом. Темновые эксперименты с фотокатализатором показали, что адсорбция метиленового синего и родамина Ж заметно выше, чем у метилового оранжевого, и изменение концентрации $((C_0-C)/C_0) \cdot 100\%$ после 60 минут составляет 18,5%, 13,8% и 0,7% для родамина Ж, метиленового синего и метилового оранжевого, соответственно. Таким образом, лучшая адсорбция красителей приводит к повышению фотокаталитической активности материала.

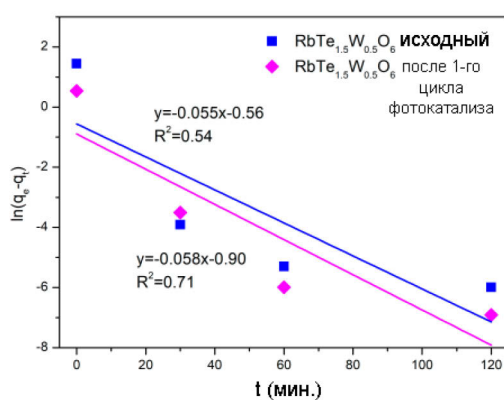
Процесс фотоокисления метиленового синего с использованием порошков $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ со средним размером частиц 700 нм и 300 нм в течение 6 часов показан на рисунке 13. Зависимость изменения концентрации красителя от времени не включает вклад адсорбции. Конверсия в результате фотоокисления составляет около 30% для 700 нм и 44% для 300 нм. Степень превращения красителя (адсорбция + фотокаталитическое разложение) составляет около 50% для 700 нм и 70% для 300 нм.



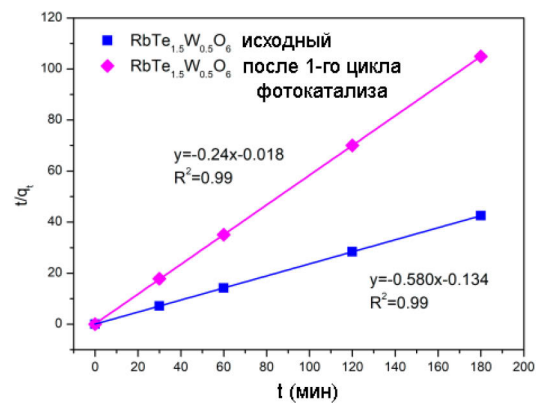
а



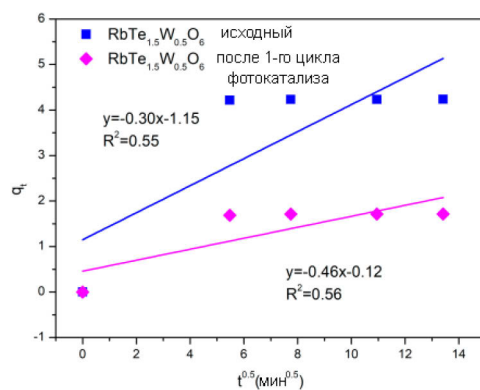
б



в



г



д

Рисунок 13. Фотоокисление метиленового синего с использованием исходного и восстановленного порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в течение 6 часов (а), зависимость $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ от времени для процесса фотоокисления метиленового синего (б), кинетические зависимости процесса адсорбции в рамках модели Лагергрена

(в), модели твердофазной емкости и хемосорбции (г) и модели диффузии в поры и полости адсорбента (д).

Кинетическая кривая фотокаталитического разложения может быть описана в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда как реакция псевдопервого порядка (16) (рисунок 13 (б)) [39]:

$$-\ln \frac{C}{C_0^*} = k_i \cdot t, \quad (16)$$

где C – концентрация красителя, C_0^* – концентрация красителя после адсорбции, t – время облучения, k_i – константа реакции. Наклон кривой дает кажущуюся константу скорости реакции $\sim 0,00040(4)$ мин⁻¹ для 700 нм и $\sim 0,02600(7)$ мин⁻¹ для 300 нм.

Для описания кинетики процесса адсорбции принято использовать одну из трех моделей взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом:

- В рамках модели Лагергрена, которая основана на емкости твердого вещества-адсорбента [79], уравнение (17);
- В рамках модели твердофазной емкости и хемосорбции [79] уравнение (18);
- В рамках модели, при которой лимитирующей реакцией является диффузия адсорбата в поры и полости адсорбента [80] уравнение (19).

Кинетические уравнения, соответствующие каждой из перечисленных моделей можно записать следующим образом:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (17)$$

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right), \quad (18)$$

$$q_t = k_1 t^{1/2} + I, \quad (19)$$

где q_e (мл/г) – равновесная адсорбционная емкость; q_t (мл/г) – адсорбционная емкость в момент времени t (мин); k_1 (1/мин) – константа скорости реакции псевдо первого порядка; k_2 (г/мг мин) – константа скорости реакции псевдо второго порядка; k_1 – константа скорости реакции диффузии

адсорбата в поры и полости адсорбента. Адсорбционная емкость рассчитывается следующим образом по формулам (20) – (22):

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} V, \quad (20)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} V, \quad (21)$$

$$q_t = k_1 t^{1/2} + I, \quad (22)$$

где C_i (мг/л) – начальная концентрация красителя (20 мг/л); C_e (мг/л) – равновесная концентрация красителя; C_t (мг/л) – концентрация красителя в момент времени t (мин); M (г) – масса навески фотокатализатора (100 мг); V (л) – объем раствора красителя (50 мл).

Экспериментальные результаты, описанные в рамках каждой из трех моделей, представлены на рисунке 13. В таблице 4 приведены рассчитанные параметры для каждой кинетической модели.

Таблица 4. Параметры процесса адсорбции красителя метиленового синего на поверхности $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ в рамках различных кинетических моделей.

Условия		$RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ исходный	$RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ восстановленный
q_{exp} (мг/г)		4,24	1,72
Модель Лагергрена	q_e (мг/г)	1,75	1,79
Модель твердофазной емкости и хемосорбции	k_1 (1/мин)	0,06(3)	0,06(3)
	R_1^2	0,54	0,71
	q_e (мг/г)	4,17	1,72
	k_2 (г/мг•мин)	0,2400(1)	0,5800(1)
	R_2^2	0,99	0,99
Модель диффузии адсорбата в поры и полости адсорбента	I (мг/г)	1,15	0,12
	k_I (мг/г•мин ^{0,5})	0,3(1)	0,5(1)
	R_3^2	0,55	0,56

Результаты анализа кинетических зависимостей показывают, что процесс адсорбции красителя метиленового синего на поверхности $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ лучше всего описывается уравнением модели твердофазной емкости и хемосорбции (параметр корреляции 0,99). Это говорит о том, что лимитирующей стадией процесса является химическая сорбция (хемосорбция), включающая участие валентных сил через перенос заряда (электронов) между молекулами красителя и поверхностью $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$. Такое предположение означает, что на поверхности фотокатализатора присутствует отрицательный заряд, который успешно адсорбирует положительно заряженные частицы метиленового синего. Это согласуется с результатами исследования влияния природы красителя на адсорбцию и скорость фотокаталитической реакции с использованием соединения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$.

3.2.3. Исследование механизма фотокаталитического разложения метиленового синего

3.2.3.1. Определение активных радикалов.

Гидроксильные $\text{OH}\cdot$ радикалы являются наиболее важными активными частицами в процессе фотоокисления органических соединений [81, 82], поэтому был проведен эксперимент по подтверждению образования $\text{OH}\cdot$ в водном растворе с использованием порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ под действием видимого света.

Определение присутствия $\text{OH}\cdot$ происходит с использованием терефталевой кислоты, которая при взаимодействии с ними переходит 2-гидрокситерефталевую кислоту, которая способна к флуоресценции на длине волны ~ 425 нм при возбуждении длиной волны 280 нм [83]. Для удобства отделения навески катализатора от раствора красителя в экспериментах был использован только порошок с размером частиц 700 нм.

В раствор $1 \cdot 10^{-3}$ М терефталевой кислоты и $2 \cdot 10^{-3}$ М NaOH поместили навески $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, после чего провели фотокаталитический эксперимент по установленной методике в течение 1 часа. Были получены спектры флуоресценции растворов терефталевой кислоты без облучения (1), терефталевой кислоты после 60 минут облучения (2), терефталевой кислоты с порошком

$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ без облучения (3) и терефталиевой кислоты с порошком $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ после 60 минут облучения (4) (рисунок 14). Из рисунка 14 видно, что сигнал фотолюминесценции наблюдается только для раствора (4), что подтверждает формирование $\text{OH}\cdot$ образцом $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в водном растворе.

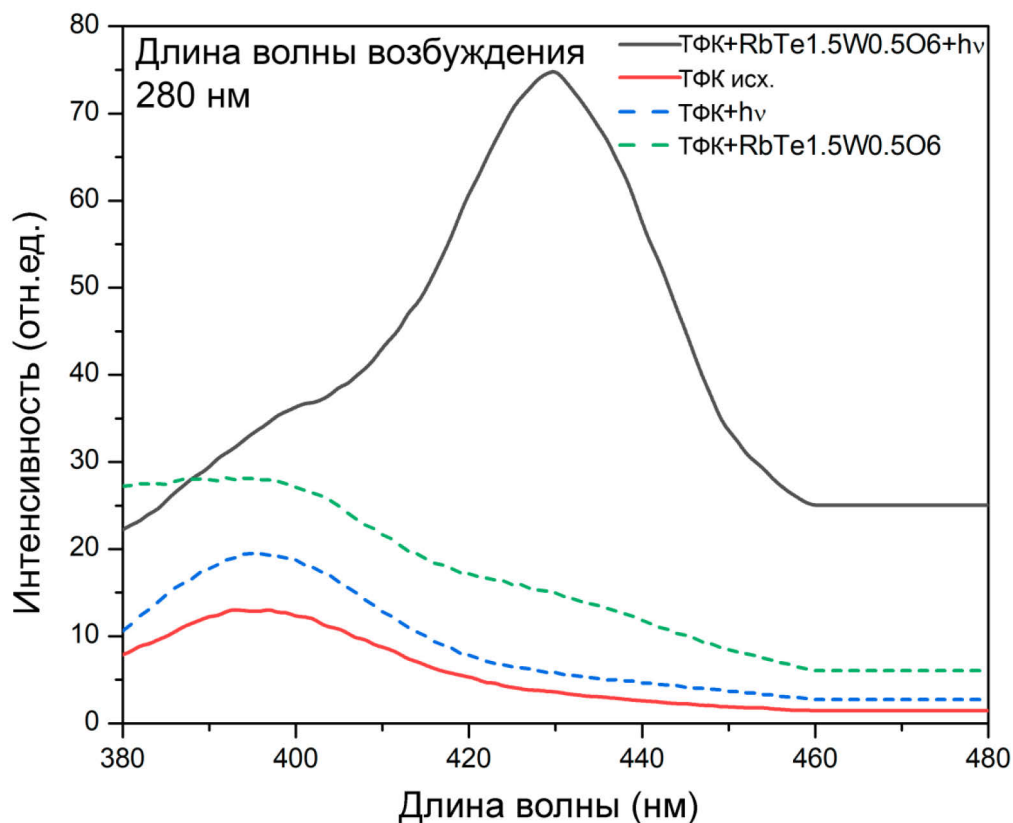


Рисунок 14. Спектры флуоресценции растворов терефталиевой кислоты без облучения (ТФК), терефталиевой кислоты после 60 минут облучения (ТФК + $h\nu$), терефталиевой кислоты с порошком $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ без облучения (ТФК + $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$) и терефталиевой кислоты с порошком $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ после 60 минут облучения (ТФК + $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ + $h\nu$).

Чтобы изучить механизм фотоокисления и установить активные частицы, образующиеся на поверхности в процессе фотокаталитического окисления, требуются дополнительные эксперименты с захватчиками радикалов. Более того, такое исследование может прояснить положение зоны проводимости относительно потенциала формирования суперкислородного радикала и корректность определения предела погрешности для полос поглощения. Подходящие захватчики были использованы для определения видов радикалов

[82], образующихся на поверхности $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в тех же экспериментальных условиях, которые использовались ранее для исследования фотокаталитической активности.

После добавления изопропанола степень конверсии МС снижается слабо по сравнению с контрольным экспериментом (таблица 5). Это означает, что, хотя гидроксильные радикалы образуются в реакционной системе и вступают в реакцию с органическими загрязнителями, они не являются основными активными радикалами для разложения красителя.

Таблица 5. Эффективность фотоокисления МС на поверхности $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ с различными захватчиками радикалов в течение 2 часов.

Система	Тип захватчика	Конверсия МС
$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (700 нм)	-	10 %
$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (700 нм) + изопропанол	$\bullet\text{OH}$	8 %
$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (700 нм) + ЭДТА	h^+	25 %
$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (700 нм) + акриламид	$\bullet\text{O}_2^-$	~1 %
$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (300 нм)	-	33,4 %
$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (300 нм) + ЭДТА	h^+	22,9 %

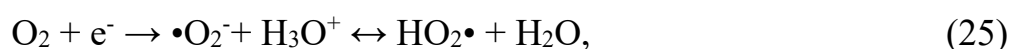
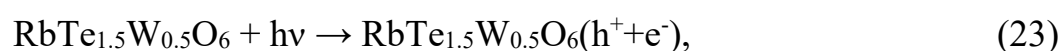
Еще одним важным наблюдением является увеличение конверсии МС для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ после добавления захватчика дырок – ЭДТА, так как дырки принимают участие в образовании гидроксильных радикалов. Ожидалось такое же поведение реакционной системы, как и в эксперименте с добавлением изопропанола, однако после добавления ЭДТА конверсия МС увеличивается почти в 2 раза. Таким образом, когда мы убираем дырки из реакционной системы, фотоокисление становится более эффективным по сравнению с контрольным экспериментом. Это можно объяснить явной тенденцией к рекомбинации образующихся электронно-дырочных пар на поверхности $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (700 нм). Рекомбинация носителей заряда является одной из распространенных проблем фотокаталитических материалов, приводящей к низкой конверсии. С одной стороны, частицы $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ довольно большого размера (~ 700 нм) могут

увеличить вероятность электронно-дырочной рекомбинации на дефектах кристаллической структуры при миграции из объема на поверхность. С другой стороны, поверхность катализатора может обладать специфическими состояниями поверхности, которые могут вести себя как ловушки носителей заряда, или это может быть следствием наличия дополнительной полосы поглощения в видимом свете.

Добавление захватчика дырок приводит к уменьшению рекомбинации на поверхности катализатора и лучшему разделению зарядов, поэтому генерируемые электроны эффективно взаимодействуют с растворенным кислородом с образованием суперкислородного радикала. Таким образом, наблюдаемая довольно низкая степень конверсии МС (15% за 10 часов) для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ с размером частиц 700 нм преимущественно связана с сильной рекомбинацией.

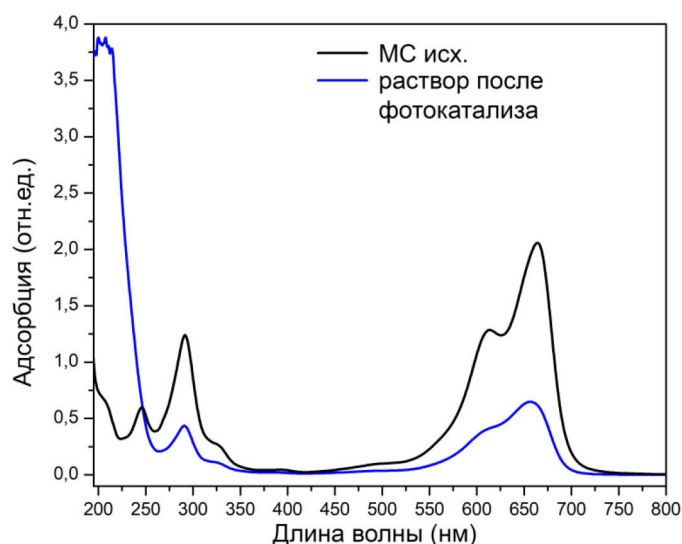
При использовании порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ с размером частиц 300 нм с захватчиком дырок конверсия МС немного снижается. Это подтверждает гипотезу о сильной электронно-дырочной рекомбинации при размере частиц 700 нм.

Основываясь на данных спектроскопии и экспериментах с захватчиками, реакции, активируемые видимым светом процессы на поверхности $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, могут быть записаны следующим образом (23) – (26):

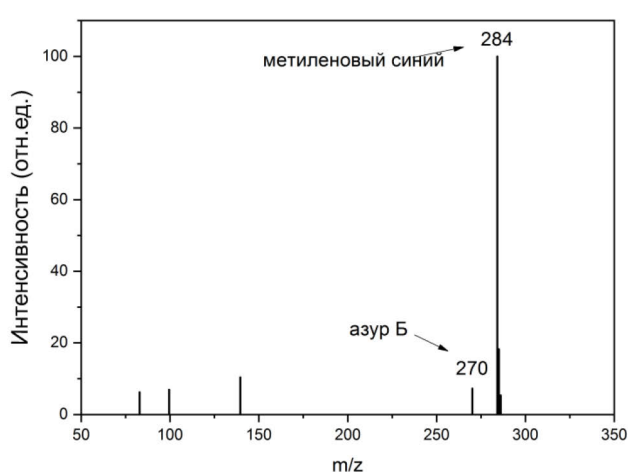


3.2.3.2. Определение продуктов фотокаталитического разложения.

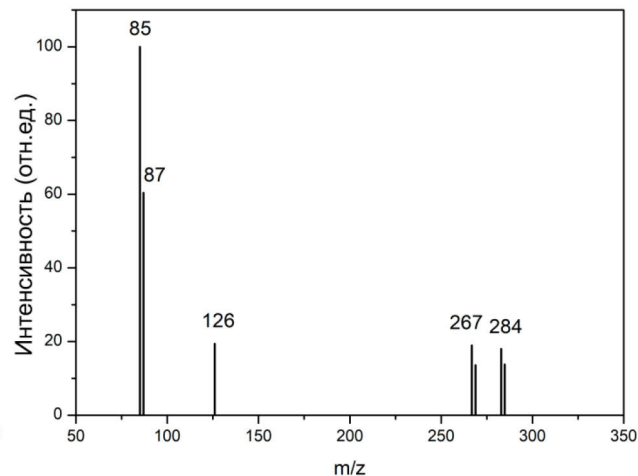
Исследование продуктов окисления красителя было проведено для эксперимента с $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (300 нм) в качестве фотокатализатора из-за более значительной конверсии красителя. Разница между исходным МС и раствором после 6-часового фотокаталитического разложения с использованием $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (300 нм) в качестве фотокатализатора показана на рисунке 15.



а



б



в

Рисунок 15. Спектры поглощения (а) МС до и после фотокаталитического разложения; масс-спектры исходного МС (б) и раствора МС после 6-часового фотокаталитического разложения с использованием $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (300 нм) (в).

Согласно рисунку 15 (а), наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения МС при ~ 664 нм. Это подтверждает, что обесцвечивание раствора МС связано с разложением красителя, а не с превращением МС в бесцветную лейкоформу (ЛМС), которая обладает полосой поглощения при 256 и 314 нм [84]. Масс-спектр растворов был получен методом прямого ввода (рисунки 15 (а), (б)). Из них видно, что исходный раствор МС содержит не только молекулы метиленового синего (m/z 284), но и примесь азур Б (m/z 270). Азур Б -

распространенная примесь красителя метиленового синего; она легко образуется в небольших количествах под воздействием солнечного света на исходную молекулу путем ее деметилирования.

На рисунке 15 (в) показан масс-спектр продуктов окисления МС. Следует отметить, что исходный МС с m/z 284 в спектре все еще присутствует, но интенсивность значительно ниже по сравнению с раствором перед облучением. Масс-спектр для окисленного раствора МС показывает присутствие продукта деметилирования с m/z 267 (рисунок 15 (б)). Связи N–CH₃ в молекуле МС являются самыми слабыми и разрушаются первыми при окислении, поэтому результат хорошо согласуется с другими работами [85-87]. Наиболее распространенный продукт деметилирования обычно обладает m/z 256 (азур А) [88, 89], но в данном случае наблюдается дегидрирование связей N–CH₃ для продукта деметилирования, в результате чего образуется m/z 267 (рисунок 15 (б)).

Более того, масс-спектр окисленного раствора МС показывает наличие низкомолекулярных органических продуктов с m/z 85, 87 и 126, которые отсутствуют в исходном растворе. Таким образом, о присутствии ароматических продуктов разложения свидетельствует пик при 126 m/z , в то время как продукты с 85 и 87 m/z являются результатом раскрытия кольца с образованием некоторых аминоксоединений (рисунок 15). Это является дополнительным свидетельством того, что гидроксильные радикалы почти не принимают участия в процессе окисления и их количество незначительно, поскольку аминогруппы NH₂- обычно окисляются до OH- в присутствии OH•.

Итак, основываясь на результатах масс-спектрометрии, возможный путь разложения МС приведен на рисунке 16. Следует отметить, что отсутствие промежуточных продуктов с молекулярной массой от 267 до 126 m/z может быть связано с различной скоростью разложения соединений. Вероятно, такие промежуточные продукты недостаточно стабильны по сравнению с простыми аминами, которые накапливаются при фотокаталитическом окислении в растворе.

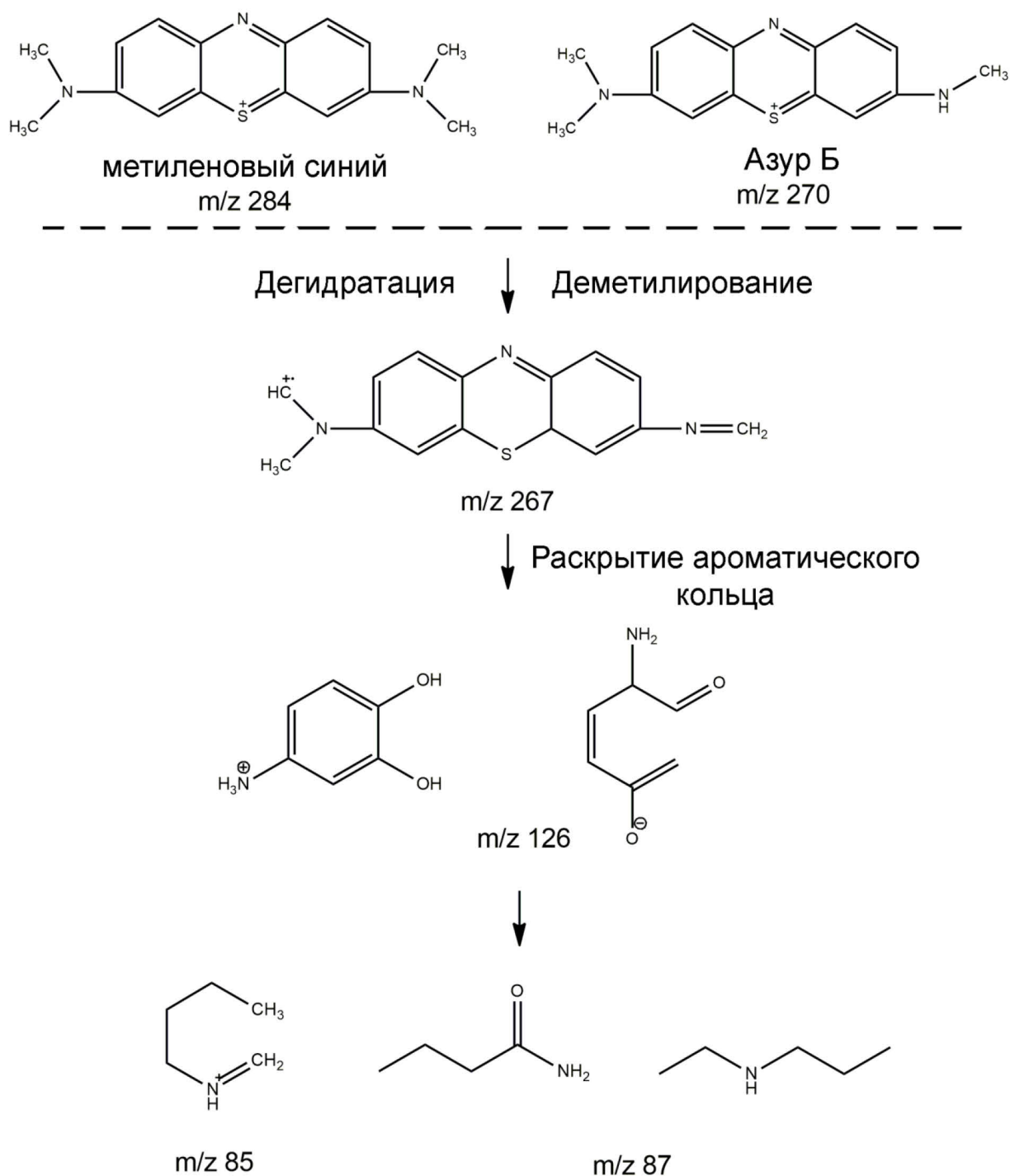


Рисунок 16. Возможный путь фотокаталитического разложения МС с использованием $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в качестве фотокатализатора.

3.2.3.3. Исследование фазовой стабильности порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в процессе фотокаталитического окисления.

Фазовая стабильность соединения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ была изучена на каждой стадии эксперимента. Сравнивая рентгенограммы исходного соединения с

рентгенограммами образцов после всех стадий фотокаталитических процессов, подтверждается сохранение структуры β -пирохлора (рисунок 17 (а)). Также анализируя элементный состав порошка после фотокатализа (таблица 2), видно, что он также соответствует стехиометрическому и вымывания щелочного элемента не происходит.

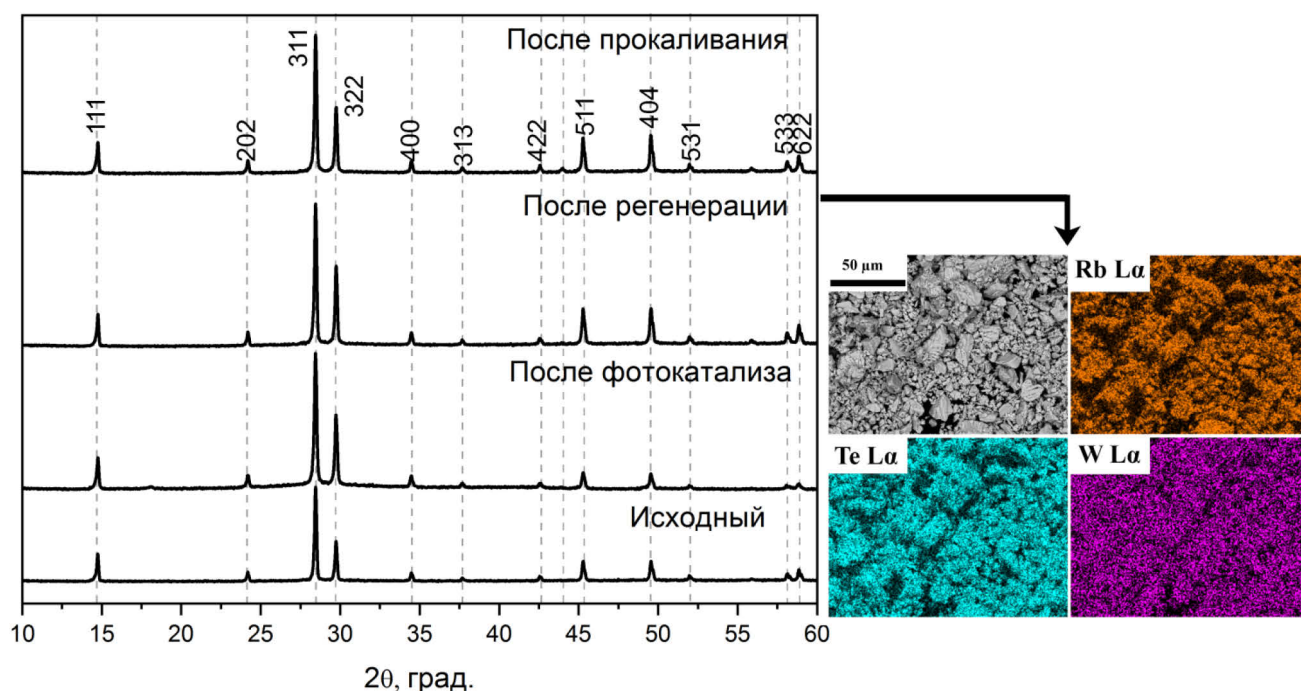


Рисунок 17. Результаты РФА для образцов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ на разных стадиях эксперимента (а), карты распределения элементов для порошка после регенерации (б).

Повторное использование порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ после процесса фотокатализа для разложения МС в тех же условиях не приводит как к заметной адсорбции, так и к фотоокислению. В связи с этим были проведены процедуры по очистке порошка, включающие очистку в спирте и отжиг.

Регенерацию образца после первого цикла фотокаталитического окисления проводили в несколько этапов: отмывка порошка в воде и спирте в ультразвуковой ванне (1), отжиг высушенного порошка при температуре 400°C (2). Сохранение фазы соединения β -пирохлора $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ после регенерации подтверждалось методами рентгенофазового анализа и растровой электронной

микроскопии с применением рентгеновского микроанализа (рисунок 17 (б), таблица 2).

Процесс фотоокисления с порошком после (1) стадии регенерации, которая включает только отмывку в спирте и в воде в ультразвуковой ванне, не приводит к какому-либо заметному изменению концентрации красителя в течение 2 часов. Однако после (2) стадии, а именно отжиг отмывого образца при 400°C , приводит к адсорбции красителя после 60 минут $\sim 16,6\%$, а полная конверсия метиленового синего после 6 часов составляет $26,5\%$, что в два раза меньше, чем для первого цикла (рисунок 13). Кинетическая кривая процесса в рамках модели реакции псевдопервого порядка показана на рисунке 13 (б), а кажущаяся константа скорости реакции составляет $\sim 0,00030(2) \text{ мин}^{-1}$, что меньше, чем для исходного порошка. Процесс адсорбции регенерированного порошка также описывается кинетической моделью реакции псевдовторого порядка, и это говорит о том, что природа процесса адсорбции красителя не меняется.

3.2.3.4. Исследование химического состава поверхности $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в процессе фотокаталитического окисления.

Детальное исследование химического состояния поверхности необходимо для изучения особенностей процесса фотоокисления, и оно было выполнено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Состав поверхности и степени окисления $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ на каждом этапе эксперимента были исследованы методом РФЭС. Также путем оценки состояния поверхности была определена эффективность процесса регенерации. Пересчитанный состав поверхности для оценки стехиометрии в сравнении с объемным составом $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ приведен в таблице 6. Было установлено, что содержание рубидия отличается для образцов после синтеза, фотокаталитического окисления и регенерации, в то время как содержание других элементов достаточно стабильно.

Таблица 6. Состав поверхности соединения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, полученный с помощью РФЭС в атомных %.

Образец/ Элемент	O	Rb	Te	W
Состав исходного порошка	57,15	17,75	17,23	7,87
Состав порошка, после фотокаталитического процесса	63,93	7,04	21,41	7,63
Состав порошка, после процедуры регенерации	59,05	14,11	18,35	7,15

Фотоэлектронные спектры высокого разрешения для линий C 1s, O 1s, W 4f, Te 3d, Rb 3d, N 1s и S 2p и их разложения изображены на рисунках 18 (а–г). Положение пиков изменяется в пределах погрешности измерения. Это позволяет предположить, что во время фотокаталитического окисления и процесса регенерации не происходит значительного перераспределения зарядов элементов.

Для более точного определения содержания рубидия на поверхности образца был получен спектр Rb 3d ($\sim 109,1 - 109,4$ эВ), включающий компонент Te 4p (рисунок 18 (б)) [90]. Спектр Te 3d содержит один основной компонент, соответствующий валентному состоянию Te^{4+} , а также дополнительный незначительно низкий компонент, соответствующий теллуру с более низким зарядовым состоянием (рисунок 18 (г)) [90]. Теллур со степенью окисления +6 не наблюдался из-за релаксации кристаллической решетки на поверхности частиц порошка и наличия дефектов кристаллической решетки, приводящих к перераспределению электронов на поверхности. Такое отличие в составе поверхности исследуемого образца в данной работе от предыдущего исследования [49], вероятно, связано со степенью измельчения частиц порошка, что и приводит к возрастанию количества дефектов поверхности.

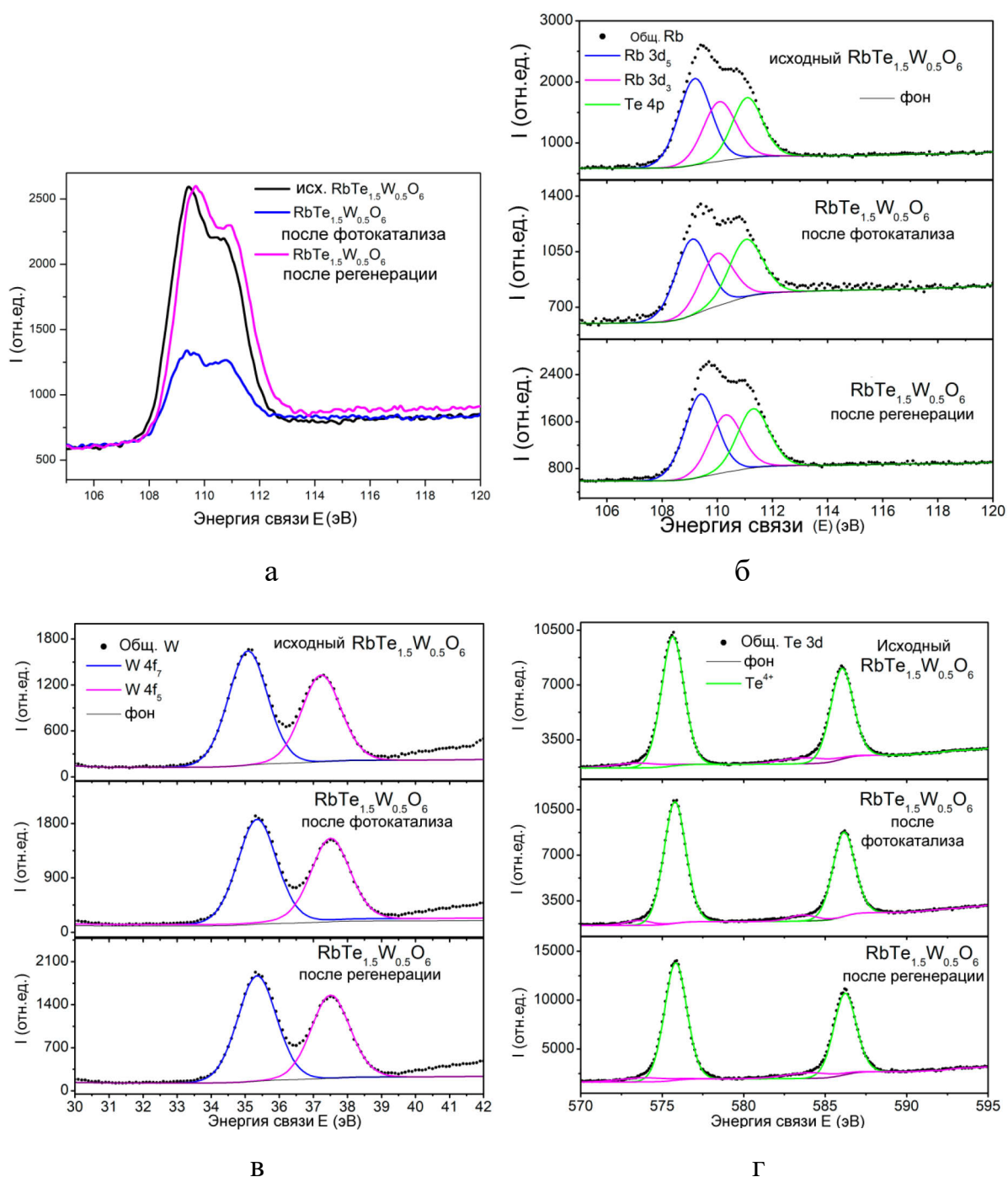


Рисунок 18. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения областей Rb 3d (а, б), W 4f (в) и Te 3d (г).

Спектр линии O 1s (рисунок 19 (в)) содержит три компонента: вклад связи Me-O (~ 530 эВ) относится непосредственно к образцу, в то время как два других (~ 531,5 и ~ 533 эВ) связаны с естественным загрязнением поверхности образца соединениями, адсорбированными из воздуха [91]. Однако можно отметить уменьшение содержания загрязнений на поверхности образца после

взаимодействия с красителем и после процесса регенерации, что, по-видимому, указывает на пассивацию поверхности образца и меньшее взаимодействие с компонентами воздуха.

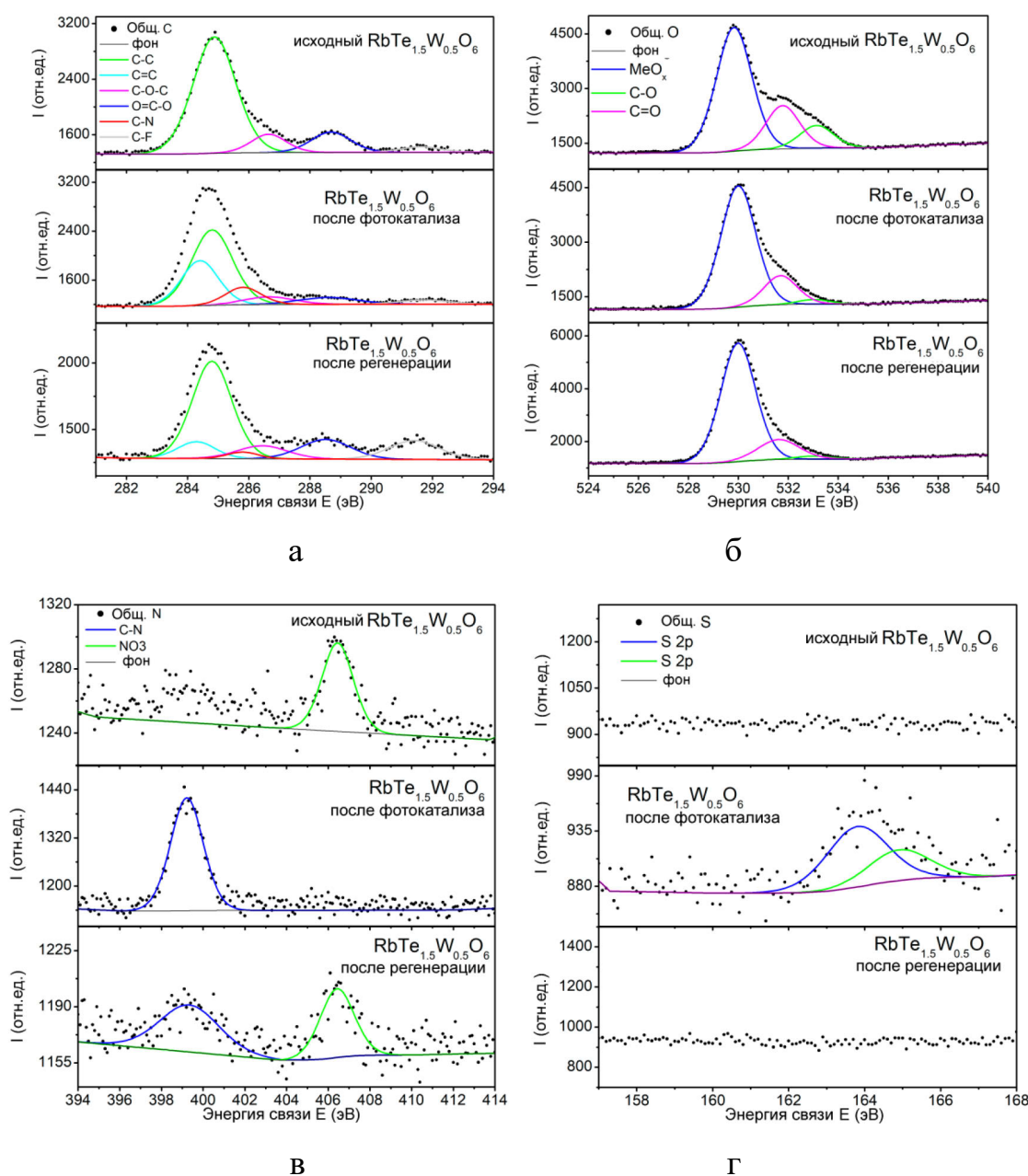


Рисунок 19. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения областей C 1s (а), O 1s (б), N 1s (в) и S 2p (г).

Результаты РФЭС подтвердили наличие 1,06 ат. % S и 3,88 ат. % N на поверхности порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ после процесса фотокатализа. Положения пиков при $\sim 163,8$ эВ S 2p и $\sim 399,2 - 399,3$ эВ N 1s относятся к связям C-S и C-N [90, 91], которые содержатся в MC ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$). После процесса регенерации

количество азота уменьшается до 1,47 ат. %, в то время как сера на поверхности отсутствует. Это можно объяснить тем, что на поверхности располагался не только адсорбированный краситель МС, но и продукты разложения без серы, которые практически не десорбируются. Более того, небольшое количество компонента NO_3^- (~ 406,5 эВ) может наблюдаться в области N 1s для исходного и регенерированного порошка, что, вероятно, связано с гидролизированным рубидием на поверхности.

Спектры углерода C 1s показаны на рисунке 19 (а). Исходный порошок характеризуется небольшим загрязнением углеродом на поверхности, которое преимущественно представлено связями C–C (~ 284,8 эВ, 77,5 ат. % отн. к общему C), в то время как вклады O=C–O (~ 288,5 эВ 12,5 ат. % отн. к общему C) и C–O–C (~ 286,4 эВ, 10 ат. % отн. к общему C) невелики в общем пике C 1s. Это объясняется адсорбцией соединений углерода и кислорода из атмосферы и подтверждается значительным количеством связей C=O (~ 532 эВ) и C–O (~ 533 эВ) в пике O 1s.

Общее количество обнаруженного углерода на поверхности $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ незначительно увеличивается после фотокаталитического процесса и уменьшается примерно в два раза после регенерации. Однако форма пика C 1s заметно меняется из-за различных соотношений компонентов, а также из-за появления линий, связанных с углеродом молекулы МС: C=C (~ 284,4 эВ), C–N (~ 285,8 эВ) (рисунок 19 (а)) [90-92]. После фотокаталитического окисления МС вклад связей C=C (отн. к общему C), C–O (отн. к общему C) и C–N (отн. к общему C) составляет 26,6 ат. %, 6 ат. % и 9,9 ат. % отн. к общему C, соответственно. Регенерация порошка приводит к заметному уменьшению общего количества C и C=C (10 ат. % отн. к общему C), C–O–C (10,3 ат. % отн. к общему C) и C–N (3,3 ат. % отн. к общему C) (рисунок 19(а)).

Также методом РФЭС было изучено распределение концентрации элементов по глубине образца. Для профилирования использовалась сканирующая ионная пушка (Ar^+) с ускоряющим напряжением 3 кВ. Зависимость

концентрации углерода, азота и серы от глубины травления показана на рисунке 20 (а–в).

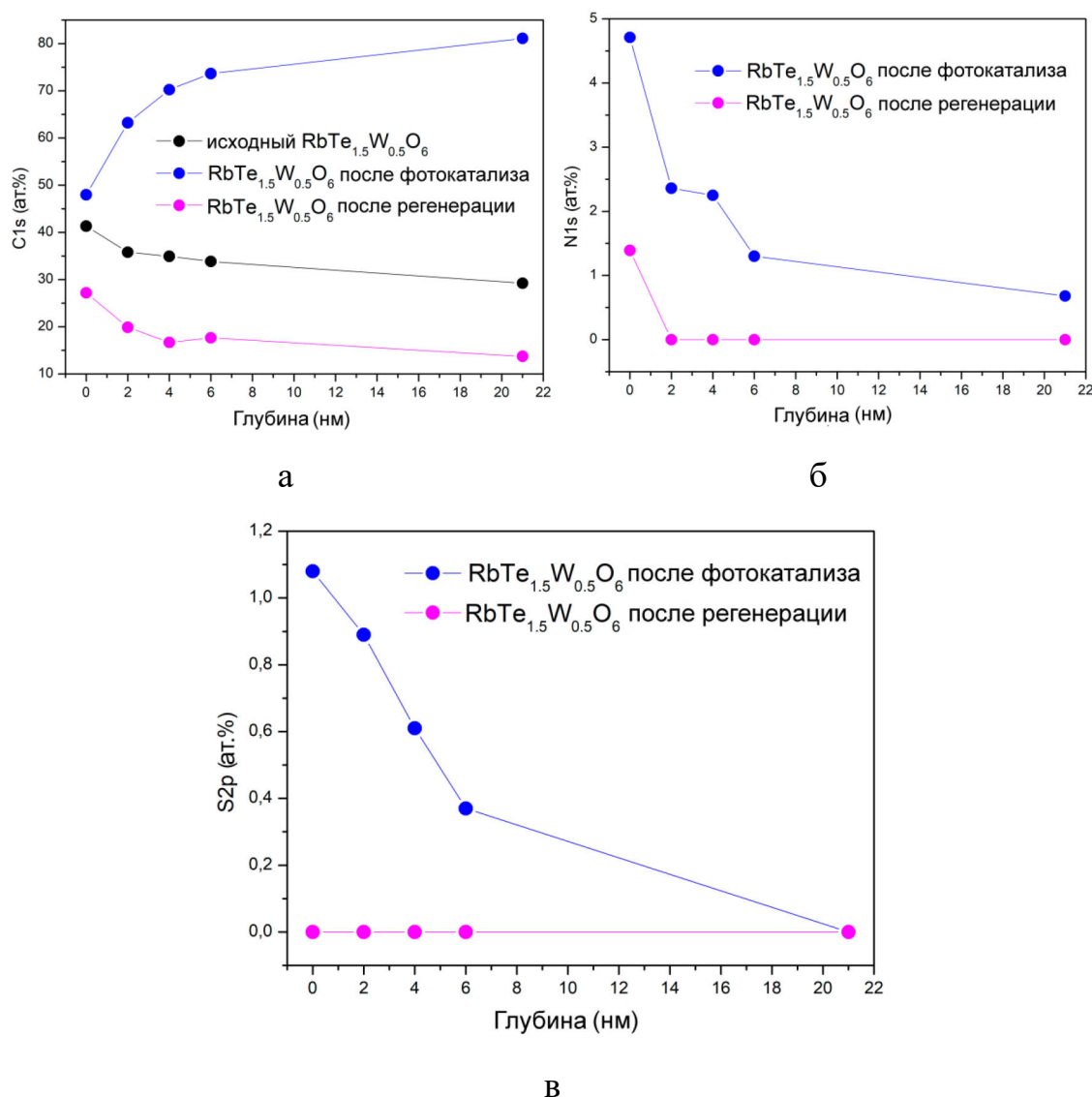


Рисунок 20. Изменение количества C 1s (а), N 1s (б) и S 2p (в) по глубине с помощью анализа методом РФЭС.

Зависимость концентрации серы и азота от глубины указывает на то, что эти элементы содержатся на поверхности образца после фотокатализа на глубине до 6 нм. Однако после регенерации, концентрация серы на поверхности образца становится незначительной, и MC и N-содержащие продукты ее разложения присутствуют на поверхности вплоть до глубины 2 нм.

Присутствие небольшого количества азота при глубине травления более 6 нм можно объяснить порошковой природой образца, а поверхность не может

быть полностью обработана ионным пучком из-за ее шероховатости. В то же время краситель содержится на поверхности образца на глубине до 6 нм, и дальнейшее травление образца приводит к травлению частиц порошка на одной стороне, обращенной к ионной пушке, в то время как краситель остается нетронутым на другой стороне частиц. Это может объяснить поведение концентрации углерода во время травления поверхности образца после фотокатализа.

Поверхностный состав исходного $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ соответствует объемному (таблицы 6) за исключением увеличения содержания Rb с 11,7 ат. % до 17,75 ат. %. Однако после фотокаталитического окисления количество Rb резко снижается до 7,04 ат. % (рисунок 18 (а)), тогда как форма пика не меняется (рисунок 18(б)).

Процесс регенерации, включающий только промывку в этаноле при воздействии ультразвука, не приводит к восстановлению содержания Rb до первоначального уровня (11,49 ат. %), что объясняет отсутствие фотокаталитической активности этого порошка. Однако спекание промытого порошка при 400°C приводит к заметному увеличению Rb (14,11 ат. %); после этого процесса порошок способен снова инициировать фотокаталитическое окисление, хоть и в два раза хуже, чем исходный порошок. Однако уменьшение общей конверсии красителя связано с изменением степени адсорбции, тогда как фотокаталитическое разложение все еще составляет около 10%.

Таким образом, фотокаталитическая активность $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ может быть связана с присутствием избытка атомов Rb на поверхности, что создает специфическое состояние поверхности, при котором происходит фотокаталитическое окисление.

Ионы щелочных металлов располагаются в туннелях октаэдрического каркаса в структуре β -пирохлора, что часто приводит к их высокой подвижности в кристаллической структуре [34, 93]. Поверхностное состояние кристаллической структуры обычно отличается от объемного, поэтому, вероятно, превышение содержания Rb объясняется их миграцией из объема на поверхность. Анионы

ОН⁻, которые всегда присутствуют в водном растворе, легко притягиваются к положительно заряженной поверхности избыточным Rb⁺, что, скорее всего, приводит к наличию отрицательного заряда на поверхности и специфической адсорбции катионных красителей на «-Rb-O⁻» центрах.

3.2.4. Выводы к разделу 3.2.

1. Подобраны оптимальные условия фотоокисления с использованием сложного оксида состава RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆. Исследовано влияние размера частиц, концентрации фотокатализатора, а также – природы органического красителя на конверсию красителя МС. Таким образом, разработана методика подготовки образца состава RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ для измерения фотокаталитической активности и исследования фотокаталитических свойств.

2. Установлено электронное строение соединения RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆. Ширина запрещенной зоны составляет 3,4 эВ и соответствует УФ диапазону. Внутри запрещенной зоны находится один дополнительный уровень поглощения с энергией 2,51 эВ, что соответствует видимому диапазону света.

3. Фотокаталитическая активность соединения RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ в отношении разложения метиленового синего под действием видимого света составила 30% за 6 часов. Определено, что процесс фотокаталитического окисления описывается уравнением псевдопервого порядка, а кажущаяся константа скорости реакции составляет ~ 0,02600(7) мин⁻¹.

4. Проведено исследование поверхности соединения RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ на всех этапах фотокаталитического разложения метиленового синего методом РФЭС и установлены оптимальные условия регенерации образца. Определено, что поверхностное состояние соединения, отвечающее за процесс фотоокисления, характеризуется повышенным по сравнению со стехиометрическим содержанием атомов рубидия.

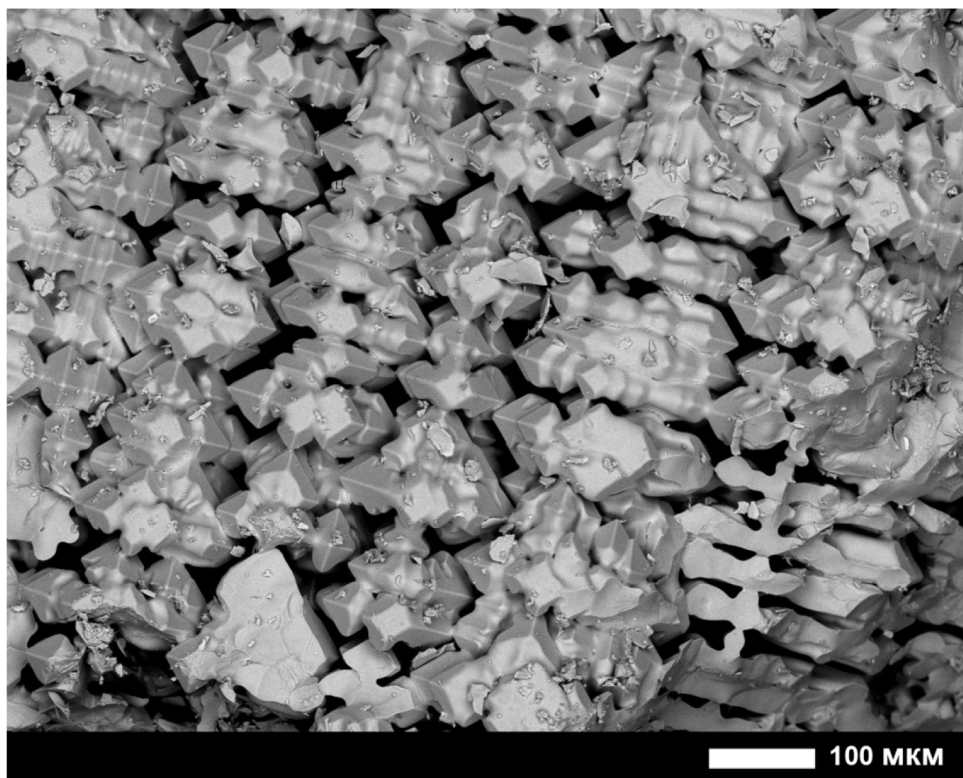
5. Экспериментально установлено, что основными активными радикальными частицами в исследуемой системе являются образующиеся суперкислородные радикалы, хотя в системе также образуются гидроксильные радикалы.

6. На основе данных полученных методом ВЭЖХ-МС предложен путь фотокаталитического окисления МС, разложение идет до образования простых ароматических соединений.

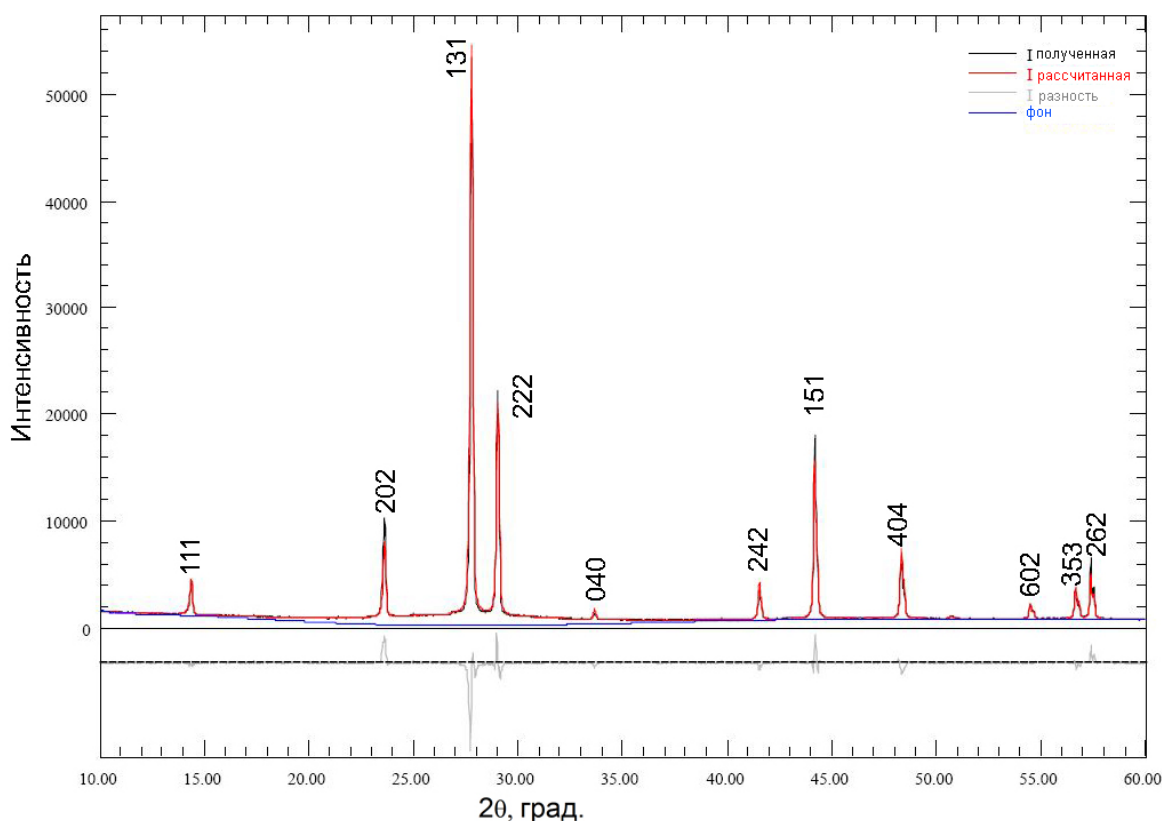
3.3. Исследование фотокаталитических свойств β -пирохлора состава CsTeMoO_6

3.3.1. Синтез и исследование электронного строения соединения CsTeMoO_6

Как и в случае $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, синтез CsTeMoO_6 осуществляется твердофазно в расплаве, что позволяет получать поликристаллы большого размера (рисунок 21 (а)).



а



б

Рисунок 21. РЭМ-фото синтезированных кристаллов CsTeMoO_6 (а). Рентгенограмма соединения CsTeMoO_6 (черная линия – экспериментальная, красная линия – теоретическая, серая линия – разностная, синяя линия – фон) (б).

Синтезированный порошок CsTeMoO_6 исследован методами РФА и РМА для контроля фазового и элементного состава. Согласно данным рентгенофазового анализа и уточнению структуры методом Ритвельда, образец характеризуется классической структурой β -пирохлора с кубической симметрией и пр.гр. $Fd-3m$, а примеси других фаз или непрореагировавших реагентов отсутствуют (рисунок 21 (б), таблица 7). Значение параметра элементарной ячейки согласуется с параметром элементарной ячейки для выращенных монокристаллов [48].

Таблица 7. Параметры кристаллической структуры CsTeMoO₆.

Название	Данная работа	Литературные данные [48]
Источник	Shimadzu diffractometer XRD-6100, Cu-K α	Bruker D8 Quest diffractometer, Mo-K α
Химическая формула	CsTeMoO ₆	
Молекулярная масса, г/моль	452,45	
Температура, К	298	100
λ , Å	1,5418	0,71073
пр.гр., Z	$Fd-3m$, 8	
a , Å	10,6412(3)	10,5892(5)
Область съемки	10-60°2 θ	-19 < h < 19, -19 < k < 19, -19 < l < 19
GOF/S по F ²	2,67	1,130

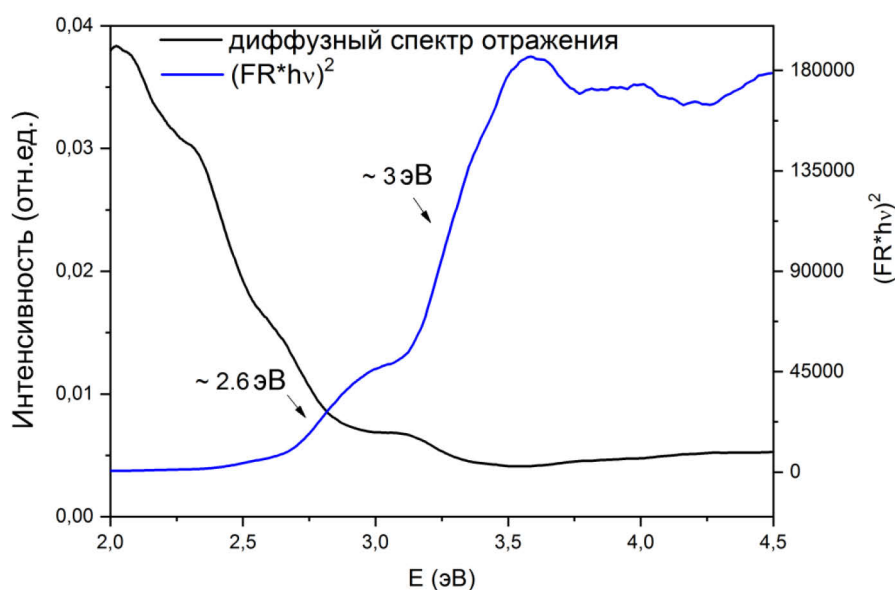
Согласно данным рентгеновского микроанализа, состав порошка соответствует стехиометрическому, а примеси обнаружены не были (таблица 8).

Таблица 8. Элементный состав порошка CsTeMoO₆ в атомных %.

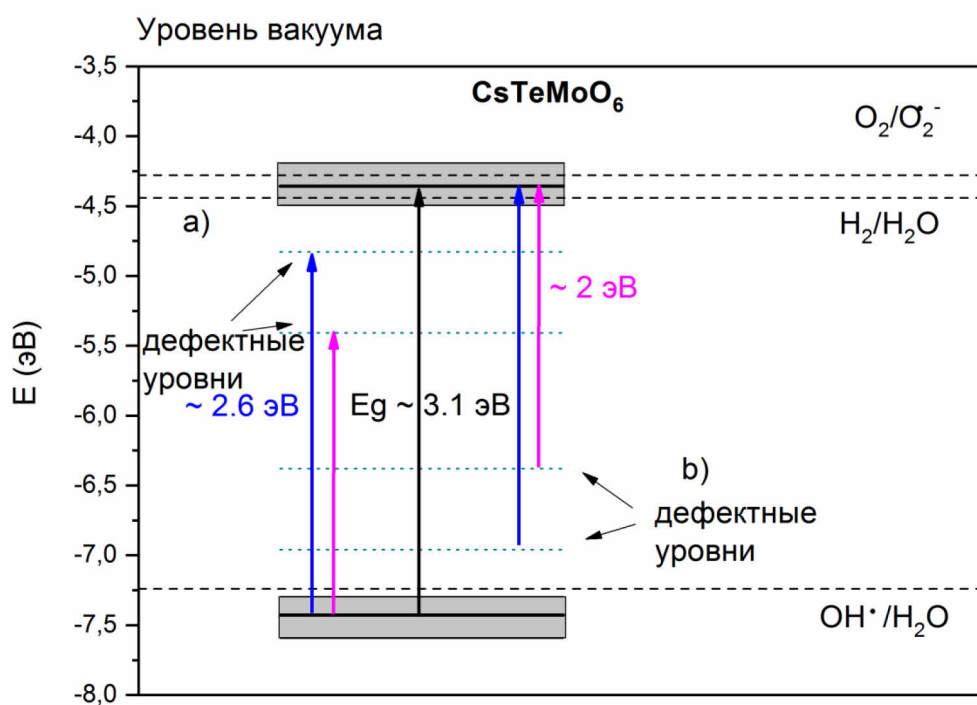
Образец/линия ХРИ	O, K α	Cs, L α	Te, L α	Mo, L α
Стехиометрический состав	66,67	11,11	11,11	11,11
Синтезированный образец	66,46	11,60	10,44	11,50
Образец после перетирания	66,13	11,72	10,55	11,59
Образец после фоторазложения МО	64,53	13,14	10,93	11,39
Образец после фоторазложения МС	66,14	8,44	12,71	12,71
Образец после регенерации	66,30	11,20	10,60	11,90

Аналогично исследованию образца RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆, для CsTeMoO₆ ранее были проведены исследования оптической запрещенной зоны только с помощью спектроскопии пропускания [73]. Результаты исследование спектра отражения CsTeMoO₆ показывают, что фундаментальное поглощение соответствует коротковолновой области при ~ 3,1 эВ, тогда как из спектров пропускания ранее было получено значение ~ 2 эВ. Таким образом, запрещенная зона CsTeMoO₆, как и RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆, содержит дефектный уровень с поглощением в области видимого

света. Кроме того, в случае CsTeMoO_6 на спектре диффузного отражения присутствует дополнительная полоса поглощения при $\sim 2,6$ эВ, что также характеризует видимый свет (рисунок 22 (а)).



а

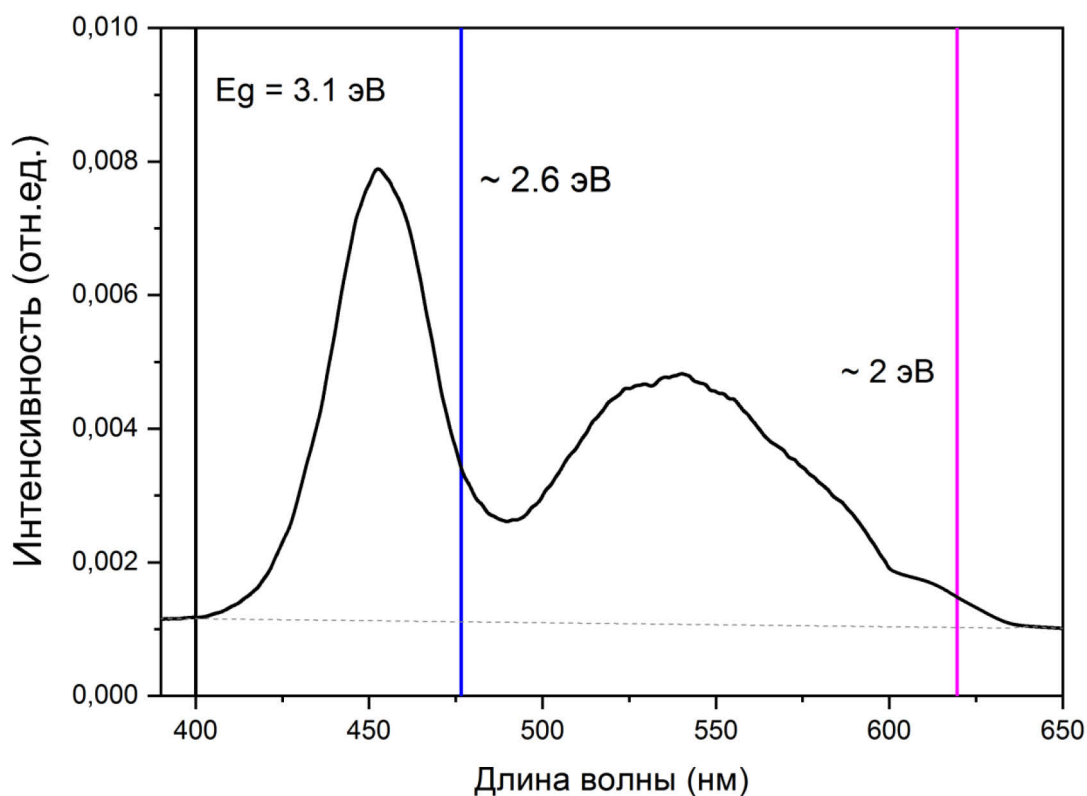


б

Спектр диффузного отражения и функция Кубелки-Мунка (а), схематичная электронная диаграмма CsTeMoO_6 (б).

Положение полученных полос поглощения не может быть найдено по спектрам поглощения; они могут располагаться на значениях 2 и 2,6 эВ относительно нижней части зоны проводимости или верхней части валентной зоны.

Положения дополнительных полос поглощения, а также фундаментального поглощения для CsTeMoO_6 указаны в спектре лампы, используемой для фотокаталитических экспериментов (рисунок 23). Таким образом, несмотря на широкую запрещенную зону, соединение CsTeMoO_6 способно к фотоокислению красителей в видимом свете, что определенно связано с полосами поглощения при 2 эВ, 2,5 эВ и 2,6 эВ внутри запрещенной зоны.



Спектр лампы 30W LED, 6500 K, использованной в фотокаталитических экспериментах с указанием полос поглощения CsTeMoO_6 .

Используя обновленное значение энергии запрещенной зоны, границы зон для водной среды были пересчитаны с использованием теории полной атомной электроотрицательности [75, 76]. Электроотрицательность соединения составляет $\chi(\text{CsTeMoO}_6) = 5,89$ [73], соответственно положения E_C и E_V равны -4,34 эВ и -

7,44 эВ. Обновленная электронная структура CsTeMoO₆ показана на рисунке 22 (б), где указаны два варианта расположения дефектных уровней поглощения.

Для оптической ширины запрещенной зоны CsTeMoO₆ определена погрешность, которая составила $E_g = 3,1 \pm 0,3$ эВ. На рисунке 22 (б) E_C и E_V представлены в виде серых прямоугольников, которые учитывают ошибки определения. Такая погрешность значительно превышает разницу между потенциалом окисления-восстановления $\bullet O_2^-/O_2$ и уровнем E_C . Таким образом, E_C может быть рассчитана как -4,19 эВ для максимального значения $E_g = 3,4$ эВ в пределах погрешности. Такое положение зоны проводимости допускает образование $\bullet O_2^-$. Также согласно зонной структуре допустимо образование гидроксильных радикалов.

3.3.2. Исследование фотокаталитического разложения красителей

3.3.2.1. Влияние размера частиц фотокатализатора.

На рисунке 24 показаны РЭМ-изображения порошка CsTeMoO₆ и его объемное распределение частиц по размерам после различного времени диспергирования. Перетирание в агатовой ступке полученного поликристаллического образца является наименее эффективным способом минимизации размера частиц порошка, и приводит к среднему размеру $\sim 3,60(2)$ мкм и удельной площади поверхности 0,215(5) м²/г (таблица 9). Поэтому, как и в случае подготовки RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆, была использована планетарная мельница с шариками диаметром 1 см и 1 мм, и наиболее подходящие результаты были получены после 18 часов диспергирования с шарами 1 см. Дальнейшее перетирание не приводит к значительному уменьшению размера частиц, поэтому для фотокаталитических экспериментов мы использовали порошок со средним размером частиц $\sim 670(4)$ нм и удельной площадью поверхности 11,911(4) м²/г. Хотя использование шаров диаметром 1 мм приводит к уменьшению размера частиц, соединение CsTeMoO₆ распадается с образованием фазы, обогащенной молибденом.

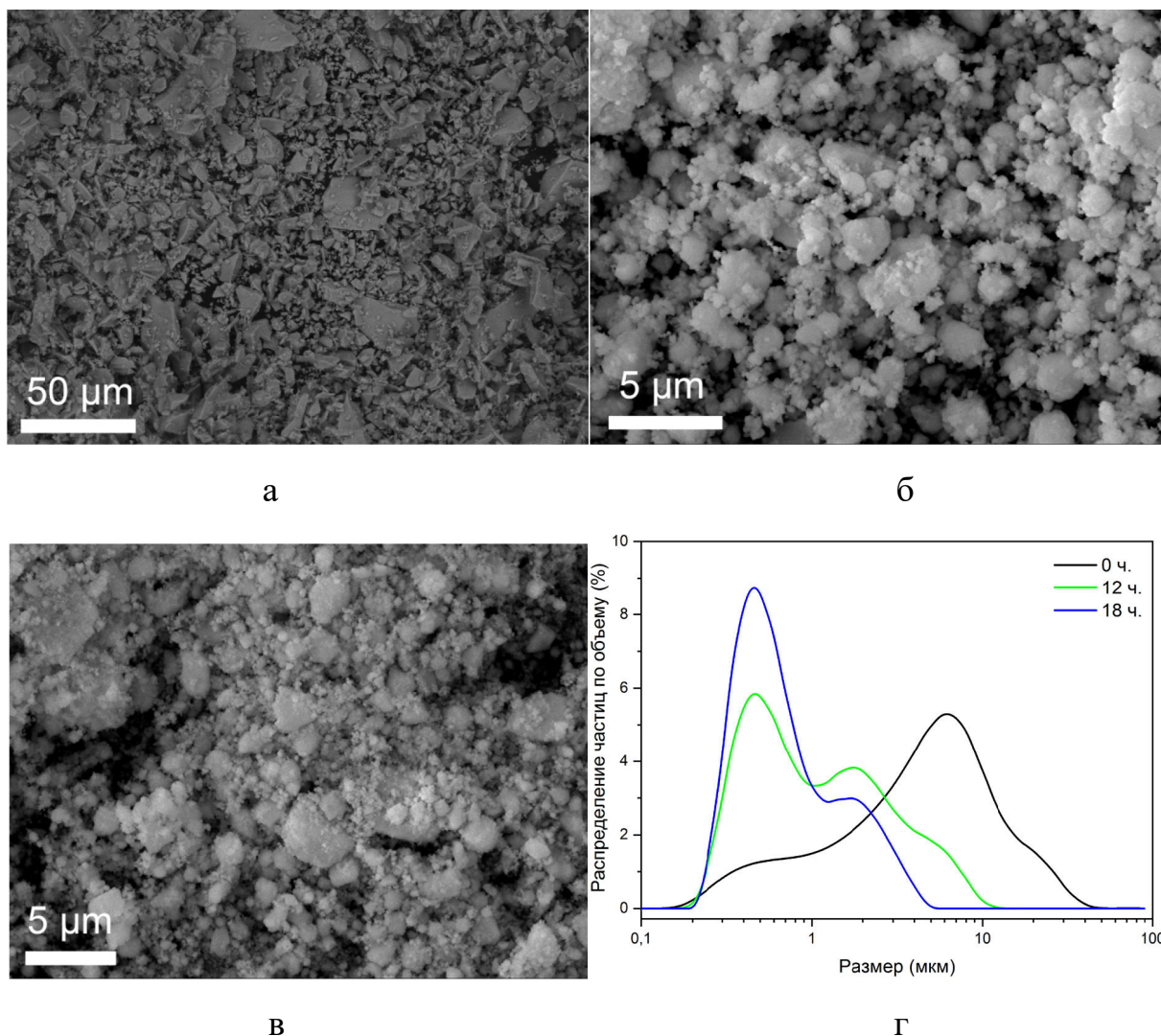


Рисунок 24. РЭМ - изображения CsTeMoO_6 после диспергирования в агатовой ступке (а), 12 часов и 18 часов перетирания в планетарной мельнице с шариками 1 см (б, в). Распределение частиц по размерам по объему (д).

Результаты измерений размеров частиц и площади поверхности порошка после разных этапов обработки представлены в таблице 9.

Таблица 9. Средний размер и удельная площадь CsTeMoO_6 в зависимости от времени диспергирования.

Время диспергирования, ч	Средний размер (объемное распределение), мкм	Удельная площадь поверхности, м ² /г
0 (1 см)	3,60(2)	0,215(5)
12 (1 см)	1,01(4)	4,077(6)
18 (1 см)	0,67(3)	11,911(4)

3.3.2.2. Влияние концентрации фотокатализатора.

Перед исследованием фотокаталитических свойств была определена оптимальная концентрация катализатора для наиболее эффективного фотоокисления. На рисунке 25 представлена зависимость концентрации CsTeMoO_6 от степени деградации МО при облучении видимым светом. Можно видеть, что концентрация порошка CsTeMoO_6 2 г/л на 20 мг/л раствора красителя приводит к наибольшей конверсии МО через 2 часа. Использование меньшей концентрации фотокатализатора недостаточно эффективно, в то время как большая масса CsTeMoO_6 , вероятно, уменьшает взаимодействие между молекулами красителей и поверхностью катализатора и вызывает рассеяние света, что в совокупности снижает эффективность фотокаталитического воздействия [78]. Таким образом, для детального исследования фотокаталитического процесса использовалась концентрация CsTeMoO_6 – 2 г/л или 100 мг в 50 мл раствора красителя (20 мг/л), что совпадает с условиями использования $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ обнаруженными нами ранее.

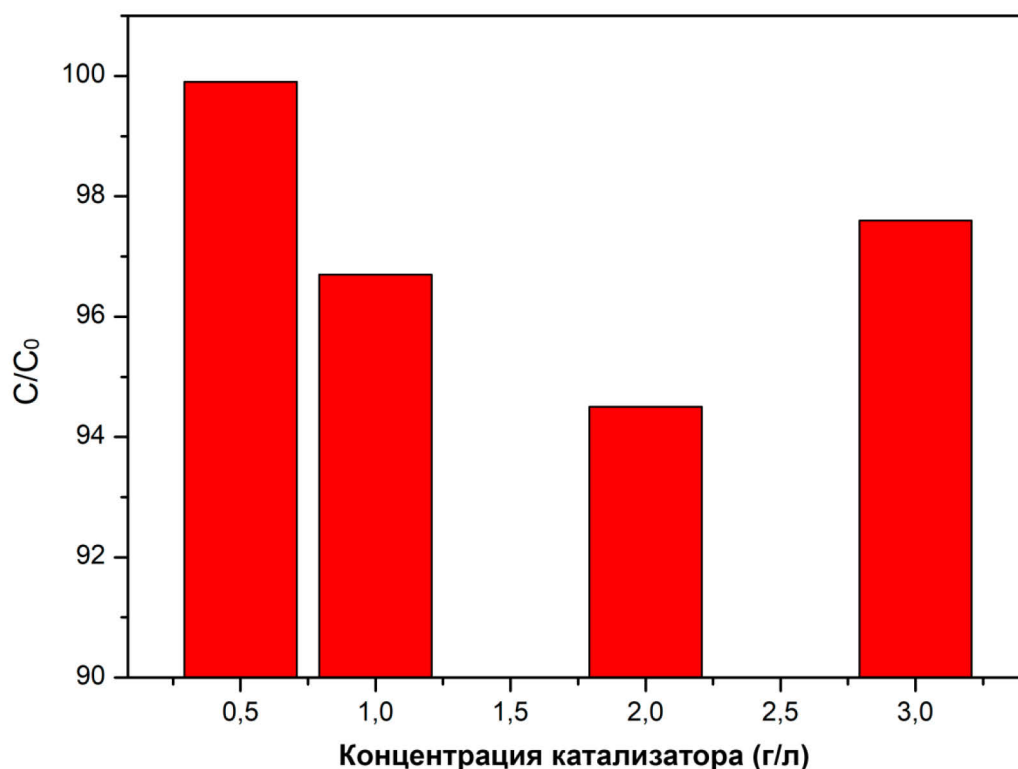


Рисунок 25. Зависимость концентрации CsTeMoO_6 от конверсии фотоокисления МО (50 мл, 20 мг/л) через 2 часа при облучении видимым светом.

3.3.2.3. Влияние строения красителя и кинетика процесса фотокаталитического окисления.

Исследование фотокаталитических свойств было проведено с использованием различных типов красителей для изучения влияния природы красителя – катионного МС и анионного МО. Степень фоторазложения красителя с использованием CsTeMoO_6 при облучении видимым светом в течение 10 часов составляет около 35% и 25% для МС и МО, соответственно. Эти значения включают только вклад фотокатализа и фотолиза, который составляет около 5% за тот же период времени. Фотокаталитические кривые представлены на рисунке 26. Замечено, что процесс деградации МО замедляется через 9 часов, в то время как для МС он почти прекращается через 6 часов, несмотря на более высокое значение конверсии красителя.

Первым этапом каждого фотокаталитического процесса является адсорбция, и она заметно отличается для МО и МС на поверхности CsTeMoO_6 . В случае анионного красителя МО равновесие адсорбции-десорбции достигается через 2 часа, и изменение концентрации составляет около 10% относительно начальной концентрации МО (рисунок 26 (а)). Таким образом, общая конверсия раствора МО (20 мг/л) при использовании 100 мг CsTeMoO_6 составляет около 35% в течение 10 часов.

Условия для исследования равновесия адсорбции-десорбции между МС и поверхностью CsTeMoO_6 , которые мы использовали в предыдущих экспериментах, не подходят из-за высокой степени адсорбции, так как 100 мг порошка CsTeMoO_6 способно полностью обесцветить 50 мл стандартного исходного раствора МС (20 мг/л) в течение 2 часов. Дополнительные эксперименты показывают, что исходный раствор МС должен иметь концентрацию ~ 500 мг/л, а равновесие адсорбции-десорбции достигается через 5 дней при конечной концентрации красителя ~ 20 мг/л (рисунок 26 (в)). Следует отметить, что начальная концентрация 500 мг/л слишком высока для измерения спектрофотометром, поэтому первые количественные результаты были получены

после ~ 15-17 часов процесса адсорбции. Кроме того, следует подчеркнуть, что общая адсорбция МС на поверхности CsTeMoO_6 составляет около 96%, а фотокатализ производится для остальных 4 %. Значение 35% фотоокисления МС рассчитано относительно начальной концентрации красителя 20 мг/л перед фотоокислением, которое наблюдалось после достижения равновесия адсорбции-десорбции. Общее разложение МС, включая адсорбцию 50 мл раствора красителя с концентрацией 500 мг/л составляет 98 %.

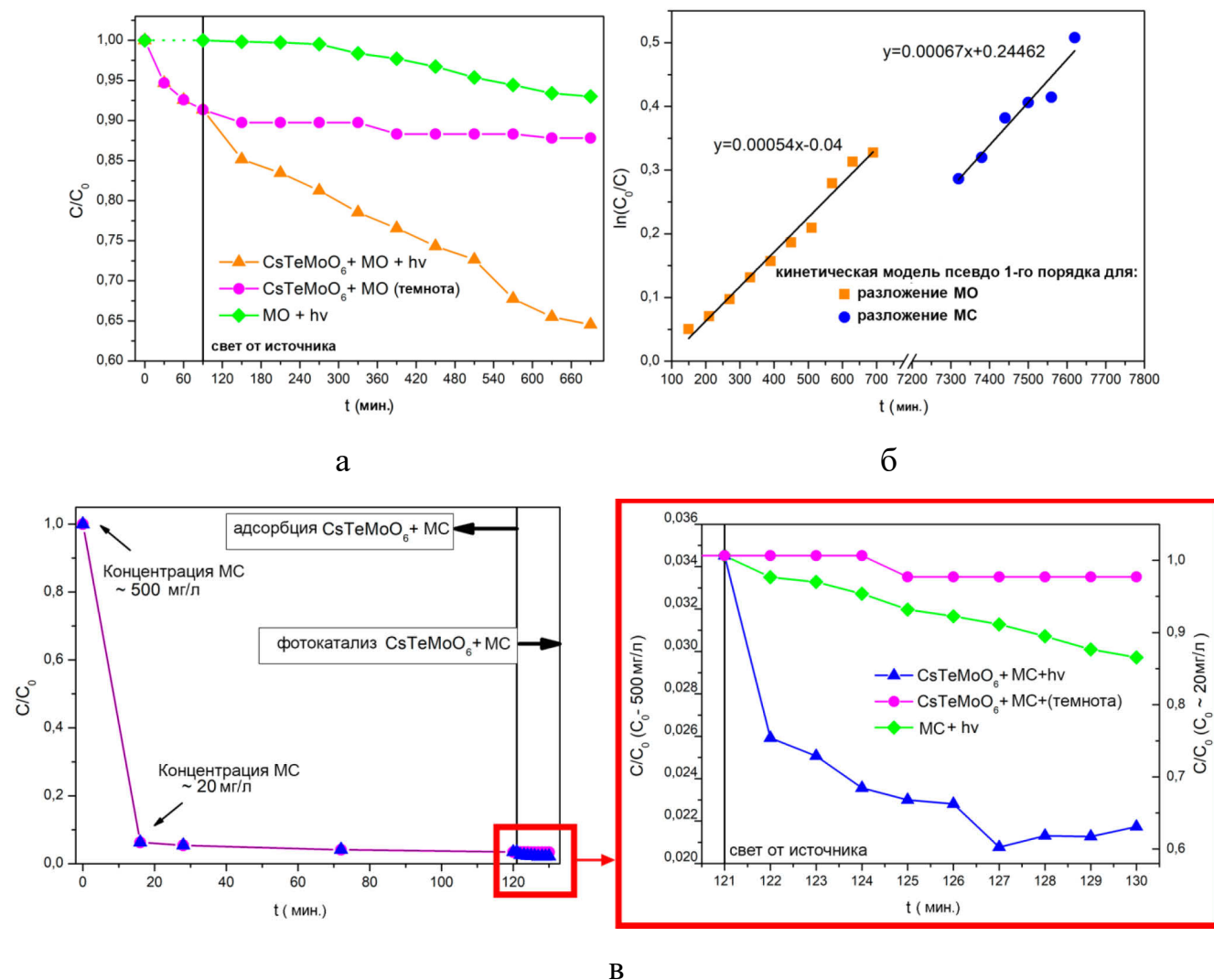


Рисунок 26. Процессы адсорбции и фотокаталитической деградации с использованием 100 мг порошка CsTeMoO_6 в качестве фотокатализатора в течение 10 часов облучения видимым светом для растворов красителей МО (концентрация 20 мг/л) (а) и МС (концентрация 500 мг/л) (б) объемом 50 мл; график зависимости $\ln(C_0/C)$ от времени для МО и МС с использованием CsTeMoO_6 в течение 10 часов (в).

Предположительно поверхность CsTeMoO_6 , как и для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, характеризуется частично отрицательным зарядом, поэтому она должна лучше взаимодействовать с положительно заряженными красителями. Однако это не объясняет аномально высокую адсорбционную способность по отношению к МС.

Процесс фоторазложения обычно описывается реакцией псевдопервого порядка, и константа скорости фоторазложения может быть вычислена из уравнения (16). Кинетические кривые приведены на рисунке 26 (б); наклон дает кажущуюся константу скорости $0,00070(8) \text{ мин}^{-1}$ и $0,00050(8) \text{ мин}^{-1}$ для фоторазложения МС и МО, соответственно. Константы скорости для разных красителей различаются незначительно, несмотря на значения общей конверсии красителя. Это объясняется тем фактом, что фотокаталитический процесс разложения МС и МО на поверхности CsTeMoO_6 протекает аналогично с сопоставимыми скоростями, а основное различие между процессом деградации МС и МО обеспечивается характером адсорбции.

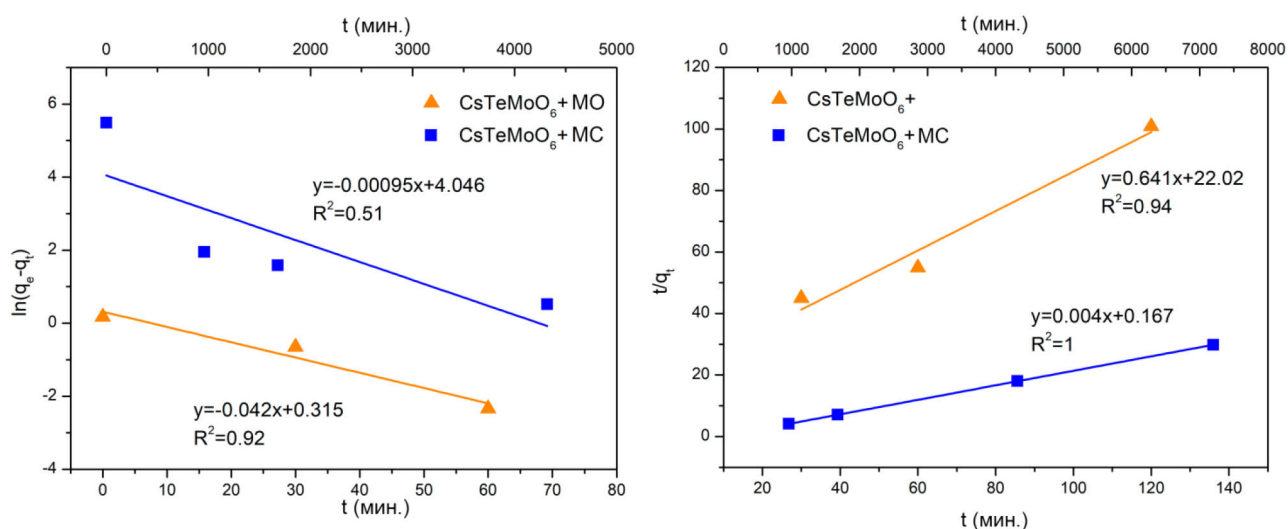
Более того, для кинетического исследования разложения МС были использованы результаты фоторазложения в течение 6 часов, поскольку дальнейшее облучение не приводит к изменению концентрации, и, вероятно, процесс останавливается. Такое поведение можно объяснить высокой адсорбционной способностью CsTeMoO_6 по отношению к МС. С одной стороны, молекулы красителей и продукты разложения могут занимать все активные центры на поверхности катализатора после 5-дневной адсорбции и 6-часового фотоокисления, поэтому образующиеся электронно-дырочные пары не могут образовывать радикалы и быстро рекомбинируют. С другой стороны, в этот момент может начаться процесс десорбции продуктов разложения, который приведет к десорбции исходного красителя. Таким образом, это может обеспечить увеличение концентрации МС в растворе, в то время как процесс разложения на поверхности катализатора продолжается.

Кинетическое исследование адсорбции красителя было проведено аналогично $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, с использованием трех наиболее часто используемых математических моделей (17) – (19) [79, 80].

Анализируя процесс адсорбции МО, можно отметить два параллельных процесса. Модели Лагергрена и твердофазной емкости и хемосорбции обладают близкими параметрами, поэтому химическая и физическая адсорбция МО может происходить на поверхности CsTeMoO_6 одновременно (рисунок 27 (а), (б)). Появление физической адсорбции следует объяснить преимущественно отрицательным зарядом поверхности, что снижает способность анионного красителя к химическому взаимодействию.

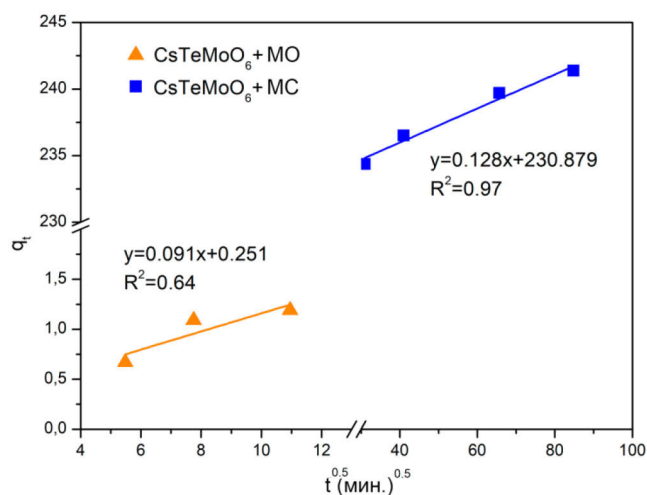
Для процесса адсорбции МС на поверхности CsTeMoO_6 самые высокие параметры корреляции наблюдаются как для моделей твердофазной емкости и хемосорбции, так и для модели диффузии в поры (рисунок 27 (б)). Хемосорбции на Cs-центрах, вероятно, недостаточно для существенного снижения концентрации красителя до такой степени, поэтому диффузия в поры приводит к такому значительному росту адсорбции.

После установления адсорбционно-десорбционного равновесия и включения источника УФ света начинается процесс фотоокисления.



а

б



В

Рисунок 27. Графики адсорбции в рамках модели Лагергрена (а), твердофазной емкости и хемосорбции (б) и диффузии внутри частиц (в) для адсорбции МО и МС CsTeMoO₆.

3.3.3. Исследование механизма фотокаталитического разложения красителей

3.3.3.1. Определение активных радикалов.

Изучение механизма фотоокисления CsTeMoO₆ было проведено с помощью экспериментов с селективными захватчиками радикалов [82]. Результаты экспериментов с захватчиками представлены в таблице 10.

Добавление ЭДТА, избирательно реагирующего с дырками, в реакционную смесь с CsTeMoO₆, не влияет на процесс фотокаталитического разложения. Это означает, что дырки практически не принимают участия в фотоокислении красителя. Результаты показывают, что наиболее важную роль в процессе деградации МО играют активные радикалы, такие как $\bullet\text{O}_2^-$ и e^- , поскольку реакция была полностью остановлена после их добавления в реакционный раствор. Это согласуется с некоторыми предыдущими исследованиями о механизме фотоокисления МО и МС [82]. Однако после добавления захватчика $\bullet\text{OH}$ радикалов наблюдается аномальный рост конверсии МО. Дополнительным способом обнаружения образования гидроксильных радикалов является эксперимент с терефталевой кислотой (ТФК), подробно описанный ранее. Однако

в случае CsTeMoO_6 он показал отсутствие фотолюминесценции раствора после облучения и, следовательно, отсутствие радикалов $\text{OH}\cdot$ (рисунок 28).

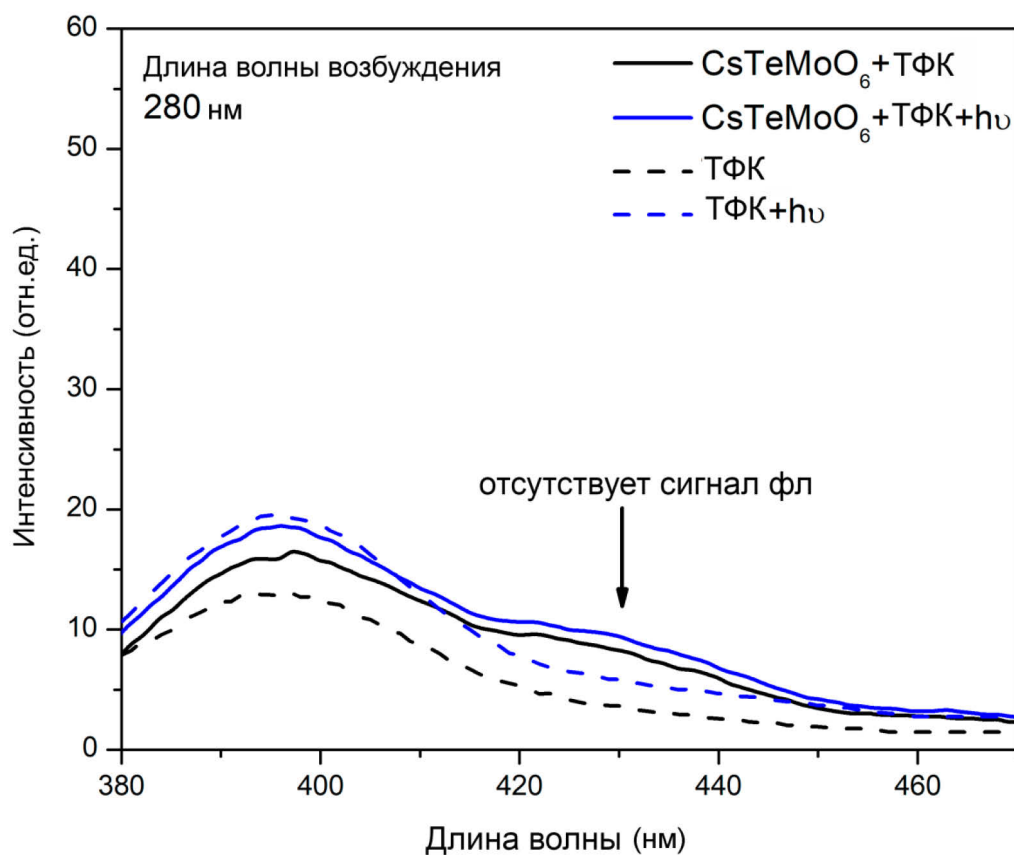


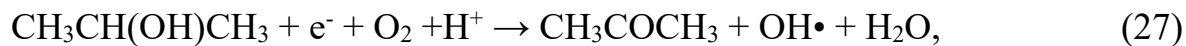
Рисунок 28. Спектры фотолюминесценции растворов терефталевой кислоты (ТА) без CsTeMoO_6 (ТФК, ТФК + $h\nu$) и с CsTeMoO_6 (CsTeMoO_6 + ТФК, CsTeMoO_6 + ТФК + $h\nu$) в темноте и после облучения видимым светом в течение 240 мин.

Таблица 10. Эффективность фотоокисления МО на поверхности CsTeMoO_6 с различными захватчиками радикалов в течение 2 часов.

Система	Тип захватчика	Конверсия МО
CsTeMoO_6	-	6 %
CsTeMoO_6 + ИПС	$\cdot\text{OH}$	21 %
CsTeMoO_6 + ЭДТА	h^+	6,5 %
CsTeMoO_6 + Акриламид	$\cdot\text{O}_2^-$	~ 0 %

Таким образом, результаты эксперимента с изопропиловым спиртом (ИПС) можно объяснить тем, что в некоторых случаях добавленный захватчик может

выступать в качестве со-катализатора. Вероятно, ИПС усложняет реакционную систему и ускоряет деградацию МО, поскольку образующиеся радикалы e^- , $\bullet O_2^-$ и $HO_2\bullet$ могут окислять ИПС до ацетона, образуя гидроксильные радикалы в результате следующей реакции [94]:



Генерируемые гидроксильные радикалы действуют как дополнительные агенты окисления и приводят к увеличению конверсии МО. Для проверки гипотезы был проведен эксперимент фотоокисления ИПС (50 мл) с использованием 100 мг $CsTeMoO_6$. Исследование раствора методом газовой хроматографии (ГХ) показывает, что в реакционном растворе после облучения в течение 2 часов присутствует небольшое количество ацетона, в то время как исходный ИПС не содержит примесей ацетона (рисунок 29).

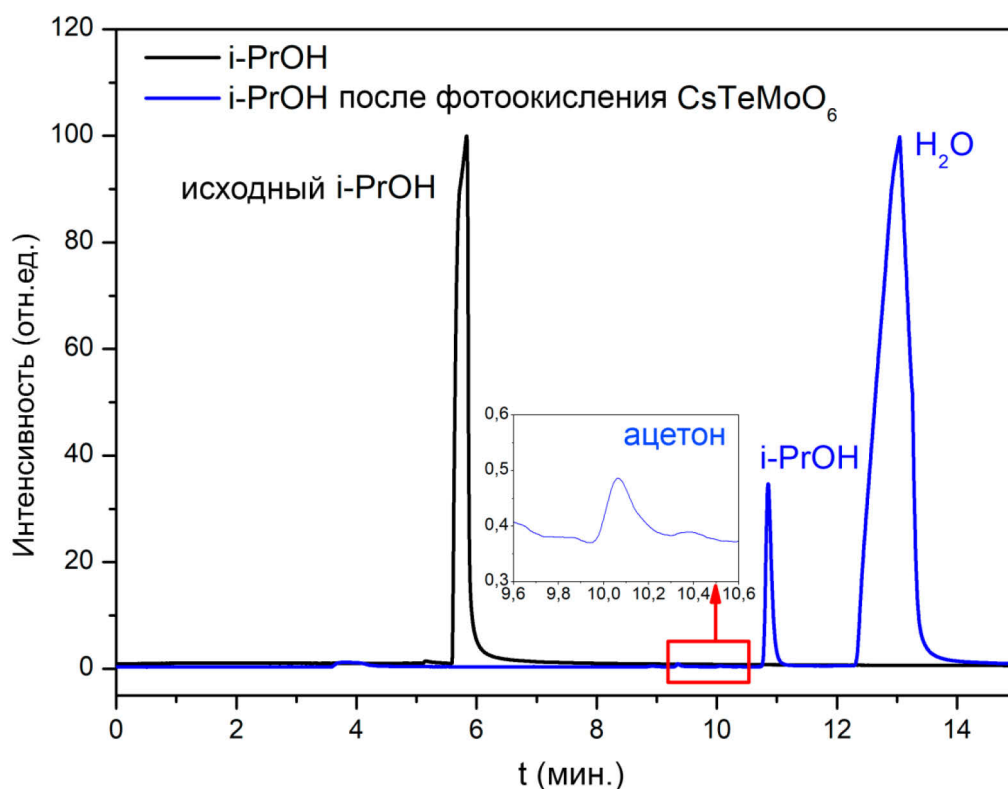


Рисунок 29. Спектры ГХ исходного раствора ИПС и раствора ИПС после фотоокисления на поверхности $CsTeMoO_6$.

Таким образом, отсутствие гидроксильных радикалов определенно было связано с поведением дырок не в соответствии с реакцией (27). Такие результаты можно объяснить разными причинами:

- Образование гидроксильных радикалов может быть невозможно из-за относительного положения окислительно-восстановительного потенциала $\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$ и края валентной зоны CsTeMoO_6 .

- Образовавшиеся дырки могут обладать высокой реакционной способностью:

1. Дырки могут быстро рекомбинировать с электронами на поверхности. Это должно привести к увеличению конверсии красителя после добавления в систему ЭДТА, но никаких изменений в процессе фотоокисления не наблюдалось.

2. Дырки могут вступать в реакцию с адсорбированной водой и образовывать свободные гидроксильные радикалы, которые быстро вступают в реакцию с адсорбированной молекулой красителя на поверхности катализатора и не попадают в объем раствора. Это должно привести к превращению адсорбированной терефталевой кислоты в 2-гидрокситерефталевую кислоту, однако сигнала фотolumинесценции не было обнаружено.

3. Дырки могут быстро вступать в специфическую поверхностную реакцию, которая не приводит к образованию свободных гидроксильных радикалов.

Следует отметить, что окислительно-восстановительный потенциал $\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$ расположен в запрещенной зоне, поэтому эта реакция энергетически разрешена. Это означает, что дырки, которые образуются в валентной зоне после облучения, достаточно быстро вступают в специфическую реакцию на поверхности и не переходят в раствор.

Схожее поведение было описано для рутила TiO_2 ранее [95]. Авторы [95] предположили, что мостиковые связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ расположены на поверхности оксида достаточно близко, чтобы привести к взаимодействию между атомами кислорода из-за специфической кристаллической структуры. Эти связи последовательно вступают в реакцию с дырками в воде и образуют пероксидные группы $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{Ti}$. Такие группы дальше взаимодействуют с дырками и

молекулами воды, в результате чего генерируется супероксидный радикал $\bullet\text{O}_2^-$ и восстанавливается исходная структура поверхности Ti-O-Ti . Таким образом, на поверхности CsTeMoO_6 , вероятнее всего, наблюдается аналогичный путь взаимодействия дырок без образования гидроксильных радикалов (рисунок 30). Согласно схеме, представленной на рисунке 30, ионы H^+ образуются во время поверхностных реакций дырок, поэтому должна образовываться слабоокислая среда вблизи поверхности катализатора, что приводит к превращению $\bullet\text{O}_2^-$ радикала в протонированный вид $\text{HO}_2\bullet$ (30).

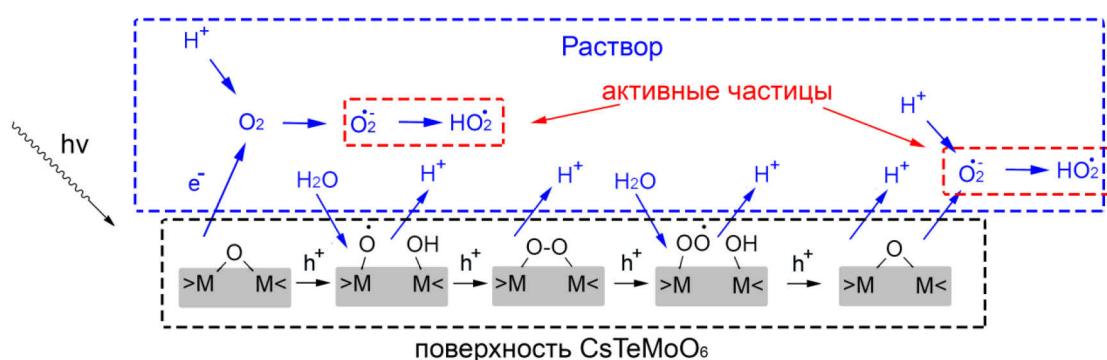


Рисунок 30. Предположительный способ генерации активных форм радикалов поверхностью CsTeMoO_6 при облучении без образования $\text{OH}\bullet$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Te}, \text{Mo}$).

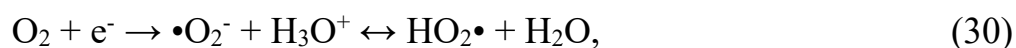
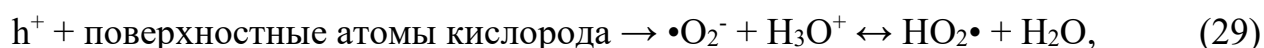
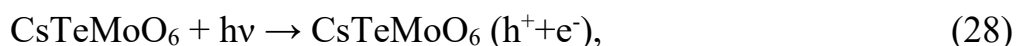
При добавлении в систему акриламида – захватчика суперкислородных радикалов, фотокаталитическое окисление МС и МО почти прекращается, как для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, так и для CsTeMoO_6 . Таким образом, в системе определенно образуются $\bullet\text{O}_2^-$ радикалы, а потенциал образования $\bullet\text{O}_2^-/\text{O}_2$ более отрицательный, чем нижняя граница зоны проводимости β -пирохлоров, поэтому при облучении видимым светом возбуждаемые электроны обладают достаточной энергией для окисления растворенного кислорода. Более того, суперкислородные радикалы являются основными реакционноспособными частицами, которые приводят к разложению органических красителей.

Таким образом, фотокатализатор CsTeMoO_6 способен образовывать $\bullet\text{O}_2^-$ радикалы в результате электронных и дырочных реакций. Электроны могут

генерировать такие радикалы только в присутствии растворенного кислорода, поэтому необходимо постоянное взаимодействие между реакционным раствором и воздухом. Эти $\bullet\text{O}_2^-$ радикалы образуются вблизи поверхности катализатора, а также в растворе и могут окислять молекулы красителя, которые адсорбируются или находятся в объеме раствора.

Благодаря поверхностной реакции между молекулами воды и дырками, суперкислородные радикалы при облучении светом могут образовываться даже в закрытой системе с CsTeMoO_6 . Однако такие $\bullet\text{O}_2^-$ радикалы образуются вблизи поверхности и, вероятно, преимущественно взаимодействуют с адсорбированным красителем. Фотокаталитические эксперименты по окислению МО в присутствии CsTeMoO_6 в течение 10 часов при видимом свете в замкнутом реакторе без промежуточного контроля концентрации показали, что эти условия приводят к снижению конверсии МО (с 35% до $\sim 10\%$). Хотя, скорее всего, разложение не прекращается пока не закончится растворенный кислород. Значительное снижение скорости фотокаталитической реакции в закрытых условиях показывает, что генерируемые электроны являются основной окислительной силой, в то время как специфическая реакция дырок обеспечивает лишь медленное продолжение процесса без растворенного кислорода. Небольшой вклад дырок в процесс окисления также может быть связан с низкой концентрацией атомов кислорода на поверхности катализатора (таблица 8) из-за высокого уровня дефектов.

Таким образом, предполагаемые реакции на поверхности при облучении видимым светом можно записать как (28) – (31):

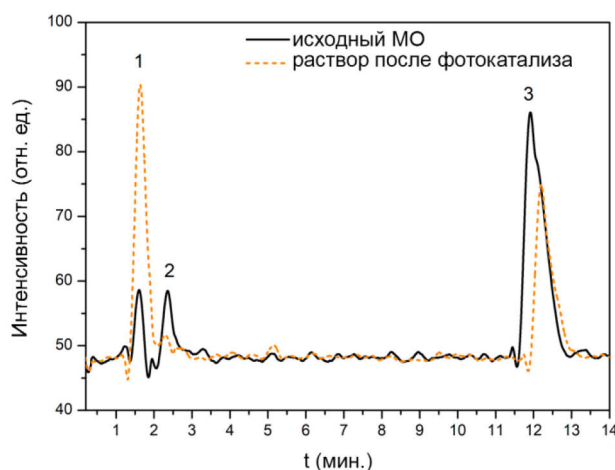


3.3.3.2. Определение продуктов фотокаталитического разложения.

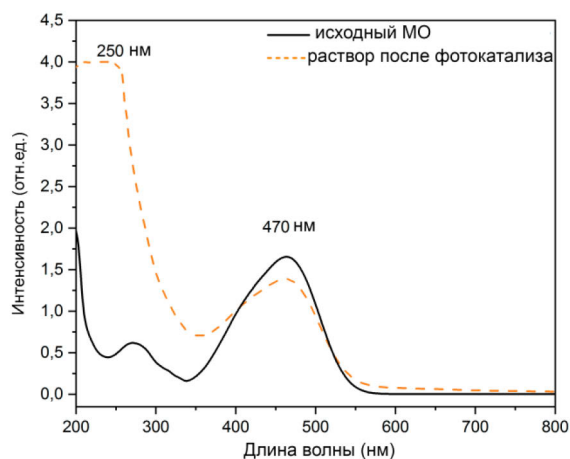
Продукты разложения красителей МС и МО для CsTeMoO_6 были проанализированы методом ВЭЖХ-МС, и результаты показаны на рисунках 31, 33.

МО и МС имеют в составе азо- и тиазин- хромофорные группы, соответственно, которые определяют цвет соединения. Спектры поглощения исходного раствора и раствора после 10-часового фотокатализа показывают уменьшение интенсивности пика при 465,6 нм для азо- группы МО и при 664 нм для группы тиазина- МС (рисунок 31 (а), (б)). Это указывает на разложение хромофорных групп и обесцвечивание раствора. Появление пика для спектра МО при ~ 235 нм указывает на образование ароматических продуктов. В спектре МС уже присутствует этот пик, что может быть объяснено частично окисленным исходным раствором МС и подтверждается анализом ВЭЖХ-МС.

Хроматограмма исходного раствора МО имеет три пика, где исходные молекулы МО описываются пиком 3, в то время как 1 и 2 пики характеризуют примеси (рисунок 31 (а)).



а



б

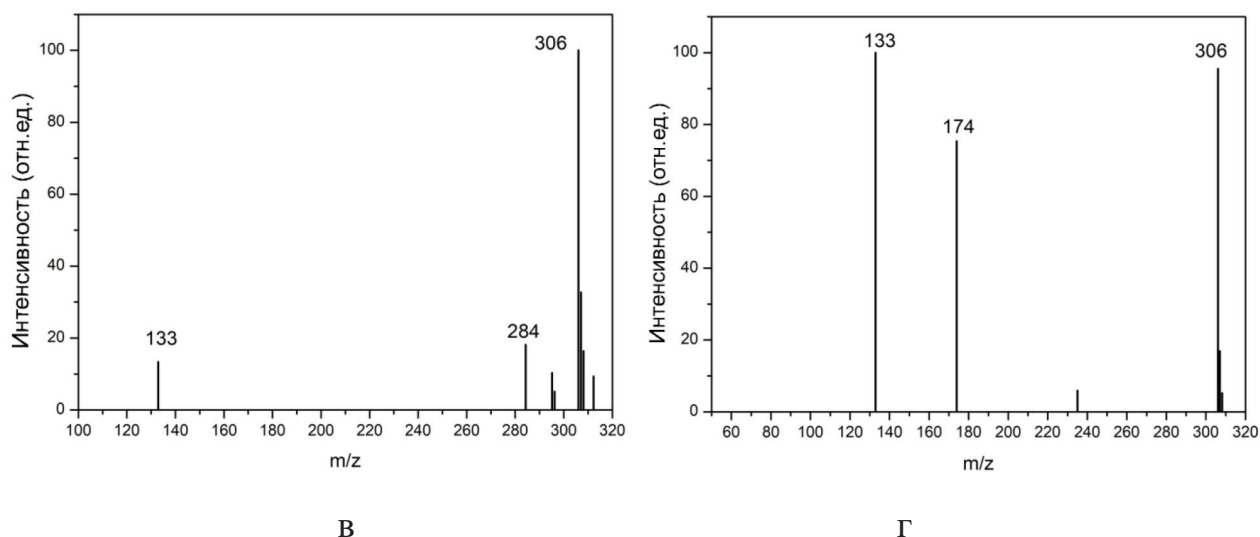


Рисунок 31. Профиль ВЭЖХ-МС (а) и спектры поглощения в УФ-диапазоне (б) МО до и после фотокаталитического окисления; масс-спектры исходного раствора МО (в) и основных обнаруженных промежуточных продуктах окисления через 10 часов (г).

Однако после облучения раствора количество исходного красителя уменьшилось, а пик 2 почти исчез, в то время как интенсивность пика 1 заметно возросла. Это объясняется фотоокислением МО и деградацией примесей, тогда как органические молекулы с малой молекулярной массой накапливаются в пике 1.

Масс спектры исследуемых растворов представлены на рисунке 32 (в, г). Результаты показывают, 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 [96-98]. Структурные детали продуктов фотоокисления показаны на рисунке 32.

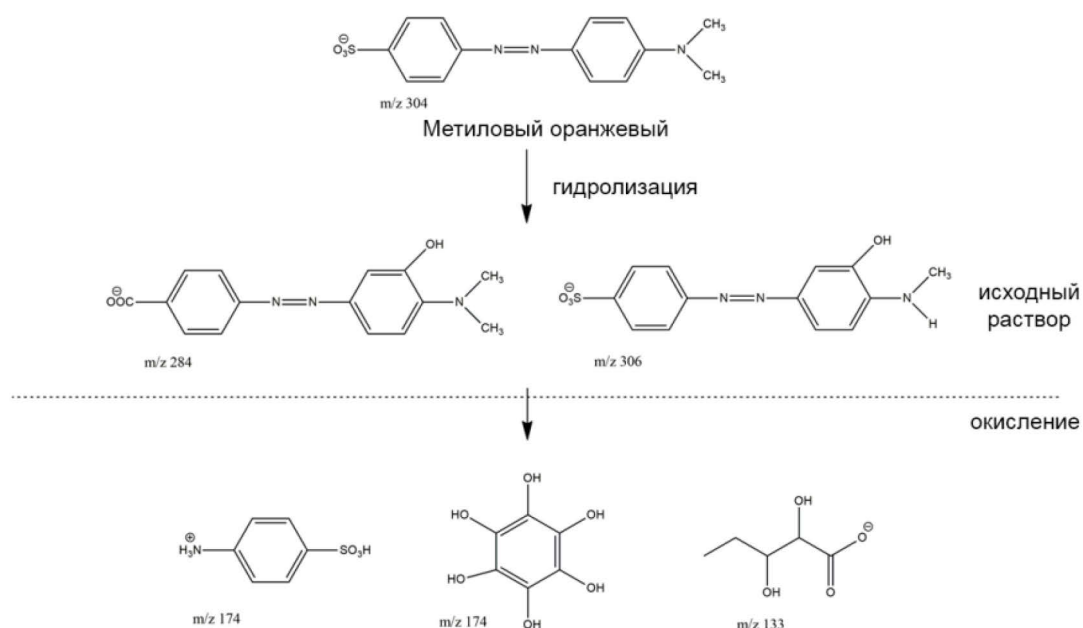


Рисунок 32. Возможный путь фотокаталитического разложения МО с использованием CsTeMoO₆ в качестве фотокатализатора.

На рисунках 33 (а), (б) показаны детали фотоокисления МС с использованием CsTeMoO₆. Пик 6 на хроматограмме соответствует исходной молекуле метиленового синего (рисунок 33), тогда как пик 5 – азур Б, который часто образуется в растворе МС при облучении естественным светом. Оба пика представлены на хроматограммах исходного и 10-часового фотоокисленных растворов, поскольку это был не полный процесс окисления. Несмотря на то, что хроматограмма исходного раствора МС имеет пики 1 и 2 окисленных продуктов с низкой массой, их интегральная площадь значительно меньше, чем для раствора после фотокатализа. После декомпозиции МС появляются пики 3 и 4, что увеличивает время хранения МС и азур Б.

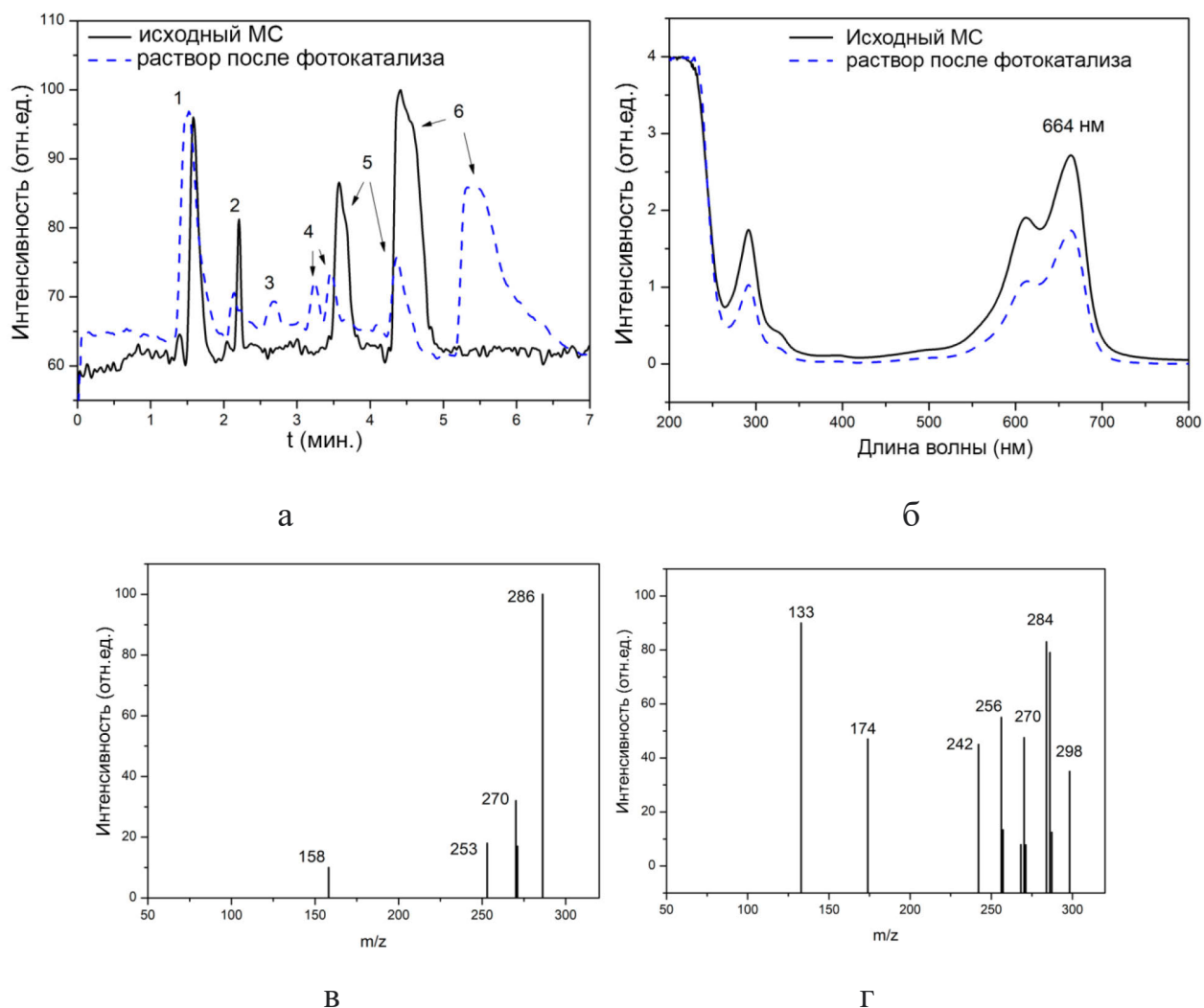


Рисунок 33. Профиль ВЭЖХ-МС (а) и спектры поглощения в УФ-диапазоне (б) МО до и после фотокаталитической деградации; масс-спектры исходного раствора МО (в) и основных обнаруженных промежуточных продуктов деградации через 10 часов (г).

Масс спектры растворов (рисунок 33(в, г)) показывают почти полное деметилирование молекулы МС (m/z 256 и 242), образование ароматических продуктов (m/z 174) и открытие ароматического кольца (m/z 133), что аналогично другим исследованиям [88, 89]. Наблюдаемые продукты с низкой массой полностью отсутствуют в исходном растворе, а также результат деметилирования с m/z 242 (рисунок 34). Молекулы с m/z 158, которые соответствуют ароматическим соединениям и присутствуют в исходном растворе, исчезают после фотоокисления. Кроме того, раствор после фотоокисления содержит

продукт метилирования с m/z 298, что объясняется каталитическими свойствами CsTeMoO_6 , обусловленными атомами переходных металлов.

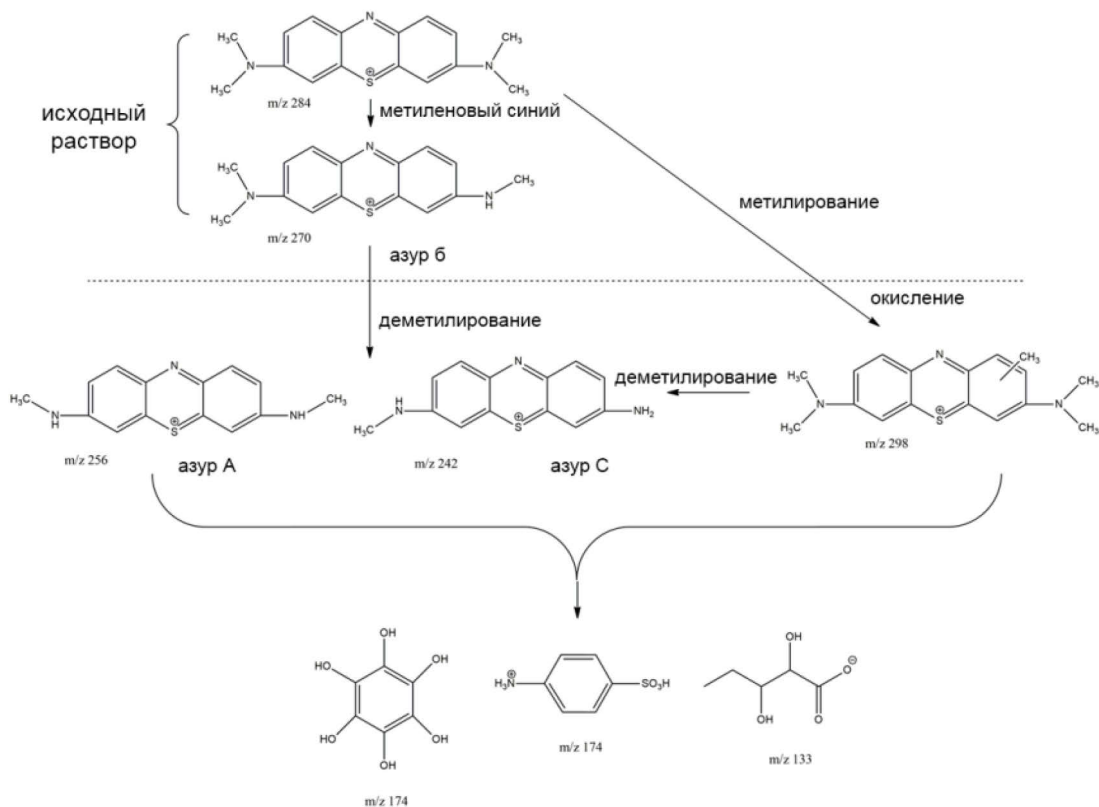


Рисунок 34. Возможный путь фотокаталитического разложения МС с использованием в качестве фотокатализатора CsTeMoO_6 .

Следует отметить, что продукты с m/z 174 и 133 наблюдаются в обоих фотоокисленных растворах (МО и МС). Это может быть связано с природой катализатора, который производит одни и те же активные радикалы ($\cdot\text{O}_2^-$ или $\text{HO}_2\cdot$) и приводит к аналогичному способу разложения. Таким образом, результаты 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.

Основываясь на результаты масс-спектрометрии, предложен возможный путь фотоокисления МС на CsTeMoO_6 , который показан на рисунке 34.

3.3.3.3. Исследование фазовой стабильности порошка CsTeMoO_6 в процессе фотокаталитического окисления.

Исследование фазовой стабильности порошка CsTeMoO_6 на каждом этапе эксперимента проведено с помощью рентгенофазового анализа и рентгеновского

микроанализа. Анализируя полученные данные (рисунок 35) можно сделать вывод, что после всех стадий фотокаталитических процессов соединение CsTeMoO_6 сохраняет структуру β -пирохлора.

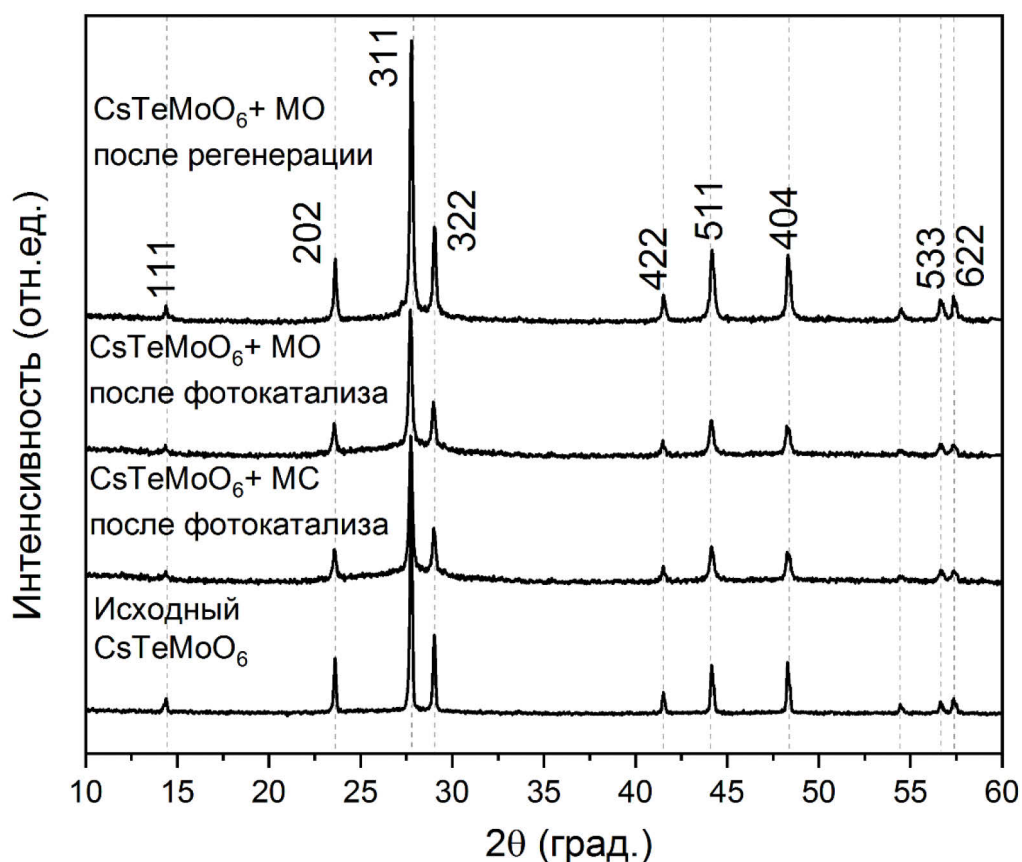


Рисунок 35. Результаты РФА для CsTeMoO_6 .

Однако согласно исследованию элементного состава (таблица 8) порошок после фотокаталитического эксперимента обладает измененным составом, особенно это заметно в изменении количества атомов Cs, которое заметно увеличивается после эксперимента по окислению МО (с 11,6 ат. % до 13,14 ат. %) и снижается после окисления МС (с 11,6 ат. % до 8,44 ат. %). Вероятно, это связано с высокой адсорбционной способностью порошка, которая приводит к загрязнению поверхности органическими соединениями. Порошки после экспериментов по фотоокислению содержат большое количество углерода: ~ 60 ат. % после фотоокисления МС и ~ 45 ат. % после фотоокисления МО, что достаточно для влияния на точность анализа состава и приводит к снижению интенсивности характеристического рентгеновского излучения (ХРИ)

соответствующих атомов. Мы предполагаем, что изменение состава порошков после адсорбции и фотоокисления может быть связано с селективным взаимодействием органических соединений (красителей, продуктов разложения) с поверхностью катализатора. Это согласуется с данными о том, что повторно используемый порошок практически не приводит к какому-либо фотокаталитическому окислению.

Аналогичное поведение состава после фоторазложения МС, наблюдалось для β -пирохлора $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ только на поверхности и было зафиксировано с помощью анализа РФЭС [99]. Однако порошок $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ обладает значительно меньшей адсорбционной способностью и степенью фотоокисления для МС и почти полным отсутствием поглощения и фотоокисления МО, чем в случае с CsTeMoO_6 , поэтому содержание углерода в порошке было недостаточным для влияния на данные ЭДС (количество С составляет ~ 30 ат. %).

Для соединения CsTeMoO_6 была проведена схожая с $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ процедура восстановления. Регенерация осуществляется промывкой в этаноле в ультразвуковой ванне без дополнительного обжига при высоких температурах. После процедуры регенерации восстанавливается исходный элементный состав порошка (таблица 8) и фотокаталитическая активность в отношении МО, тогда как МС адсорбируется и разлагается с меньшей эффективностью.

3.3.3.4. Исследование химического состава поверхности CsTeMoO_6 в процессе фотокаталитического окисления.

В таблице 11 показан состав исходной поверхности CsTeMoO_6 и после разных этапов эксперимента, полученный методом РФЭС. Предел погрешности довольно мал ($\sim 0,5 - 0,6$ ат. %), поэтому все наблюдаемые изменения состава явно превышают значение погрешности.

Исходный порошок характеризуется повышенным содержанием Cs на поверхности по сравнению со стехиометрическим и объемным (таблица 6), что аналогично структурному аналогу $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и, вероятно, связано с высокой подвижностью атомов щелочного металла в полостях кристаллической

структуры. Кроме того, тенденция изменения состава поверхности CsTeMoO₆ после фотокатализа аналогична для объема (таблица 11).

Таблица 11. Состав поверхности образцов порошка CsTeMoO₆, полученных методом РФЭС, в атомных %.

Образец/ Элемент	O	Cs	Te	Mo
Стехиометрический состав	66,67	11,11	11,11	11,11
Синтезированный образец	62,92	16,59	8,69	11,81
Образец после адсорбции МС	69,50	5,26	13,50	11,74
Образец после фотоокисления МС	66,14	8,44	12,71	12,71
Образец после фотоокисления МО	65,82	14,25	9,21	10,72
Образец после регенерации	65,21	8,76	15,39	10,64

После процессов адсорбции и фотоокисления МС содержание Cs значительно снижается, в то время как содержание Te и Mo становится низким после разложения и адсорбции МО. Поскольку порошок сохраняет индивидуальность фазы во время экспериментов (рисунок 34), а стехиометрический объемный состав полностью восстанавливается после промывки в этаноле без какого-либо высокотемпературного нагрева (таблица 11), предположительно, изменения в составе поверхности связаны с низкой интенсивностью сигнала из-за специфической адсорбции органических соединений. Содержание углерода на поверхности CsTeMoO₆ после фотокаталитического разложения МС и МО составляет около ~ 53 ат. % и ~ 47 ат. % соответственно, что почти в два раза больше, чем для исходного порошка (~ 27 ат. %), и может влиять на интенсивность фотоэлектронных линий.

Таким образом, атомы Cs должны быть центрами адсорбции и дальнейшего фотоокисления молекул МС, что согласуется с поведением атомов щелочного металла в водных растворах и полученными результатами кинетического исследования адсорбции (рисунок 26): атомы Cs могут гидролизаться и образовывать группы «-Cs-OH», где «-Cs-O⁻» может адсорбировать МС⁺, образуя химическую связь «-Cs-O-МС» (рисунок 30).

Кроме того, результаты РФЭС позволяют нам предложить способ реализации кинетической модели диффузии пор для адсорбции МС. Поверхность катализатора сильно дефектна и характеризуется значительным отсутствием кислорода (62,92 ат. % вместо 66,6 ат. %), что означает наличие большого количества разорванных связей, таких как «—О—М М—О—» на глубине до 1-2 нм. Размер такой «поры», образованной разорванной связью, должен составлять сумму $\sim 1,4 \text{ \AA}$ (ионный радиус кислорода [100]) и $\sim 2 \cdot 2 \text{ \AA}$ (две химические связи в кристаллической структуре CsTeMoO_6 [48]) и равняться $5,4 \text{ \AA}$. Однако молекула МС не может пройти через такую «пору», поскольку она имеет размер $\sim 14 \text{ \AA}$ в длину и $\sim 9 \text{ \AA}$ в ширину [101]. «Поры» должны образовываться как минимум двумя потерянными атомами кислорода и одним атомом металла между ними для успешной диффузии МС. Согласно результатам РФЭС, наиболее значительное отсутствие атомов на поверхности наблюдается именно для Те (таблица 11), поэтому скорее всего будет потеряна группа связей «—О—Те—О—», что сделает возможной диффузию молекул МС в поверхностный слой глубиной 1-2 нм. Кроме того, мы должны подчеркнуть, что пропорции «пор» ограничены размером молекулы МС, поскольку диффузия молекул МО не наблюдается при кинетическом исследовании адсорбции. Молекулы МО имеют довольно большой средний размер около $26,14 \text{ \AA}$ в воде из-за образования ионных мицелл [102].

МО является анионным красителем и не может успешно взаимодействовать с группой «—Cs—O—», что подчеркивается результатами ЭДС и РФЭС, которые показывают высокое содержание Cs и низкое содержание Те и Мо после фотоокисления МО. Это можно объяснить специфической реакцией между Те/Мо-центрами и молекулами МО, которая приводит к увеличению количества органики на атомах и снижению интенсивности фотоэлектронного сигнала. Вероятно, атомы Те/Мо не сильно подвергаются гидролизу, поэтому они обладают положительным зарядом на поверхности катализатора в водном растворе, который может адсорбировать (с образованием химической связи) или координировать (без химической связи) молекулу МО. Этот вывод согласуется с кинетическими исследованиями адсорбции МО (рисунок 26).

Предположительно, незначительный гидролиз Te/Mo может быть связан с большим количеством атомов Cs на поверхности, которые определенно образуют группы « Cs-OH » и сильно препятствуют взаимодействию между молекулами воды (или анионами OH^-) и атомами Te/Mo из-за стерического фактора. Таким образом, согласно полученным результатам, схема процесса адсорбции для различных красителей предложена на рисунке 36.

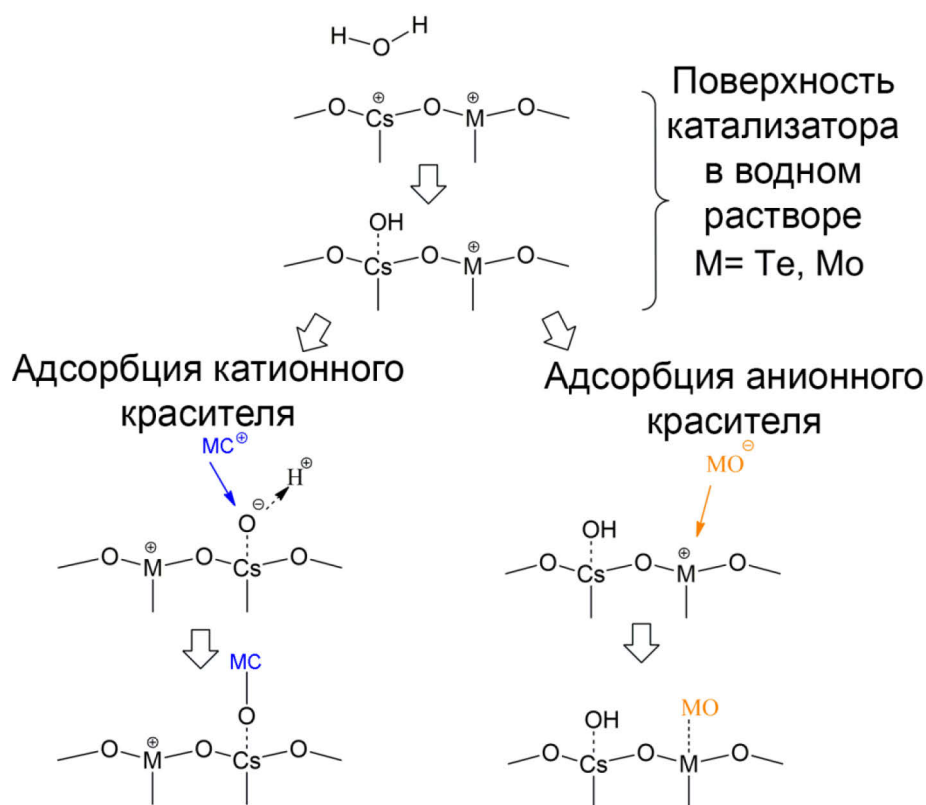


Рисунок 36. Схема процесса адсорбции различных красителей на поверхности CsTeMoO_6 .

Еще одним подтверждением значительной роли атомов Te и Mo в фотоокислении является процедура регенерации. После регенерации с использованием промывки в этаноле содержание Cs на поверхности не восстанавливается, тогда как количество атомов Te становится выше, чем в исходном образце, а содержание Mo почти соответствует исходному уровню. Регенерированный порошок адсорбирует и окисляет раствор красителя MO (20 мг/л) при той же величине конверсии, что и исходный, но обладает очень слабой адсорбционной и фотокаталитической активностью по отношению к раствору MC с различными концентрациями (500 мг/л и 20 мг/л). Аналогичные результаты

наблюдались и с $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$: фотоокисление МС начинается только после восстановления избытка атомов щелочного металла на поверхности. Таким образом, природа красителя сильно влияет на адсорбцию и дальнейший процесс фотоокисления из-за различных активных центров на поверхности катализатора.

Фотоэлектронные спектры высокого разрешения C 1s, O 1s, Mo 3d, Te 3d, Cs 3d и S 2p и их разложения показаны на рисунках 37, 38.

Фотоэлектронная линия C 1s для исходного порошка и порошка после адсорбции и фотоокисления обладает заметной разницей для обоих красителей. Поверхность синтезированного образца содержит адсорбированный CO_2 и органические примеси с преобладанием связей C–C ($\sim 284,7$ эВ, 67 ат. % отн. всего C) и O–C=O (288,4 эВ, 15 ат. % отн. всего C), в то время как их вклад после адсорбции МС снизился до 18 ат. % и 12 ат. % отн. всего количества C, соответственно (рисунок 37 (а)) [90]. В то же время на поверхности катализатора после адсорбции появляются связи C=C, содержащиеся в структуре МС, до 49 ат. % отн. всего C. Кроме того, наблюдается увеличение содержания связей C–O–C (286,2 эВ) с 18 ат. % до 21 ат. % отн. всего C, что объясняется химической природой адсорбции красителя на поверхности, происходящей через атомы кислорода “–Cs–O–МС” (рисунок 29) [90].

После фотоокисления МС количество связей C–C на поверхности становится выше (23 ат. %), что может быть связано с неароматическими продуктами окисления красителя. Разложение МС приводит к уменьшению связей C=C до 45 ат. %, в то время как та же тенденция наблюдается для O–C=O (до 11 ат. %), что вероятно, описывается десорбцией разложившихся органических продуктов. В то же время содержание связи C–O–C практически не изменяется, поскольку поверхность остается окисленной, а все активные центры заняты органическими соединениями. Те же тенденции наблюдаются для вкладов связей C–O–C (~ 533 эВ) и O–C=O ($\sim 531,5$ эВ) в линии O 1s (рисунок 37 (б)).

Линия S 2p ($\sim 164,3$ эВ) появляется после адсорбции, а интенсивность увеличивается после фотоокисления (рисунок 37 (в)) [90]. Присутствие S связано с тиоловой группой метиленового синего. Увеличение количества S с 1,2 ат. %

после адсорбции до 1,5 ат. % после фотоокисления может быть объяснено специфической адсорбцией S-содержащих продуктов разложения, например, серной кислоты или сульфаниловой кислоты, образование которых было подтверждено ВЭЖХ-МС.

Распределение концентрации элементов по глубине показало, что содержание S почти исчезает на глубине около 4 нм, поэтому, вероятно, это глубина адсорбции красителя МС. Значение глубины в два раза больше, чем для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, что подтверждает возможность модели поровой диффузии процесса адсорбции и аномально высокую адсорбционную способность порошка.

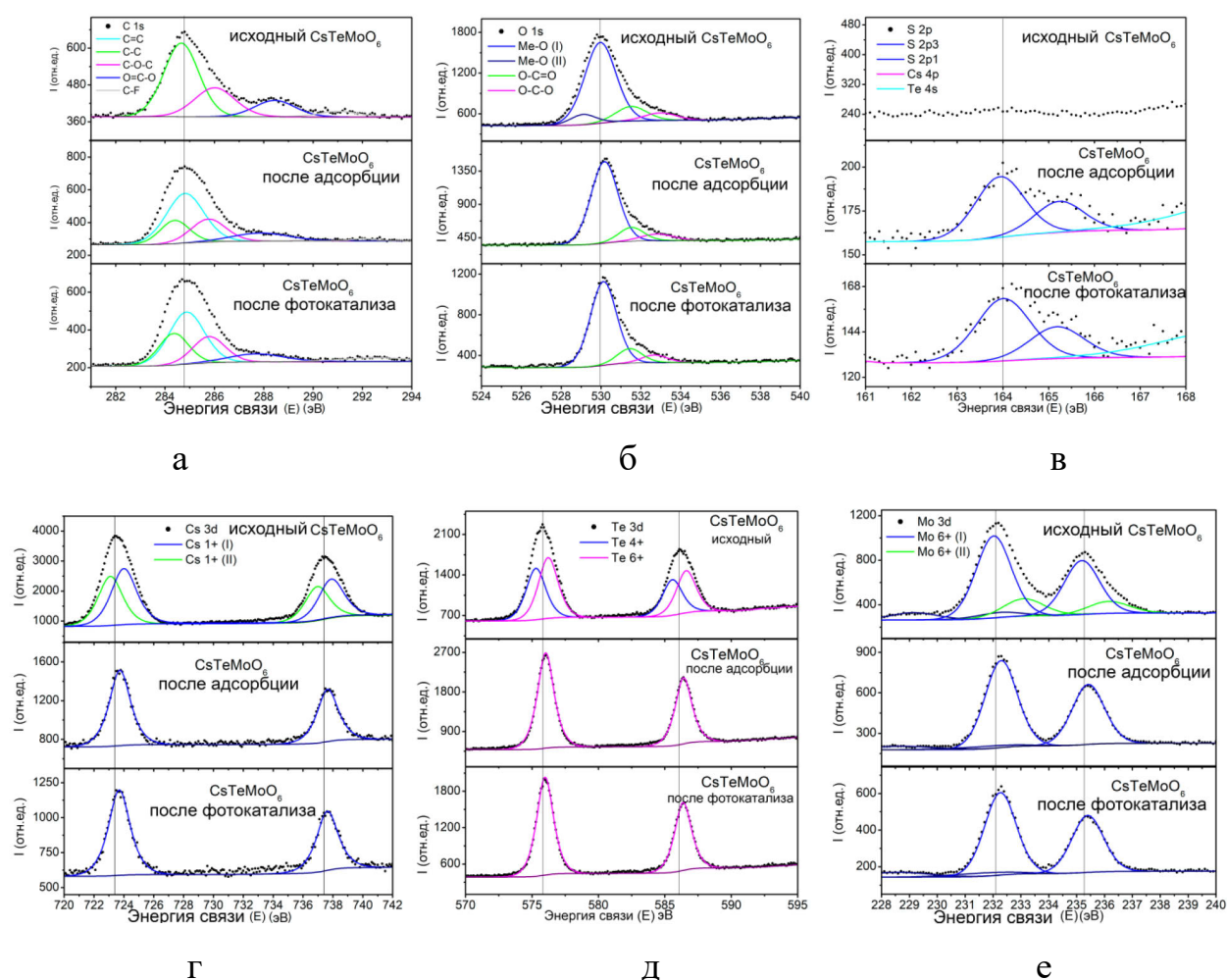


Рисунок 37. Рентгеновские спектры C 1s, O 1s, S 2p, Cs 3d, Te 3d и Mo 3d исходной поверхности CsTeMoO_6 , поверхности после адсорбции и фотокаталитического разложения МС.

Спектры исходного порошка показывают аномальное поведение атомов Cs. Фотоэлектронная линия Cs 3d обладает двумя линиями, которые связаны с валентным состоянием Cs^+ (~ 723 эВ, ~ 724 эВ) (рисунок 37 (в)) [90]. Мы предполагаем, что двукратное превышение атомов Cs по сравнению со стехиометрическим приводит к образованию дополнительного состояния Cs в 3d-линии Cs. Состояния соответствуют объемному Cs (I) (~ 724 эВ) и поверхностному Cs (II) (~ 724 эВ), который преимущественно характеризуется связями с адсорбатами, такими как CO_2 и органические примеси из атмосферы. Результаты РФА и ЭДС подтверждают индивидуальность фазы и чистоту подготовленного образца, поэтому нет никаких оснований предполагать, что дополнительное состояние Cs связано с другой фазой.

Фотоэлектронная линия Mo 3d имеет две аналогичные линии (~ 232 эВ, ~ 233 эВ), но содержание поверхностного Mo^{6+} (II) незначительно [90]. Пик O 1s для исходного порошка также имеет уширение в области связей Me–O, где Me–O (I) (~ 530 эВ) соответствует связям с атомами металла в объеме кристаллической структуры, в то время как Me–O (II) (~ 529 эВ) должен быть связан с поверхностными атомами Cs (II) и Mo (II) (рисунок 37 (г)).

Таким образом, два разных состояния атомов Cs и Mo объясняются высокой концентрацией дефектов в кристаллической структуре, что приводит к двум несколько различным координационным средам, и некоторые β -пирохлоры обладают таким поведением [103]. Это подтверждает высокий уровень наличия дефектов кислорода на поверхности и возможность разрыва связей и образования «пор».

Фотоэлектронная линия Te 3d разложена на две составляющие Te^{4+} ($\sim 575,3$ эВ) и Te^{6+} ($\sim 576,2$ эВ) с соотношением 45 ат. %: 55 ат. % (рисунок 38 (д)), что почти совпадает со стехиометрическим составом $CsTe_{0.5}^{4+}Te_{0.5}^{6+}Mo^{6+}O_6$ ($Te^{4+}: Te^{6+} = 50$ ат. % : 50 ат. %) [90, 91].

После процессов адсорбции MC и фотоокисления фотоэлектронные линии атомов металла слегка смещаются в область высоких энергий в пределах погрешности, что связано с полным окислением поверхности за счет образования

химических связей через кислород с исходными молекулами красителя и продуктами разложения. Таким образом, молекулами МС заняты не только атомы Cs, но также Te и Mo. Однако данные анализа состава подтверждают, что фотоокисление происходит на атомах Cs.

Кроме того, после фотоокисления поверхностные состояния Cs (II) и Mo (II) исчезают; а разложение линий Cs 3d и Mo 3d представлено одной линией Cs^+ (I) и Mo^{6+} (I) – объемным. Линия Te^{4+} также отсутствует после адсорбции МС и фотоокисления.

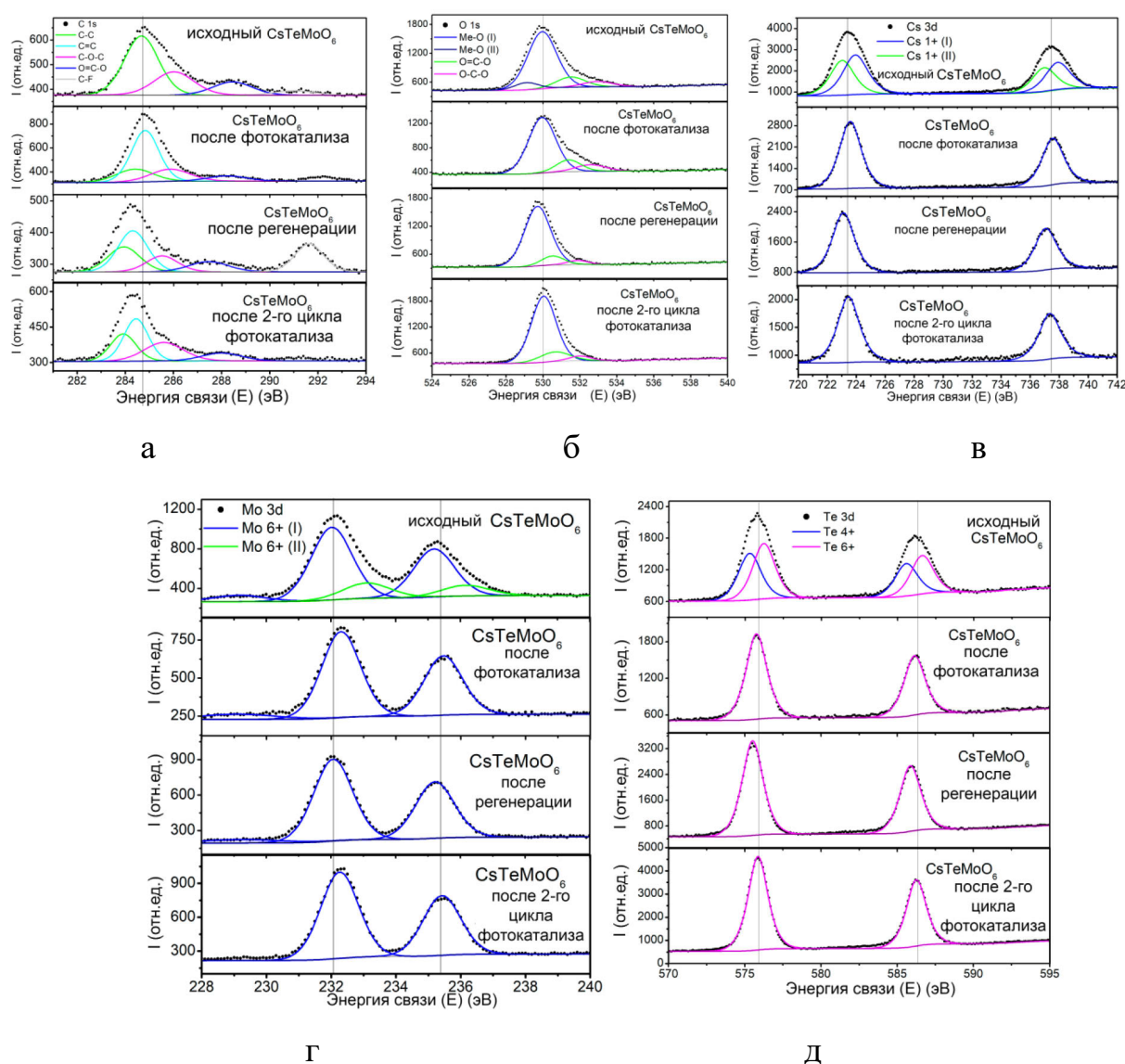


Рисунок 38. Рентгеновские спектры C 1s, O 1s, Cs 3d, Te 3d и Mo 3d исходной поверхности $CsTeMoO_6$, поверхности после адсорбции и фотокаталитического разложения МО.

Исследование регионов линий C 1s и O 1s достаточно для описания процессов с МО на поверхности катализатора, поскольку количество S в молекуле метилового оранжевого слишком мало, чтобы его можно было обнаружить, в то время как линия N 1s сильно перекрывается с Mo 3p.

Поведение линий C 1s и O 1s на поверхности катализатора после конверсии красителя МО аналогично поведению образца после взаимодействия с МС (рисунок 38 (а), (б)). Таким образом, содержание вклада связей C–C и O=C–O уменьшается до ~ 19 и 8 ат. % отн. всего C, в то время как содержание связей C=C увеличивается до ~ 55 ат. % отн. всего C 1s. Это объясняется обменом адсорбатов органических примесей и CO₂ на исходные молекулы красителя и продукты разложения. Однако вклад C–O–C (~ 18 ат. % отн. всего C) после разложения МО несколько ниже, чем для МС (~ 21 ат. % отн. всего C) фотоокисление, которое может быть связано с различными центрами поглощения и реакции на поверхности. Таким образом, молекулы МО преимущественно координируются на атомах Те/Мо без образования химических связей и не могут диффундировать в “поры” на поверхности катализатора из-за больших размеров.

Образец после фоторазложения МО использовался для изучения процессов регенерации. Так, после промывки в воде и этаноле незначительно уменьшается вклад связей C=C до ~34 ат. % отн. всего C. Это подтверждает, что поверхность частично теряет молекулы красителя и продукты разложения. Однако очищенная область занята адсорбатами органических примесей и CO₂ из атмосферы, а также растворителем - этанолом, поскольку содержание связей C–C и O=C–O увеличивается до ~ 22 и 11 ат. % отн. всего C, соответственно. Хотя поверхность катализатора очищена не полностью, адсорбционная способность становится достаточно высокой, чтобы адсорбировать пластик из пакета для хранения образцов, что приводит к заметному увеличению связей C–F.

Изменения состава поверхности регенерированного порошка после процессов адсорбции и фотоокисления имеют ту же тенденцию, что и в исходном образце. Наблюдается незначительное снижение содержания C–C и увеличение содержания C=C. Однако изменения значительно ниже, чем для исходного

образца после фотоокисления. Несмотря на то, что поверхность не полностью очищается после регенерации, конверсия МО сохраняется на прежнем уровне.

Фотоэлектронные линии Cs 3d и Mo 3d после фотоокисления МО теряют вклад поверхностных Cs^+ (II) и Mo^{6+} (II) с соответствующим O^{2-} (II) в пике O 1s (рисунок 38 (в), (г)) также, как и после МС. После регенерации порошка компоненты (II) не появляются. Таким образом, их присутствие должно быть связано с избытком Cs на поверхности, который не восстанавливается после промывки в этаноле.

3.3.4. Выводы к разделу 3.3

1. Разработана методика подготовки образца соединения CsTeMoO_6 для измерения фотокаталитической активности и исследования фотокаталитических свойств. Наибольшую способность к фоторазложению красителей показал порошок со средним размером частиц 670(4) нм и площадью поверхности 11,9 (4) г/м^2 .

2. Установлено электронное строение соединения CsTeMoO_6 . Ширина запрещенной зоны составляе 3,1 эВ и соответствует УФ диапазону. Внутри запрещенной зоны есть дополнительные дефектные уровни поглощения с энергиями 2 эВ и 2,6 эВ, что соответствует видимому диапазону и обеспечивает фотоокислительную активность при облучении видимым светом.

3. Фотокаталитическая активность соединения CsTeMoO_6 под действием видимого света составила составляет около 35% и 25% для МС и МО в течение 10 часов, соответственно. Кажущаяся константа скорости реакции рассчитана и равна 0,00070(8) мин^{-1} и 0,00050(8) мин^{-1} для фоторазложения МС и МО, соответственно. Фазовая и элементная стабильность соединения после всех стадий эксперимента подтверждена методами рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа.

4. Установлено, что поверхность катализатора обладает значительным избытком атомов Cs, которые являются основными центрами адсорбции и окисления катионных красителей, в то время как анионные красители практически не взаимодействуют с ними. По-видимому, атомы Cs могут

гидролизаться и образовывать группы «—Cs—ОН», где «—Cs—O⁻» может легко адсорбировать МС⁺, образуя химическую связь «—Cs—O—МС» на поверхности, что приводит к более активной адсорбции анионного красителя на поверхности и его более эффективному разложению.

5. Исследование поверхности образцов после различных стадий фотокаталитического эксперимента показывает, что центры атомов Те/Мо играют важную роль в фотоокислении анионных красителей.

6. Эффективность фотокаталитического разложения анионных и катионных красителей сопоставима; однако поверхность CsTeMoO₆ обладает аномальной адсорбционной способностью по отношению к МС на глубине до 4 нм. Это связано с большим количеством кислородных дефектов на поверхности, что приводит к разрыву кислородных связей и образованию «пор» с размерами, подходящими для диффузии молекул МС, в то время как молекулы МО слишком велики для этого.

7. Исследование механизма фоторазложения в случае CsTeMoO₆ показало, что основными окислительными агентами остаются суперкислородные радикалы, образующиеся при взаимодействии электронов с растворенным кислородом. Образующиеся дырки при облучении светом не образуют гидроксильных радикалов, а участвуют в формировании суперкислородных радикалов по специфической реакции на поверхности соединения.

8. На основе данных полученных методом ВЭЖХ-МС предложен путь фотокаталитического окисления МС, разложение идет до образования простых ароматических соединений. За счет отсутствия гидроксильных радикалов при разложении метиленового синего образуются органические соединения, которые сохраняют аминогруппы.

3.4. Исследование фотокаталитических свойств β -пирохлора состава



3.4.1. Синтез и исследование электронного строения $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$

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. *Rnma*, а также для них была изучена электронная структура, которая показала, что все соединения поглощают свет в области УФ, хотя расположение края валентной зоны и дна зоны проводимости перспективные для эффективного прохождения реакций образования гидроксильных и суперкислородных радикалов [70].

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.

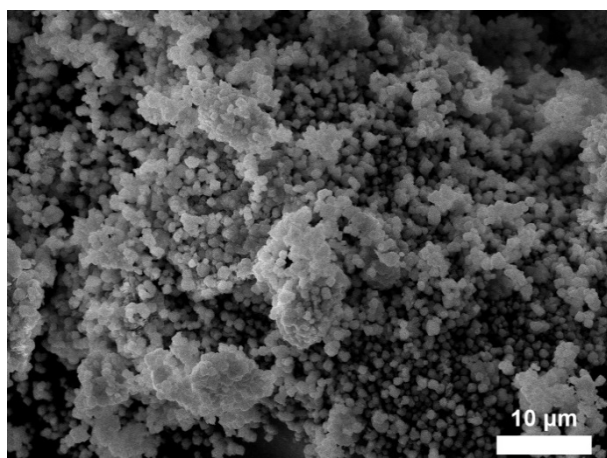
Для исследования влияния симметрии на электронное строение были выбраны порошки $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$, полученный твердофазным методом из стехиометрической смеси реагентов с ромбической сингонией, и порошок $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, полученный модифицированным твердофазным методом с кубической сингонией. Состав и фазовая индивидуальность полученных порошков подтверждена методами рентгеновского микроанализа и рентгеновского фазового анализа (рисунок 40, таблица 12).

Из рисунка 39 видно, что в случае стандартного твердофазного синтеза поликристаллических порошков формируются достаточно крупные частицы и их агломераты. Рентгенограмма такого порошка $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ индицируется

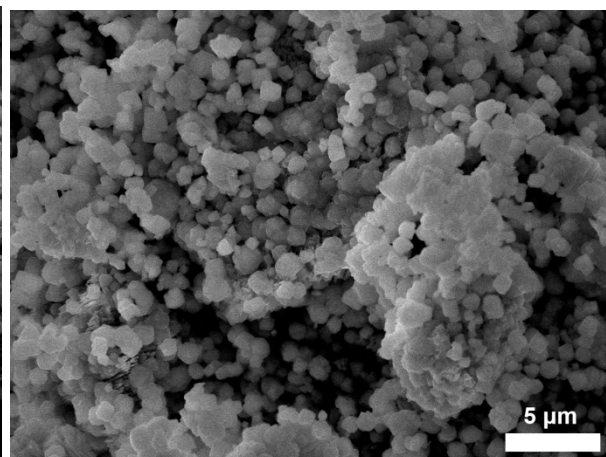
в ромбической сингонии с пр. гр. $R\bar{3}m$, а узкие и высокоинтенсивные рефлексы подтверждают наличие у порошка высокой степени кристалличности (рисунок 40). Элементный состав, полученный методом рентгеновского микроанализа для $Rb_{0.95}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.66}$ приведен в таблице 12.

Таблица 12. Элементный состав порошков $Rb_{0.95}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.66}$ и $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ в атомных %.

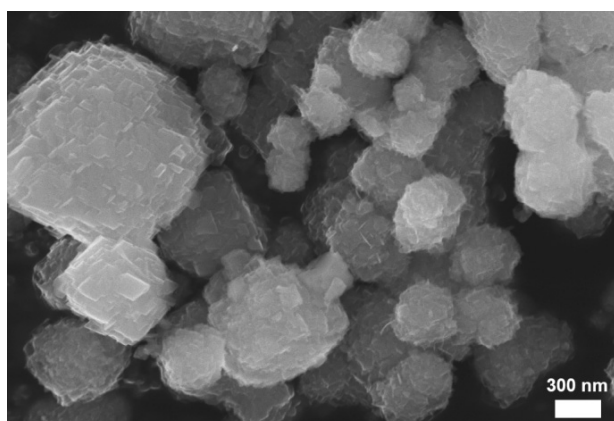
Метод синтеза/ линия ХРИ	Rb, $K\alpha$	Nb, $L\alpha$	Mo, $L\alpha$	O, $K\alpha$
твердофазный синтез из стехиометрической смеси реагентов	10,84	17,83	4,08	67,25
модифицированный твердофазный синтез	9,92	18,94	4,25	66,89



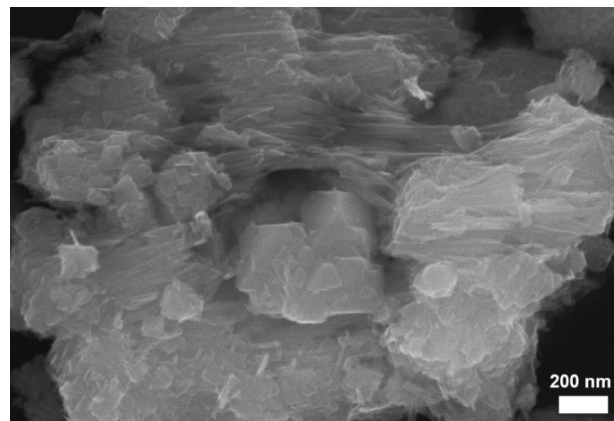
а



б



в



г

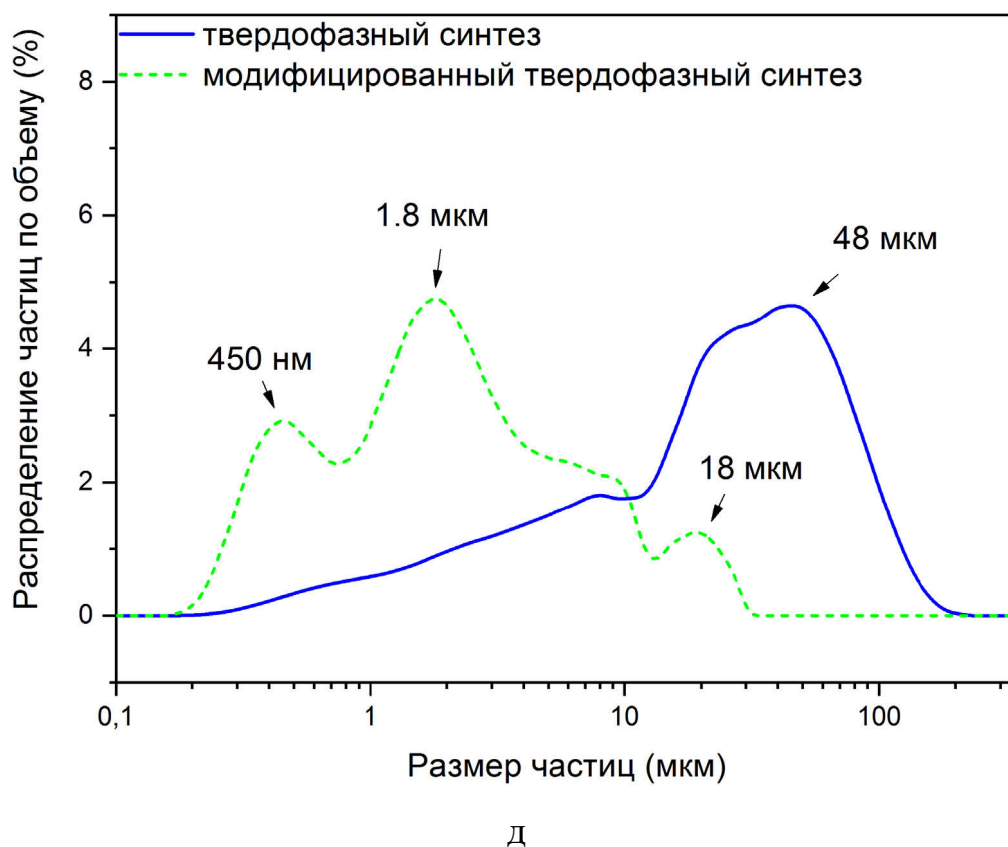
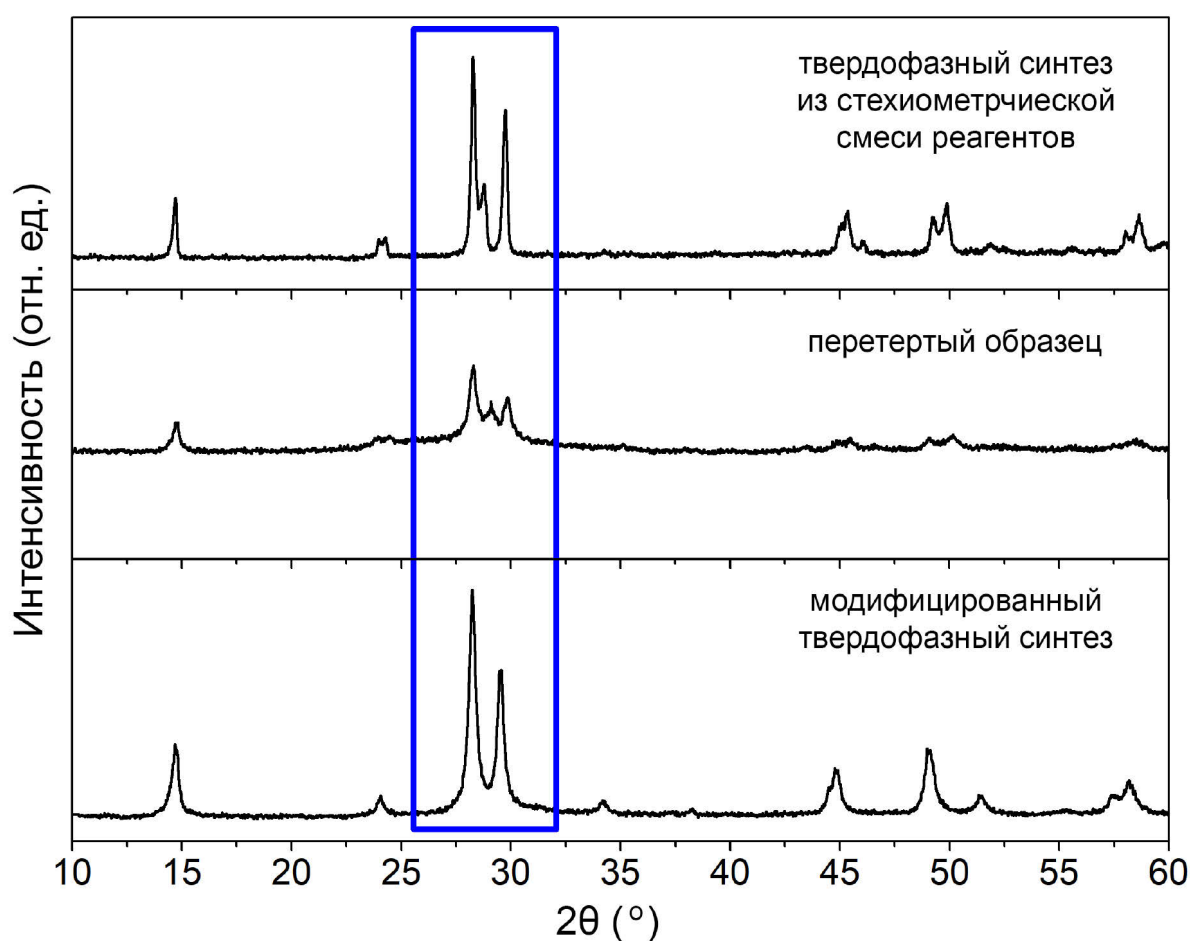


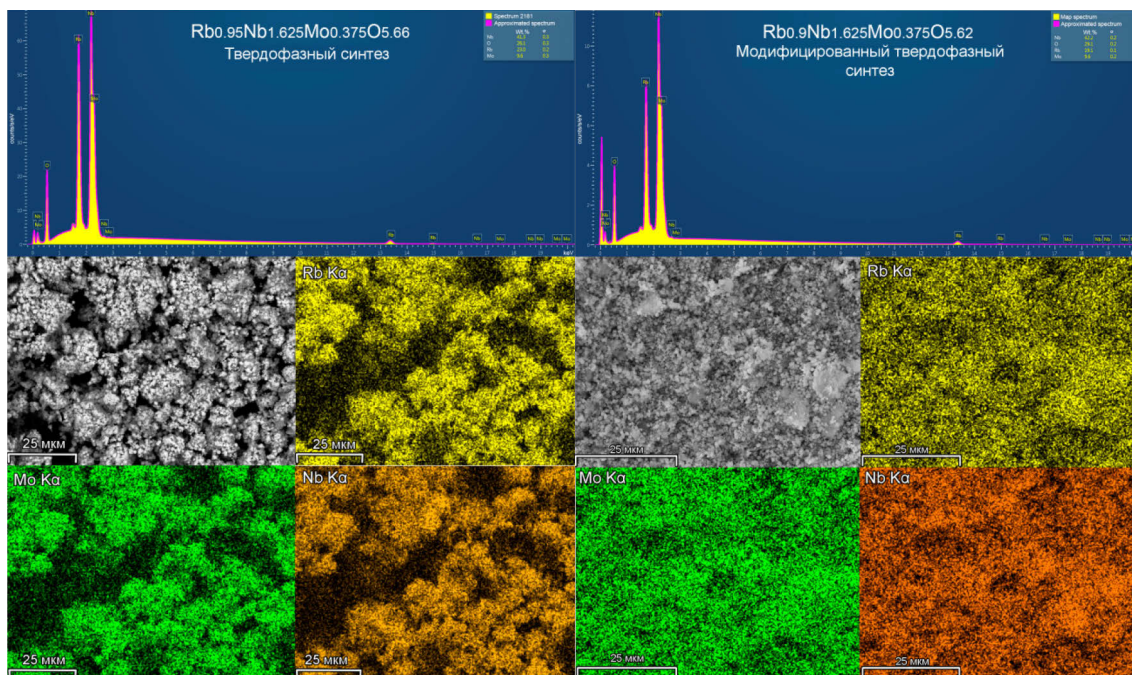
Рисунок 39. РЭМ-изображения образцов β -пирохлора $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$, полученного твердофазным синтезом из стехиометрической смеси компонентов (а, б); $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, полученного модифицированным твердофазным синтезом (в, г). Распределение частиц по размерам по объему для $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ (д).

Из распределения размеров частиц по объему (рисунок 38 (д)) установлено, что средний размер частиц порошка, полученного из стехиометрической смеси реагентов – 23,85 мкм, хотя размер индивидуальных частиц, из которых состоят агломераты поликристаллического порошка, меньше. Вид кривых распределения частиц по размерам указывает, что максимум для порошка, полученного твердофазно из стехиометрической смеси реагентов приходится на ~ 48 мкм, что говорит о преобладании крупных агломератов в объеме образца, которые устойчивы к ультразвуковому воздействию. Однако в области от 48 мкм вплоть до 100 нм наблюдается длинный хвост, который характеризует агломераты меньшего размера и небольшие поликристаллические сrostки.

Рентгенограмма порошка (рисунок 40), полученного модифицированным твердофазным синтезом индицируется уже не в ромбической сингонии, а в классической кубической centrosymmetricheskoy сингонии с пр. гр. $Fd-3m$. Состав образующейся фазы соответствует формуле $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$, из которой видно явное уменьшение количества рубидия по сравнению с поликристаллическим образцом с составом $Rb_{0.95}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.66}$ (таблица 12). В этой методике синтеза в качестве реакционной среды используется избыток нитрата рубидия, что, вероятно, сильно ограничивает рост и укрупнение кристаллов соединения.



а



б

Рисунок 40. Рентгенограммы соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ (синтезированный и перетертый в шаровой мельнице) и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ (а), карты распределения элементов по порошкам соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ (б).

Морфология субмикронного порошка $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, полученного таким образом, приведена на рисунке 39. Видно, что преимущественно порошок представлен индивидуальными частицами с размерами от 200 нм до 800 нм, состоящими из наноразмерных кристаллов. Распределение размеров частиц по объему (рисунок 39 (д)), показывает, что наиболее крупные и прочные агломераты имеют размер ~ 18 мкм и составляют небольшую долю от всех частиц. Основная часть частиц имеет размер 1,8 мкм, что, судя по РЭМ-изображениям, может быть небольшими агломератами-сростками индивидуальных частиц. Однако распределение по размерам для данного порошка имеет достаточно большой максимум в области 450 – 480 нм, что говорит о преобладании в данном порошке индивидуальных субмикронных частиц.

Дополнительным подтверждением образования субмикронных и наноразмерных частиц являются результаты рентгенофазового анализа (рисунок 40). На рентгенограмме образца $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, полученного модифицированным твердофазным синтезом, наблюдается уширение пиков, что характерно для наноразмерных порошков.

Известно, что эффект повышения симметрии с уменьшением размера частиц является специфическим фазовым переходом, который ранее наблюдался на примере таких соединений как Fe_2O_3 (корунд $\rightarrow$ шпинель) [104], ZrO_2 (моноклинная $\rightarrow$ тетрагональная) [105], BaTiO_3 (тетрагональная $\rightarrow$ кубическая) [106], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (ромбическая $\rightarrow$ тетрагональная) и $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ (ромбическая $\rightarrow$ тетрагональная) [107]. Таким образом, для большого класса частично ковалентных оксидов [108] показано, что такие системы будут становиться все более ионными с уменьшением размера частиц. Следовательно, межионные связи потеряют свой направленный характер, и кристалл будет иметь тенденцию принимать структуру со сравнительно более высокой симметрией.

По-видимому, данная тенденция наблюдается в случае системы $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-2\text{MoO}_3$, где мы также фиксируем повышение симметрии с уменьшением размера индивидуальных кристаллов «ромб. син. (~ 23 мкм) $\rightarrow$ куб. син. (~ 1 мкм – 500 нм)». Кроме того, в данном переходе мы также наблюдаем небольшие изменения состава соединения – уменьшения числа атомов рубидия при уменьшении размера частиц и увеличении симметрии.

Можно отметить, что в случае поликристаллического порошка $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ уже наблюдается небольшой недостаток атомов рубидия относительно ожидаемого ($\text{RbNb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$) на элементарную ячейку [109]. Однако для порошка, полученного модифицированным твердофазным способом, обнаружено дополнительное снижение содержания рубидия с $\sim 0,95$ до 0,9 в пересчете на формульную единицу, что также должно сопровождаться уменьшением количества атомов кислорода (таблица 12).

Кубическая фаза $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ является индивидуальной, поэтому для нее было проведено уточнение кристаллической структуры методом

Ритвельда, где в качестве модели была использована структура классического β -пирохлора CsNbWO_6 (куб. син. пр. гр. $Fd-3m$) [110]. Результаты уточнения и координаты атомов приведены в таблицах 13, 14, соответствие между рассчитанной и экспериментальной рентгенограммами показано на рисунке 41.

Таблица 13. Результаты уточнения кристаллической структуры $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$.

Химическая формула	$\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$
Молярная масса, г/моль	354,1
Температура, К	298
Длина волны, Å	1,5418
Сингония	кубическая
Пр.гр.	$Fd-3m$
a , Å	10,5332(8)
V , Å ³	1168,64(50)
Z	8
2θ -диапазон, °	10 – 60
χ^2	0,81
R_p	4,86
R_{wp}	6,05
R_{exp}	7,42
Определение R-факторов*	$R_p = \sqrt{\frac{\sum Y_{o,m} - Y_{c,m} }{\sum Y_{o,m}}}, R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum w_m Y_{o,m}^2}}$ $R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum M - P}{\sum w_m Y_{o,m}^2}}, \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum M - P}}$

* M – количество точек данных, P – количество параметров, w_m – весовой параметр точки m , $Y_{o,m}$ и $Y_{c,m}$ – наблюдаемый и рассчитанный параметр для точки m .

Следует отметить, что уширение рентгеновских отражений для образца может усложнить уточнение методом Ритвельда и определение симметрии, поэтому структуру можно рассматривать как псевдокубическую. Для решения этой задачи дополнительно была опробована ромбическая структурная модель для уточнения. Однако математическое описание формы пиков и разложение для ромбической и кубической симметрий показало, что определенно подходит

только последняя. Более того, уменьшение размера частиц ромбической фазы до 300 – 400 нм с использованием планетарной мельницы не привело к переходу «ромб. – куб.». Таким образом, образование такой кубической фазы возможно только при использовании определенных условий синтеза.

Как и для любого классического β -пирохлора, атомы Nb и Mo формируют октаэдрический каркас в структуре $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ и распределены по одной кристаллографической позиции 16с статистически в соотношении, соответствующем стехиометрическому $\text{Nb}:\text{Mo} = 13:3$ при пересчете на элементарную ячейку. Так как соотношение атомов со степенями окисления 5+ и 6+ отличается от 1:1 (или 8:8 при пересчете на элементарную ячейку), то для сохранения электронейтральности элементарной ячейки необходима потеря части атомов кислорода. Как было показано для ромбической фазы $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ [109], наиболее вероятно, что недостаток по кислороду реализуется путем образования дефектных октаэдров $[\text{MoO}_5]$.

В соединении $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ длина связи Nb/Mo–O в усредненном октаэдре составляет 2,045(5) Å, однако сам октаэдр является искаженным. Так в структуре $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ четыре угла (O–Nb/Mo–O) равны 96,67(6)°, а четыре других – 83,32(4)°.

Таблица 14. Атомные координаты $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$.

Атом	Заселенность	Позиция Вайкоффа	x	y	z	$B_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
Rb	0,9	8a	0,375	0,375	0,375	4,56(3)
Nb	0,8125	16c	0	0	0	1,10(5)
Mo	0,1875	16c	0	0	0	2,00(2)
O	0,94	48f	0,3300(80)	0,125	0,125	3,54(6)

В процессе уточнения структуры вручную были подобраны заселенности позиций атомов Rb и O так, чтобы параметры сходимости структуры и тепловые параметры принимали наименьшие значения. В результате было установлено, что оптимальная заселенность позиции атома Rb составляет 90%, что находится в хорошем согласии (в пределах погрешности) с полученными экспериментальными данными рентгеновского микроанализа. Несмотря на это,

тепловой параметр Rb принимает довольно высокое значение. Повышенный тепловой фактор является типичным для небольших щелочных атомов (K, Na, Rb), заселяющих достаточно крупные полости октаэдрического каркаса β -пирохлора [31]. Однако его дополнительное увеличение может быть вызвано совокупностью причин, связанных как с недостатком атомов самого Rb, так и недостатком атомов кислорода. Атом Rb имеет в ближайшем окружении 8 атомов кислорода на достаточно большом расстоянии – 3,11(1) Å, однако это значение попадает в интервал длин связей Rb–O в ромбической структуре.

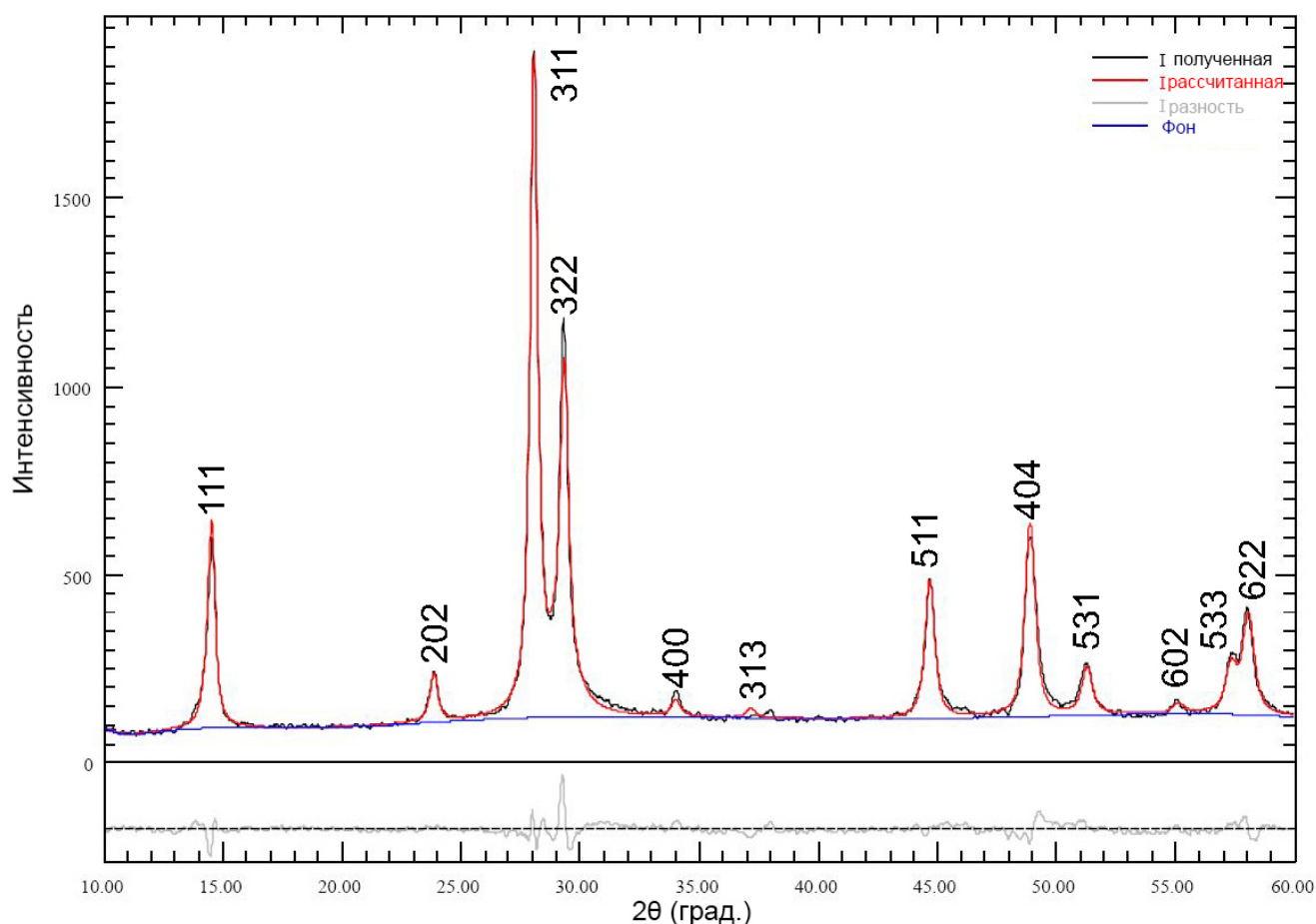


Рисунок 41. Экспериментальная (черный), расчетная (красный) и разностная (серый) рентгеновская дифракционная картина $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$.

Заселенность позиции атома кислорода была рассчитана исходя из сохранения электронейтральности элементарной ячейки в соответствии с предположением, что Rb^+ , Nb^{5+} и Mo^{6+} имеют максимальные степени окисления,

поскольку мы уже определили валентные состояния таких атомов для изоструктурных образцов (CsNbMoO_6 , $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$) [109].

Ширина запрещенной зоны E_g определялась с помощью функции Кубелки-Мунка методом Тауца $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^2 \sim (\alpha \cdot h\nu)^2$ по спектрам диффузного отражения (рисунок 42). Спектры отражения измерены на образцах, спрессованных в таблетки. Значения измеренной ширины запрещенной зоны находятся выше 3 эВ. Этот диапазон соответствует ближней УФ области (400 – 413 нм), измеренные значения приведены в таблице 15. Изменение симметрии оказывает влияние на значение ширины 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. Таким образом, мы наблюдаем сдвиг на 0,2 эВ в коротковолновую область при увеличении симметрии.

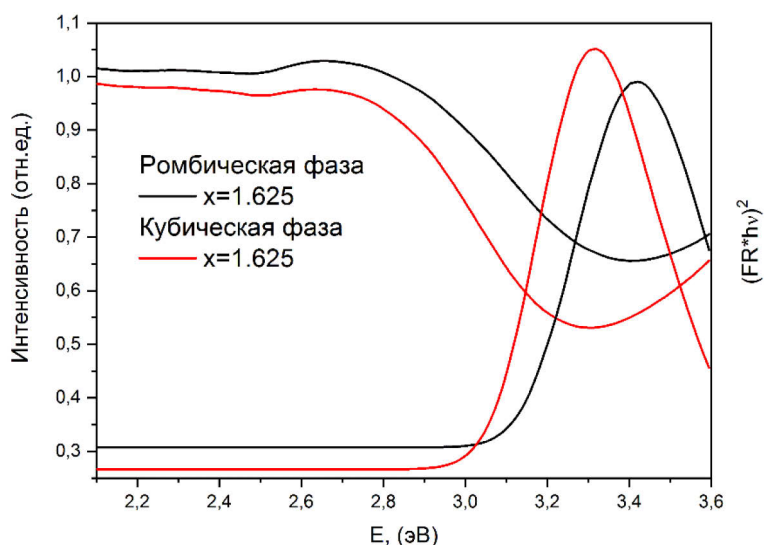


Рисунок 42. Спектры диффузного отражения и функции Кубелки-Мунка для $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$.

Чтобы изучить изменение положений края валентной зоны (E_v) и дна зоны проводимости (E_c) в зависимости от состава, их значения были рассчитаны на основе соотношения (12) [75, 76, 111]. Согласно Пирсону, значения электроотрицательности атомов составляют $\chi(\text{O}) = 7,54$, $\chi(\text{Rb}) = 2,34$, $\chi(\text{Nb}) = 4$ и $\chi(\text{Mo}) = 3,9$ [112]. Рассчитанные значения χ , E_v и E_c приведены в таблице 15.

Таблица 15. Значения запрещенной зоны (E_g), вычисленной электроотрицательности соединений (χ), края валентной зоны (E_v) и дна зоны проводимости (E_c) на поверхности полупроводника/воды.

Соединение	E_g , eV	χ	E_v	E_c
$\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ (ромб.)	3,14	5,71	-7,28	-4,14
$\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ (куб.)	3,25	5,74	-7,36	-4,11

Схематическая диаграмма электронных зон для $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ представлена на рисунке 43.

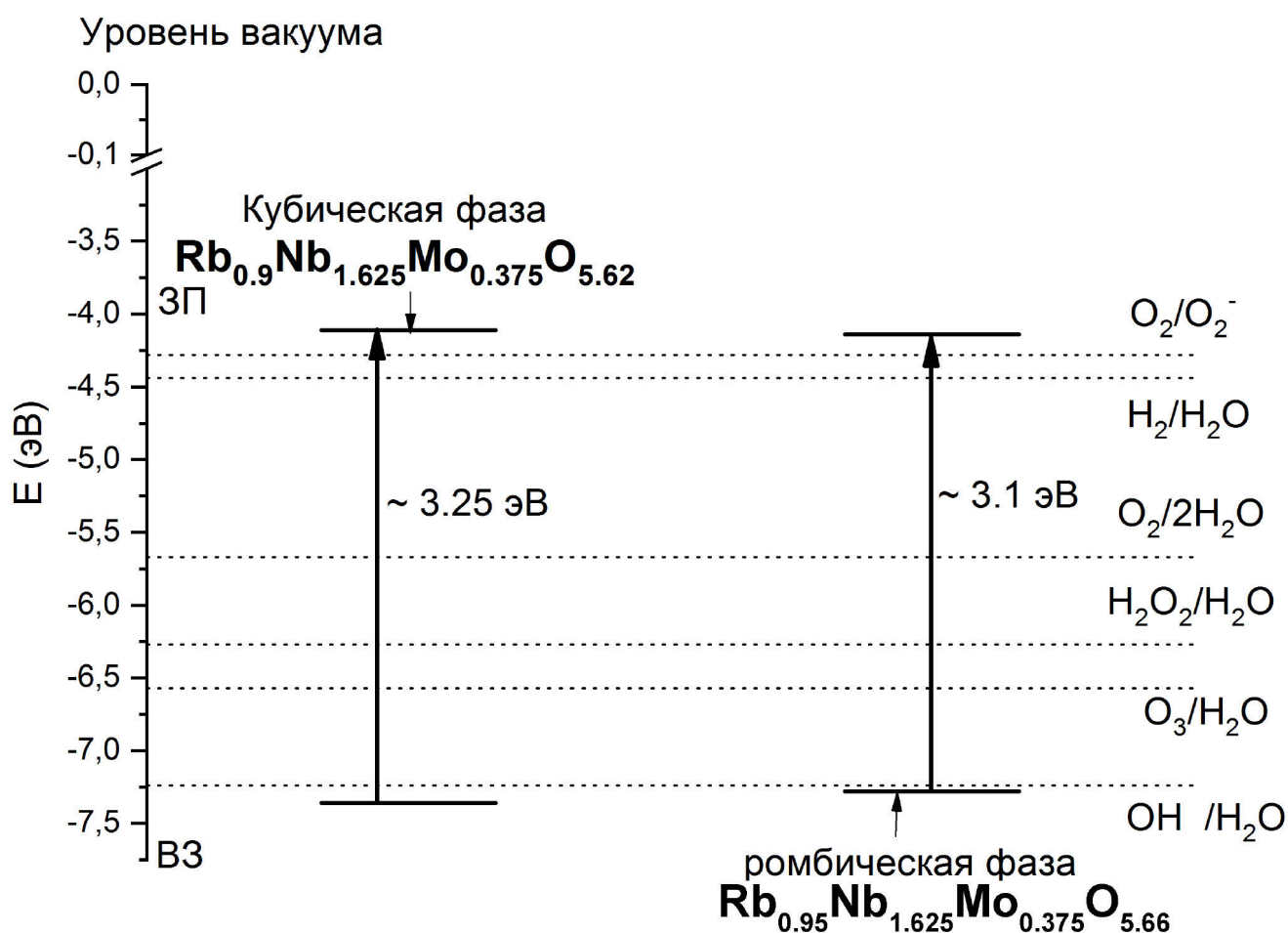


Рисунок 43. Схематическая электронная диаграмма для $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$.

Из рисунка 43 видно, что для ромбической фазы $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.66}$ дно зоны проводимости лежит ниже, чем окислительно-восстановительный потенциал

реакции $O_2/\bullet O_2^-$, поэтому образования суперкислородных радикалов может не наблюдаться. Несмотря на это, взаимное положение уровней кубической фазы такое, что все отмеченные окислительно-восстановительные реакции, могут протекать при возбуждении электронов $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ из валентной зоны в зону проводимости, в том числе и образование суперкислородных радикалов.

3.4.2. Исследование фотокаталитического разложения красителей с использованием соединения $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$

3.4.2.1. Характеристика фотокатализатора и кинетика процесса фотоокисления.

Исследование фотокаталитической активности перетертого до размера 300 – 400 нм порошка $Rb_{0.95}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.66}$ показало, что конверсия под действием как УФ, так и видимого диапазона света, незначительно отличались от фотолиза. Однако состав $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ с кубической симметрией показал заметную фотокаталитическую активность в УФ диапазоне света, поэтому он был подробно изучен.

Площадь поверхности приготовленного модифицированным твердофазным методом порошка $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ была измерена и составила 15 м²/г. Оптимальная масса порошка катализатора с максимальной конверсией метиленового синего составила 100 мг на 50 мл раствора красителя с концентрацией 20 мг/л, т.е. оптимальная концентрация катализатора составила 2 г/л.

Для изучения влияния природы красителя на эффективность катализатора использовали катионные и анионные красители МС (метиленовый синий) и МО (метиловый оранжевый). Полный процесс адсорбции и фотоокисления МС и МО (20 мг/л) с использованием 100 мг нанопорошка $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ в течение 10 часов показан на рисунке 44. Общая конверсия красителя (адсорбция + фотокаталитическое разложение) составила около 85% и 30% для МС и МО соответственно. Более того, конверсия красителя за счет фотоокисления составляет 40% и 15% для МС и МО соответственно.

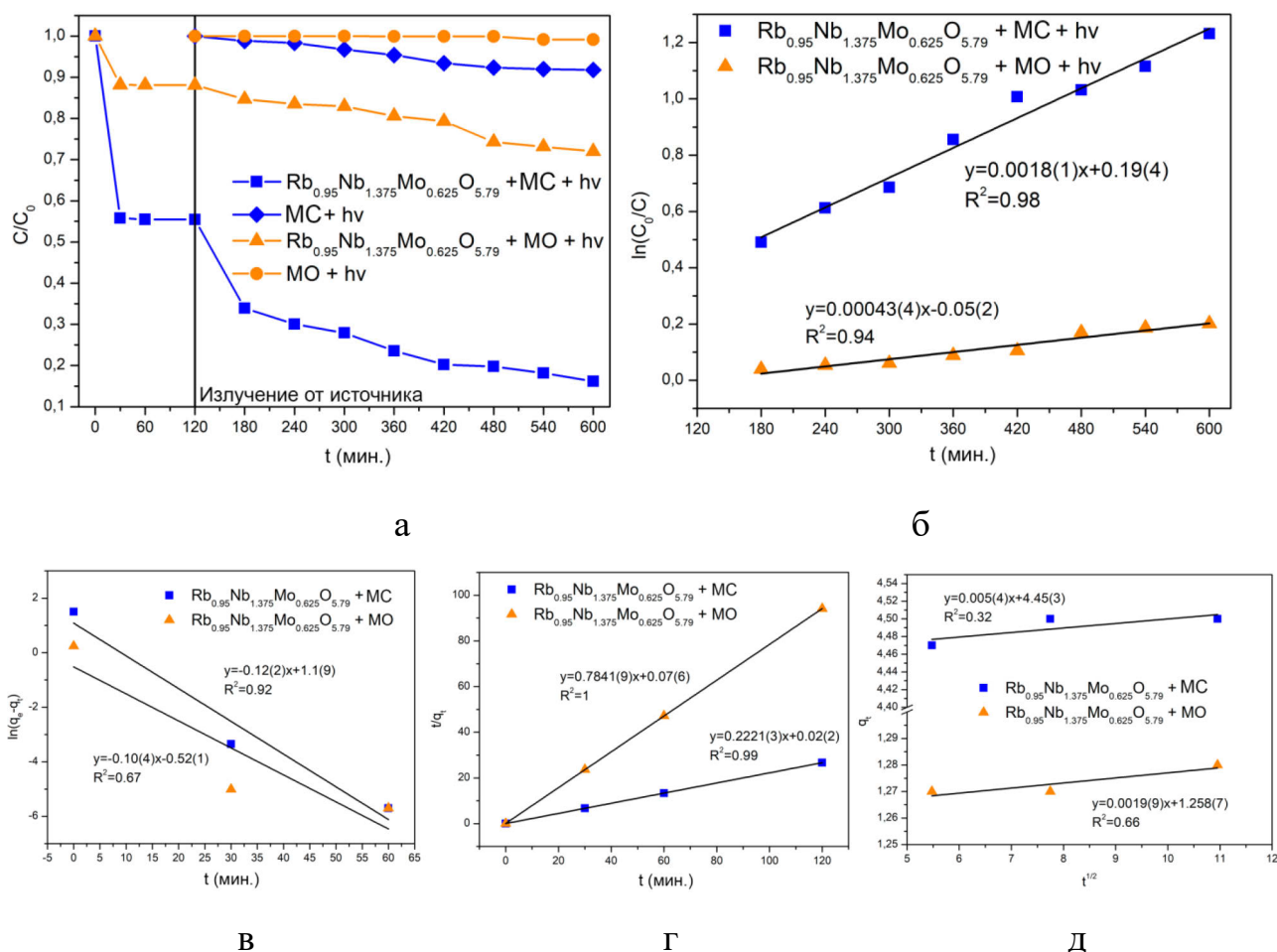


Рисунок 44. Фотоокисление метиленового синего с использованием порошка $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ в течение 8 часов (а), зависимость $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ от времени для процесса фотоокисления метиленового синего (б), кинетические зависимости процесса адсорбции в рамках модели Лагергрена (в), модели твердофазной емкости и хемосорбции (г) и модели диффузии в поры и полости адсорбента (д).

Для того чтобы исключить влияние фотолиза и гетерогенного катализа на результаты измерения фотокаталитической активности, были проведены холостые эксперименты, в ходе которых, раствор красителя без катализатора облучался источником света, а также раствор красителя с катализатором в темновых условиях выдерживали в течение 10 часов. В результате экспериментов обнаружено, что фотолиз вызывает разложение около 1 – 2% красителя MC, тогда как MO не подвергается разложению под действием УФ. А темновой эксперимент

с порошком катализатора показал, что после установления равновесия адсорбции-десорбции в течение 1 часа концентрация красителя не меняется.

Первой стадией любого фотокаталитического процесса является адсорбция красителя на поверхности катализатора. Стоит обратить внимание, что полная адсорбция МС (~ 45%) на поверхности $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ значительно больше, чем МО (~ 12%), что вероятно, связано с природой взаимодействия молекул красителя с катализатором.

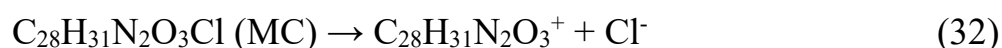
В таблице 16 приведены рассчитанные параметры для каждой кинетической модели.

Таблица 16. Параметры различных кинетических моделей адсорбции красителей на поверхности $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$.

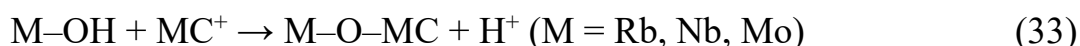
Условия		$\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ + МС + $h\nu$	$\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ + МО + $h\nu$
q_{exp} (мг/г)		4,50	1,28
Модель Лагергрена	q_e (мг/г)	2,96	1,68
	k_1 (1/мин)	0,12(2)	0,10(4)
	R_1^2	0,92	0,67
Модель твердофазной емкости и хемосорбции	q_e (мг/г)	4,40	1,28
	k_2 (г/мг•мин)	0,2221(3)	0,7841(9)
	R_2^2	0,99	1,00
Модель диффузии адсорбата в поры и полости адсорбента	I (мг/г)	4,45	1,26
	k_I (мг/г•мин ^{0,5})	0,005(4)	0,002(9)
	R_3^2	0,32	0,66

Для описания кинетики процесса адсорбции были использованы три модели взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом [79, 80]. Экспериментальные результаты, описанные в рамках каждой из трех моделей, представлены на рисунке 44. Результаты анализа кинетических зависимостей показывают, что

процесс адсорбции красителя метиленового синего на поверхности $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ лучше всего описывает модель Лагергрена (параметр корреляции ~ 1). Это говорит о том, что лимитирующей стадией процесса является химическая сорбция молекул красителя на поверхности $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$. Так как МС является красителем катионного типа, то это означает, что на поверхности сложного оксида присутствует небольшой отрицательный заряд, который успешно адсорбирует положительно заряженные частицы метиленового синего:



Так как соединение $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ является сложным оксидом, то его поверхность может частично гидролизоваться в водных растворах и адсорбировать группы OH^- , которые легко взаимодействуют с положительно заряженными частицами:



Схему образования частично отрицательной поверхности порошка со структурой β -пирохлора представлена на примере $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ [99] и CsTeMoO_6 [113], где подчеркивается, что гидролиз поверхности идет преимущественно за счет наличия на ней щелочных элементов. В случае соединения $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ ожидается аналогичное протекание процесса за счет присутствия атомов Rb на поверхности. Стоит отметить, что параметр корреляции модели твердофазной емкости и хемосорбции также принимает значение близкое к 1. Это может говорить о том, что при взаимодействии красителя и катализатора в темновых условиях одновременно идут процессы как физической, так и химической адсорбции, где преимущественным является второй.

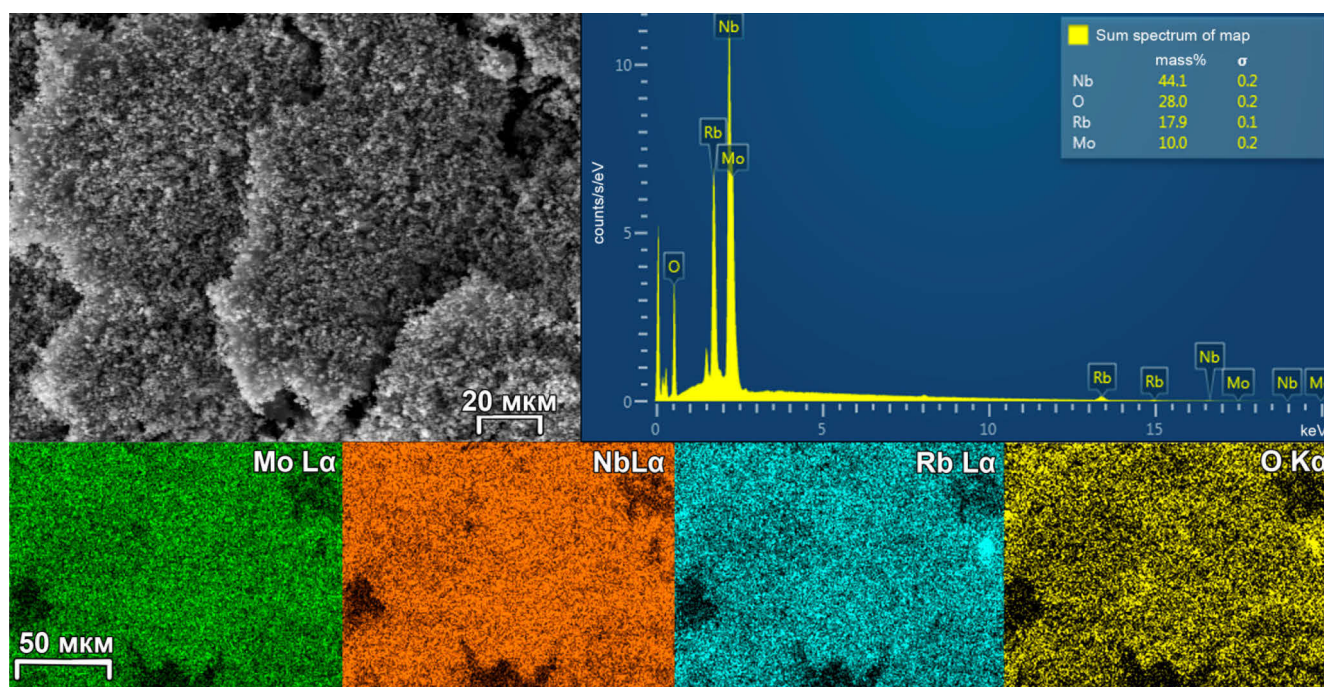
Исследование состава образцов методом РМА после адсорбции и фотокаталитического окисления говорит о том, что после взаимодействия с метиленовым синим количество углерода в образце возрастает до 38 ат. %. При этом состав соединения меняется и отклоняется от стехиометрического — количество атомов Rb и Nb падает (таблица 15, рисунок 45). Как было показано ранее [99, 113], такое перераспределение исходного состава катализатора может

быть связано с преимущественной сорбцией данными атомами молекул красителя и продуктов его разложения, так как фазовая индивидуальность после фотоокисления МС сохраняется. Причем атомы Rb с большей вероятностью приводят к химической сорбции, тогда как Nb выступает центром физической адсорбции.

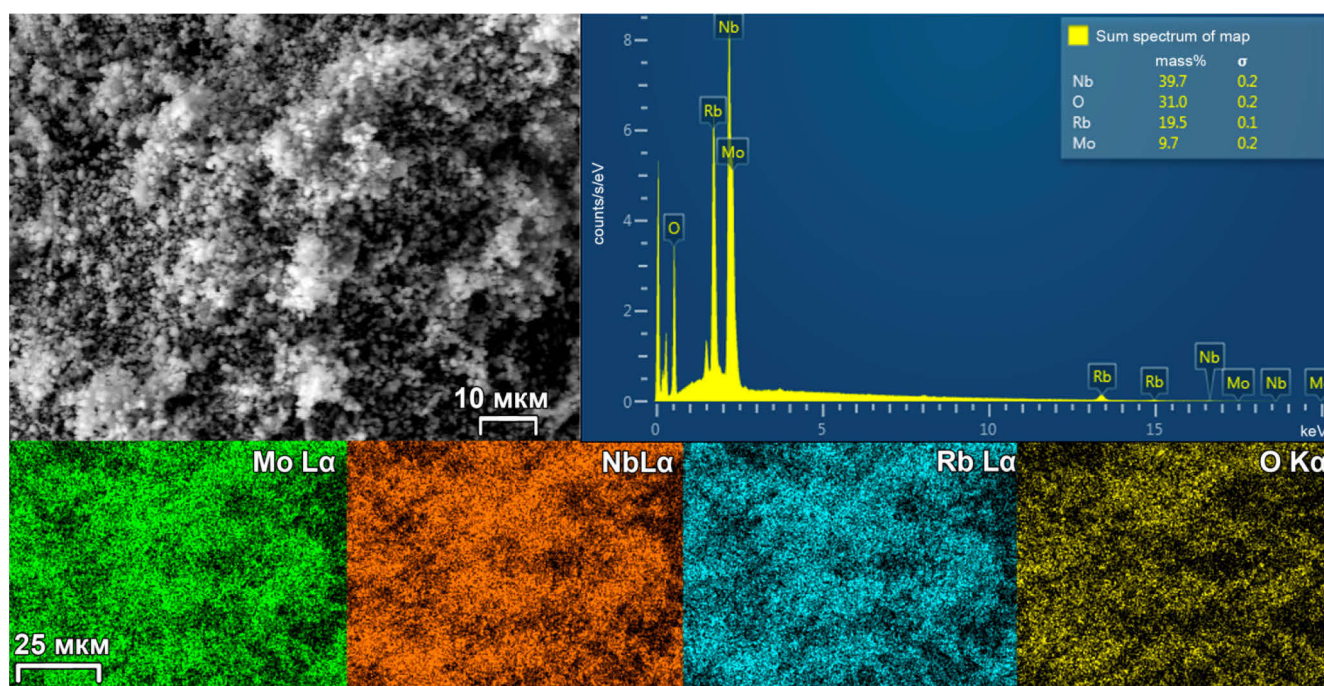
Исследование кинетики процесса адсорбции анионного красителя МО на поверхности $Rb_{0,9}Nb_{1,625}Mo_{0,375}O_{5,62}$ наблюдается только химическая сорбция по модели твердофазной емкости и хемосорбции. Это означает, что поверхность порошка гидролизована не полностью, вероятно, за счет недостатка атомов Rb в кристаллической структуре и, следовательно, на поверхности. Атомы Nb и Mo менее склонны к присоединению OH^- групп в водных растворах и образуют частично положительный заряд на поверхности порошка. Анализ элементного состава образца после взаимодействия с МО показывает наличие 48 ат. % углерода и падение концентрации атомов Nb, которые, вероятно, выступают основным центром взаимодействия с МО (таблица 17, рисунок 45).

Таблица 17. Элементный состав порошка $Rb_{0,9}Nb_{1,625}Mo_{0,375}O_{5,62}$ в атомных %.

Образец	Rb, K α	Nb, L α	Mo, L α	O, K α
Исходный	9,92	18,94	4,25	66,89
После фотоокисления МС	7,17	18,74	4,09	69,99
После фотоокисления МО	9,56	19,44	4,78	66,21



a



б

Рисунок 45. Карты распределения элементов по порошку $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ после фоторазложения МС (а) и МО (б).

После установления адсорбционно-десорбционного равновесия и включения источника УФ света начинается процесс фотоокисления. Кинетическая кривая фотокаталитического разложения может быть описана в

рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда [39] как реакция псевдо первого порядка (14) (рисунок 44). Наклон кривой дает кажущуюся константу скорости разложения МС $\sim 0,0018(1) \text{ мин}^{-1}$ и МО $\sim 0,00043(4) \text{ мин}^{-1}$. Видно, что скорость разложения МС раза в 4 выше, чем для МО, что согласуется с большей итоговой конверсией красителя за тот же промежуток времени.

Сравнение фотокаталитической активности различных соединений со структурой пирохлора и бинарных оксидов показывает, что $\text{Rb}_{0,9}\text{Nb}_{1,625}\text{Mo}_{0,375}\text{O}_{5,62}$ обладает более высокой константой скорости, чем другие пирохлоры, в отношении окисления МС, однако она на порядок меньше, чем для типовых оксидов – фотокатализаторов (таблица 18).

Таблица 18. Константа скорости фотоокисления МС первого порядка для различных фотокатализаторов.

Соединение	k, мин^{-1}	Диапазон излучения
$\text{Rb}_{0,9}\text{Nb}_{1,625}\text{Mo}_{0,375}\text{O}_{5,62}$	0,0018(1)	УФ излучение [114]
CsTeMoO_6	0,00070(8)	Видимый свет [113]
$\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$	0,00043(4)	Видимый свет [99]
TiO_2 (P25)	0,0106	УФ излучение [115]
SnO_2	0,0233	Видимый свет [116]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,0191	Видимый свет [116]

Фазовая индивидуальность порошка после эксперимента по фотоокислению красителей была проверена методом рентгенофазового анализа (рисунок 46). Он подтвердил, что соединение не вступает в химическую реакцию, не подвергается гидролизу в процессе окисления и полностью сохраняет свою кристаллическую структуру. Примеси в пределах чувствительности метода обнаружены не были.

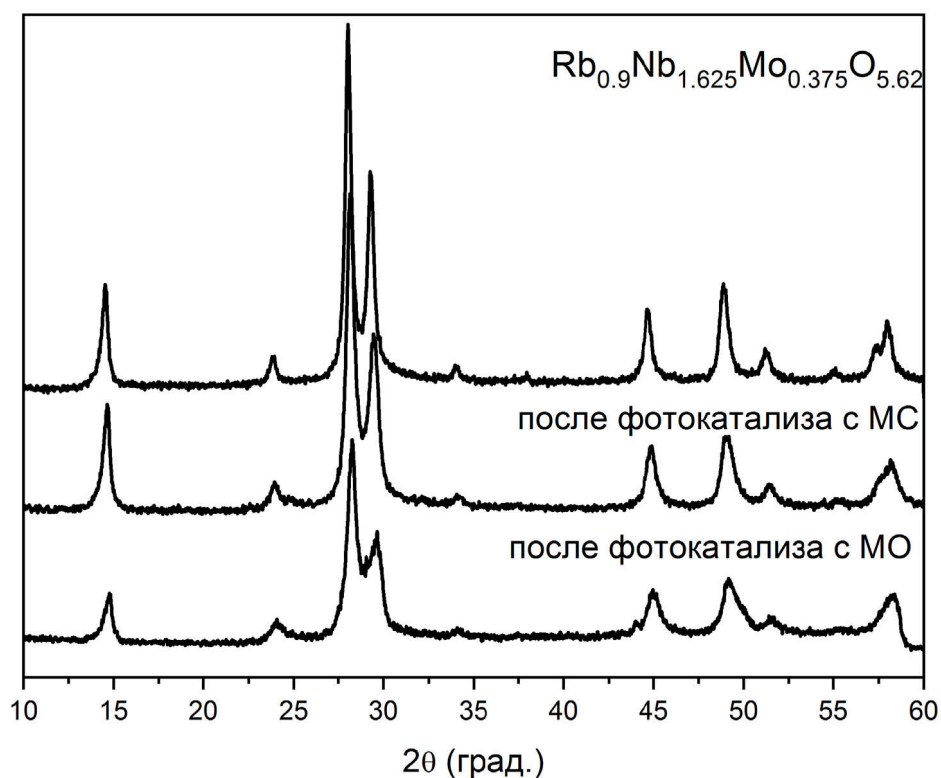


Рисунок 46. Рентгенограммы порошковой дифракции порошка фотокатализатора $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ до и после фотоокисления МС и МО.

3.4.3. Механизм процесса фоторазложения красителей с использованием соединения $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$

3.4.3.1. Определение активных радикальных частиц.

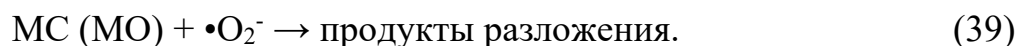
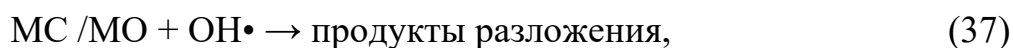
Для установления основных активных частиц, участвующих в окислении красителей, были проведены опыты по фотоокислению МС и МО в тех же условиях, но с добавлением захватчиков свободных радикалов. Согласно таблице 19 добавление в реакционную систему с МС растворов изопропилового спирта и ЭДТА приводит к заметному снижению конверсии за 2 часа (больше, чем в 2,7 раза), тогда как добавление акриламида практически не влияет на протекание процесса. В связи с этим, можно предположить, что основными активными частицами, взаимодействующими с МС, являются гидроксильные радикалы и дырки.

Таблица 19. Конверсия МС и МО (50 мл, 20 мг/л) в присутствии порошка $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ (100 мг) под действием УФ света в течение 2 часов с различными захватчиками.

Захватчик	Тип захватываемой частицы	Конверсия МС	Конверсия МО
-	-	46 %	5,2 %
i-PrOH	$\bullet\text{OH}$	17 %	0,6 %
ЭДТА	h^+	14 %	3,3 %
Акриламид	$\bullet\text{O}_2^-$	39 %	2,7 %

Образование гидроксильных радикалов и дырок связано между собой по реакции (35). Однако при добавлении ЭДТА (захватчика дырок) мы наблюдаем немного меньшее значение конверсии МС, по сравнению с конверсией МС в присутствии изопропилового спирта (захватчика гидроксильных радикалов). Это говорит о возможности прямого окисления адсорбированных молекул МС небольшой частью образующихся дырок.

Незначительное участие суперкислородных радикалов может быть связано со слабым взаимодействием между поверхностью катализатора и растворенным в реакционной смеси кислородом, после образования на поверхности катализатора адсорбционного слоя из молекул МС.



В случае добавления захватчиков к реакционной смеси с МО наблюдается ряд различий по сравнению с МС. Можно отметить значительное влияние гидроксильных радикалов на процесс окисления МО по сравнению с другими активными частицами, так как при добавлении изопропилового спирта реакция практически останавливается. Образующиеся дырки и суперкислородные

радикалы действуют примерно на одном уровне и снижают конверсию примерно в 2 раза.

Таким образом, молекулы МО не окисляются дырками напрямую, как молекулы МС. Вероятно, образующиеся дырки быстро взаимодействуют с адсорбированной водой (или OH^-) на атомах Rb, что приводит к формированию $\text{OH}^\bullet$. В случае разложения МС эти центры заняты в основном молекулами красителя.

Участие суперкислородных радикалов в процессе МО более заметно, чем в случае МС. Это может быть связано с меньшей адсорбцией МО на поверхности, что приводит к активному взаимодействию растворенного кислорода с поверхностью и, соответственно, с образующимися электронами.

Дополнительным подтверждением образования гидроксильных радикалов на поверхности $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ при облучении УФ является проведенный эксперимент с ТФК кислотой. Исследование спектров фотолюминесценции до и после облучения 50 мл раствора ТФК при взаимодействии с порошком катализатора в течение 4 часов показало возникновение ФЛ сигнала при ~ 425 нм в случае облученного раствора (рисунок 47).

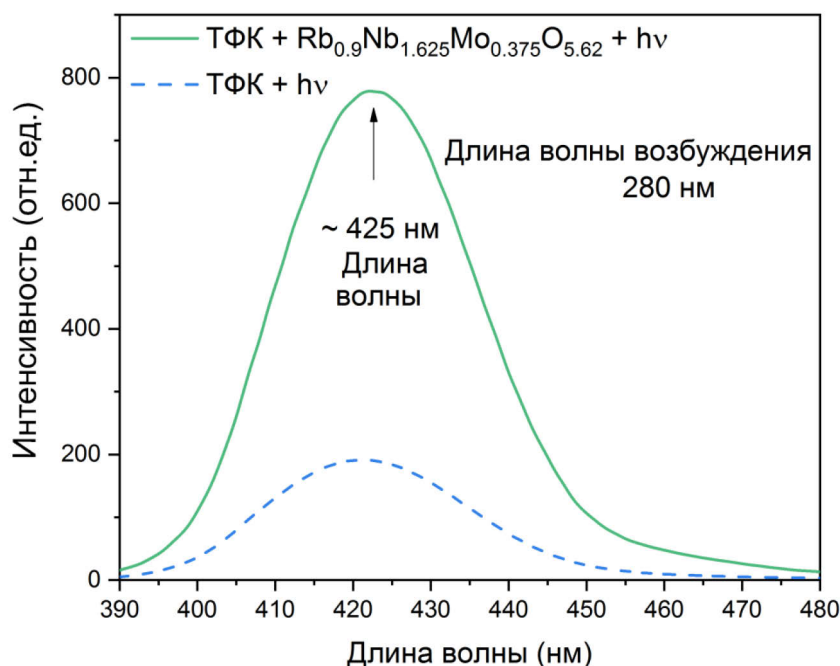


Рисунок 47. Спектр фотолюминисценции растворов терефталевой кислоты после облучения УФ светом в присутствии и без порошка катализатора.

3.4.3.2. Продукты разложения красителя на поверхности катализатора.

Исследование продуктов разложения красителей на поверхности катализатора проводилось несколькими методами: исследованием спектров поглощения растворов красителей до и после фотоокисления, а также методом ВЭЖХ-МС раствора после окисления.

Из спектров поглощения исходного раствора МС и после 10 часов фотоокисления (рисунок 48) видно, что интенсивность основной линии поглощения красителя (тиольной группы) при 664 нм практически пропадает. Это говорит о том, что метиленовый синий практически полностью распадается и раствор становится прозрачным, что коррелирует с измеренной степенью конверсии раствора ~ 85 %. Однако, раствор МС, в том числе при облучении в кислой среде, может обесцвечиваться без разложения путем восстановления до лейко-формы (ЛМС) [84]. Эта форма характеризуется линиями поглощения при 256 нм и 314 нм, которые также практически отсутствуют в спектре. Таким образом, наблюдаемое обесцвечивание раствора связано с преимущественным разложением молекул МС, а возрастающая интенсивность на спектре в диапазоне 200 – 250 нм связана с образующимися в результате окисления простыми ароматическими соединениями.

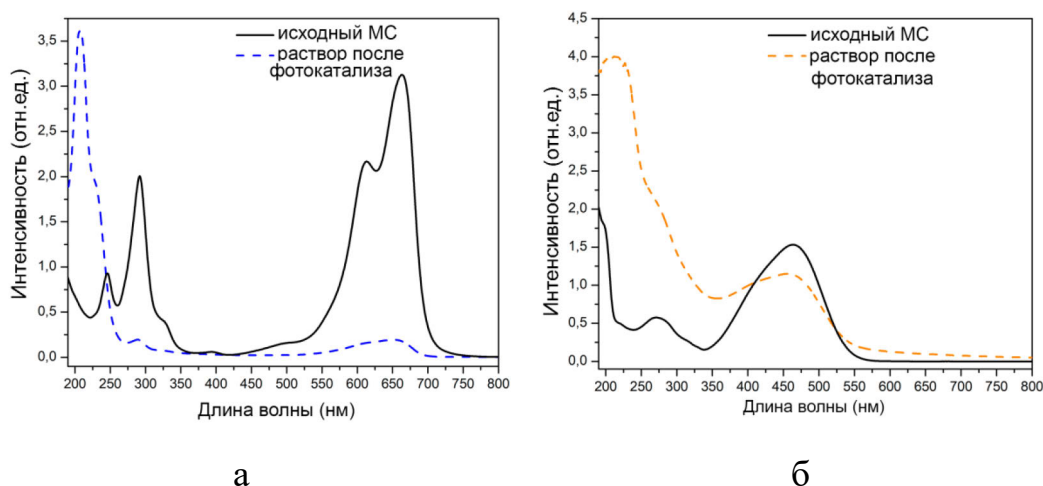


Рисунок 48. Спектры в УФ-видимой области растворов МС (а) и МО (б) до и после фотокаталитического разложения.

Исследование этого же раствора методом ВЭЖХ-МС подтверждает значительное уменьшение содержания исходного красителя (m/z 284) после облучения раствора (рисунок 49 (б)).

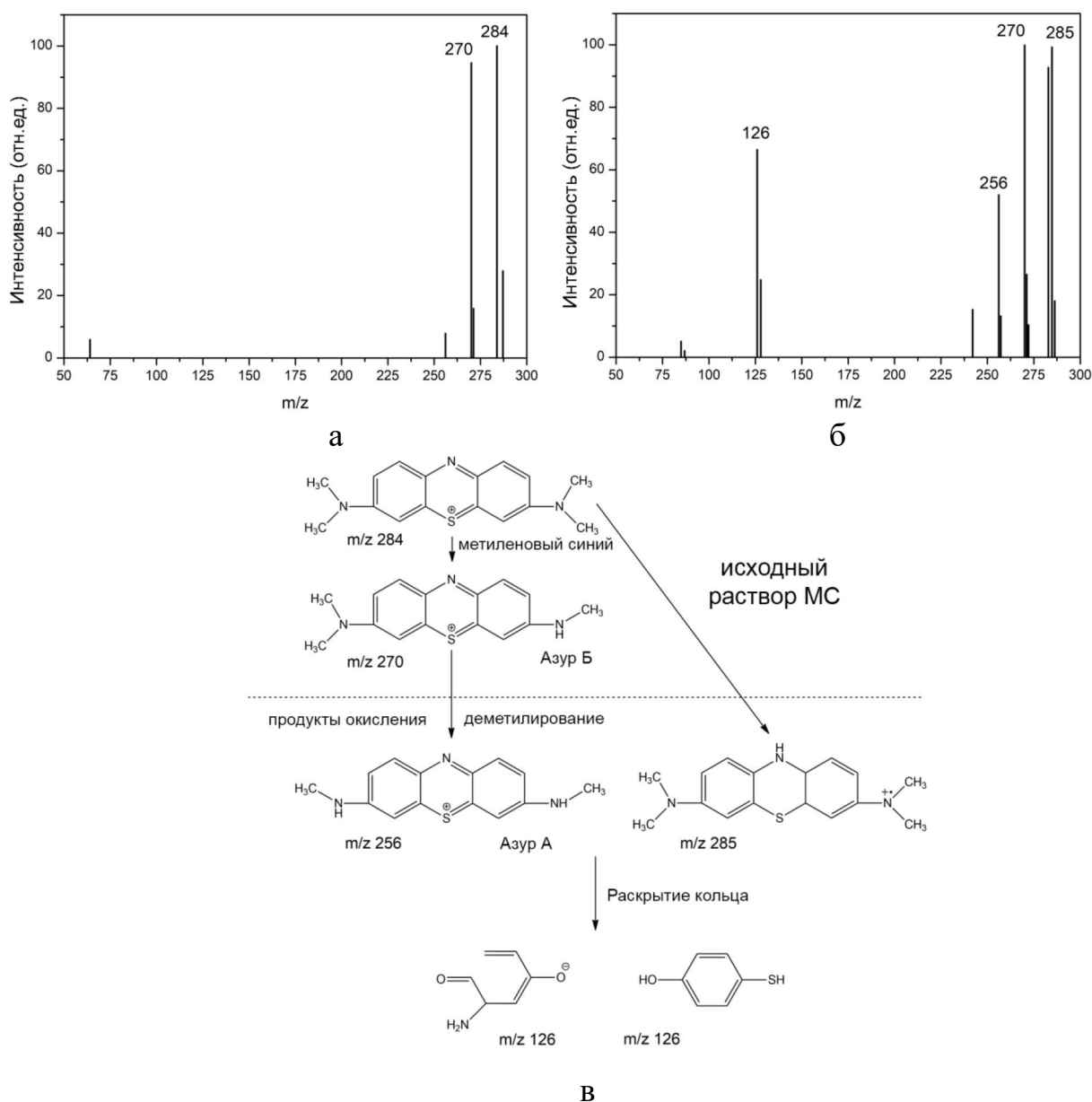


Рисунок 49. Масс-спектры исходного раствора МС (а) и основные продукты его разложения после 10 часов эксперимента (б); возможный путь разложения МС на катализаторе $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ (в).

Однако после фотокаталитического эксперимента появляется m/z 285, которая соответствует лейко-форме МС, то есть используемый фотокатализатор приводит к частичному восстановлению красителя, что возможно только при

формировании кислой среды в реакционной смеси [84]. Вероятно, образование большого числа $\text{OH}\cdot$ радикалов приводит к значительному высвобождению ионов H^+ (реакция (32)), что способствует переходу $\text{МС} \rightarrow \text{ЛМС}$.

Хотя пик m/z 270, соответствующий молекуле азура Б, присутствует и в исходном растворе из-за самопроизвольного окисления МС под действием видимого света, после окисления его количество возрастает. Связи $\text{N}-\text{CH}_3$ в молекуле МС обладают наименьшей энергией (70,8 ккал/моль), поэтому они в первую очередь разрываются под действием $\text{OH}\cdot$ радикалов [85]. В связи с этим, азур Б является первым продуктом разложения исходной молекулы МС , и процесс фотокаталитического разложения МС начинается с его образования в ряду примеров приведенных в литературе [86-89]. Другим основным продуктом разложения является азур А (m/z 256) – это продукт дальнейшего деметилирования азура Б.

Наряду с группами $\text{N}-\text{CH}_3$, гидроксильные радикалы также могут взаимодействовать с функциональной группой $\text{МС} - \text{C}-\text{S}^+=\text{C}$, которая характеризуется чуть большей энергией связи ~ 76 ккал/моль [85]. Данное взаимодействие приводит к ее окислению и дальнейшему раскрытию центрального ароматического кольца. Кроме того, этот же процесс могут инициировать напрямую дырки, так как адсорбированные молекулы МС связаны с кислородом на поверхности катализатора через свою функциональную группу « $\text{M}-\text{O}^- - ^+\text{S}-$ ».

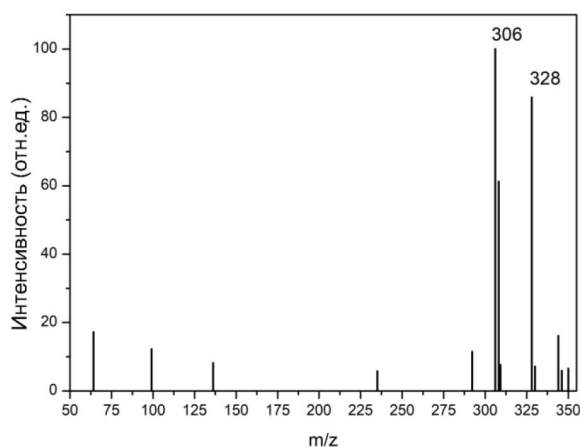
Основной низкомолекулярный продукт, который наблюдается в окисленном растворе, соответствует m/z 126. Такая небольшая молекулярная масса может описывать как простые ароматические соединения – гидрокситиофенол, так и неароматические соединения. Стоит подчеркнуть, что первоначально образуется аминотиофенол, но подкисленная среда и наличие $\text{OH}\cdot$ радикалов способствуют окислению аминогруппы до гидроксильной с выделением хлорида аммония или аммиака в раствор.

Промежуточные молекулярные массы между m/z 256 и m/z 126 отсутствуют в пределах чувствительности метода. Это можно объяснить тем, что

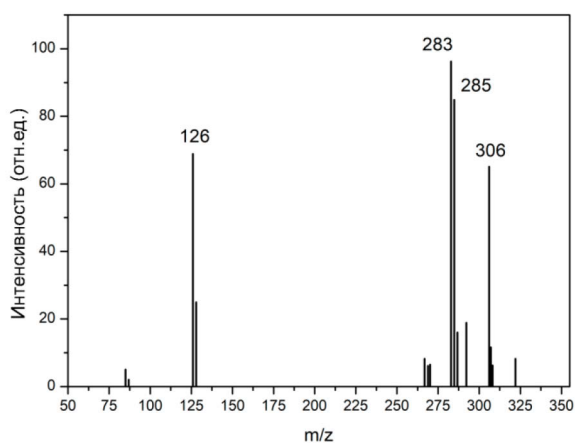
промежуточные продукты распадаются быстрее в используемой реакционной среде (фотокатализатор + УФ излучение). Таким образом, наиболее медленными и лимитирующими стадиями являются этапы деметилирования МС до азура А, распад азура А до гидрокситиофенола, поэтому эти соединения накапливаются в растворе в больших количествах и фиксируются методом ВЭЖХ-МС.

Также стоит отметить, что в окисленном растворе накапливается восстановленная форма МС, которая впоследствии может окисляться по тому же пути, что и исходная молекула МС через деметилирование с последующим открытием гетероароматического кольца.

Метилоранжевый разлагается за 10 часов в меньшей степени, чем МС, что видно по слабому изменению интенсивности азо-группы молекулы при 455 нм на спектре поглощения (рисунок 48 (б)). Однако в интервале 200 – 250 нм отмечается значительное накопление простых ароматических соединений в растворе после окисления, аналогично спектру МС.



а



б

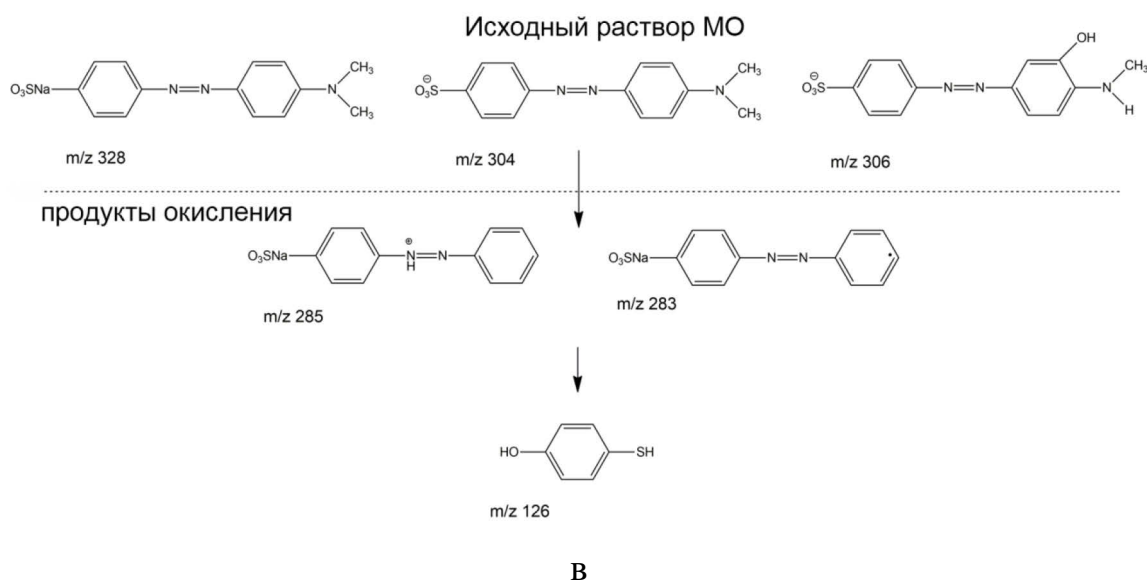


Рисунок 50. Масс-спектры исходного раствора МО (а) и основные продукты его разложения после 10 часов эксперимента (б); возможный путь разложения МО на катализаторе $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ (в).

Исследование масс-спектров исходного раствора МО показало наличие его окисленной формы (m/z 306) и недиссоциированной формы (m/z 328), что вероятно, связано с особенностями ионизации электроспреем [98]. Никаких значительных примесей обнаружено не было. После фотоокисления полной формы красителя (m/z 328) уже не наблюдается, однако остается окисленная (m/z 306) (рисунок 50 (б)).

К основным продуктам разложения МО можно отнести полностью деметилированные формы красителя (m/z 285 и 283) и гидрокситиофенол (m/z 126), как и в случае разложения МС [97, 117]. То есть, образующиеся гидроксильные радикалы на поверхности красителя приводят к разрывам связей $\text{N}-\text{CH}_3$ и $\text{N}=\text{N}$. В результате разрыва связи азо-группы должен образовываться аминотиофенол, но взаимодействие с гидроксильными радикалами приводит к его окислению до гидрокситиофенола.

Таким образом, хотя образующиеся в результате облучения на поверхности катализатора $\text{OH}\cdot$ радикалы одинаково эффективно окисляют и разрывают $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{S}$ и $\text{N}=\text{N}$ связи молекул МС и МО, в случае анионного красителя наблюдается

заметно меньшая степень конверсии. Преимущественно это может быть связано с меньшей сорбционной способностью метилового оранжевого. То есть меньше молекул МО, адсорбированных на поверхности, могут подвергнуться окислению одновременно. Также размеры МО (средний размер 26,14 Å в водном растворе [102]) значительно больше, чем МС (14 Å в длину и 9 Å в ширину [101]), что должно приводить к стерическим затруднениям взаимодействия между сгенерированными электронно-дырочными парами и молекулами воды и растворенным кислородом для образования активных радикальных частиц.

Процесс окисления МС и МО на порошке $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ характеризуется довольно глубоким разложением с накоплением практически единственного продукта. Это можно рассматривать как преимущество, поскольку результат фотоокисления не приводит к образованию различных органических соединений, которые могут быть токсичными и требовать дополнительной утилизации.

3.4.4. Изменение области поглощения β -пирохлора $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ путем модификации состава

Несмотря на то, что соединение $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ приводит к эффективному фотокаталитическому окислению, оно работает только при облучении ультрафиолетовым светом [114], что является экономически невыгодным. Решением этой проблемы являются различные способы модификации состава и электронного строения, которые позволяют скорректировать его зонную структуру. Одним из способов улучшения фотокаталитической активности соединений являются создание гетеропереходов и допирование катионами в структуру исходного катализатора. Так, авторы [118] сообщают об успешном допировании Sn в $\text{KTi}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_6$ (КТW) со структурой дефектного пирохлора. Эта модификация позволила повысить фотокаталитическую активность: степень разложения метиленового синего (МС) выросла с 66% до 94% для исходного КТW и SnКТW, соответственно. Кроме того, эта модификация структуры позволила сместить ширину запрещенной зоны

в видимую часть области света с 3,03 эВ до 2,28 эВ для исходного KTW и SnKTW, соответственно.

В связи с этим в данной работе была проведена модификация состава $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ (RNMO) путем допирования атомами Sn, Mn и Cu с целью смещения поглощения в видимый диапазон света и повышения фотокаталитической активности.

При проведении экспериментов с целью исследования изоморфных замещений в структуре β -пирохлора были подобраны условия гидротермального синтеза для получения новых соединений. Опираясь на данные результатов РФА и РМА, установлено, что при температурах воздействия 25°C и 200°C не получается синтезировать монофазные образцы с частичным замещением атомов Rb на Sn, Mn и Cu. Равномерное распределение элементов Sn и Cu по образцу не достигается, так как на картах распределения элементов видны области с повышенным содержанием этих элементов.

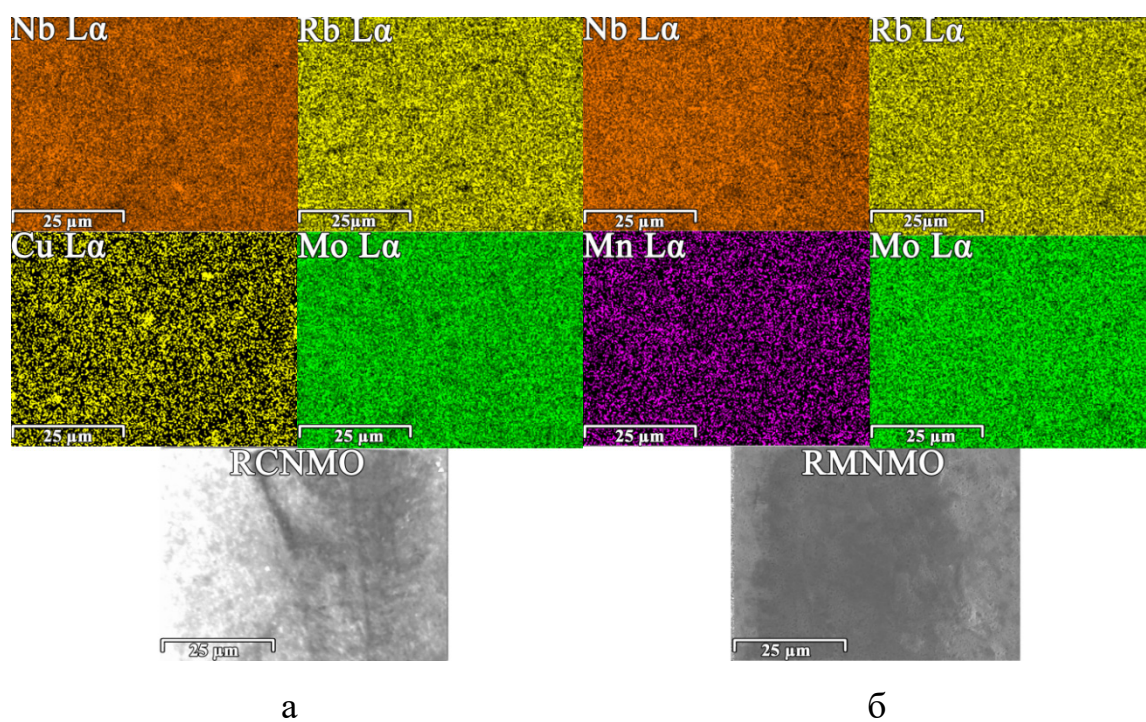
Только при температуре воздействия 150°C и выдерживании в течение 16 часов удалось получить индивидуальные соединения с составом $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ (RCNMO) и $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ (RMNMO), определенным по данным рентгеновского микроанализа (таблица 20). Содержание кислорода рассчитано исходя из электронейтральности элементарной ячейки.

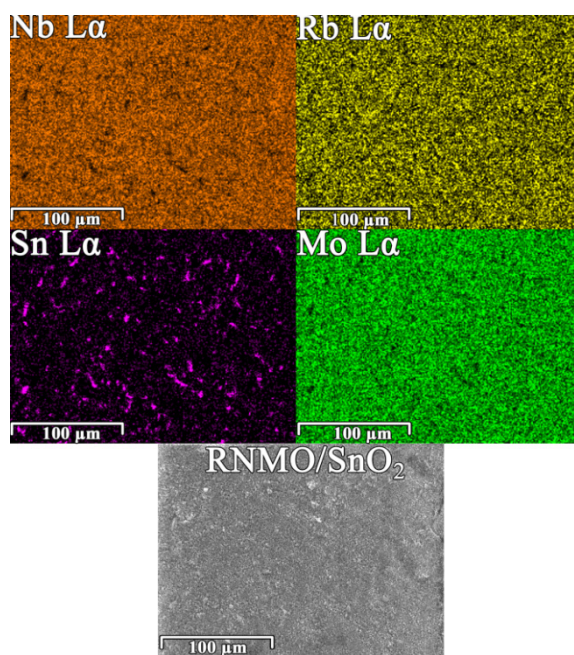
Согласно результатам РМА при данных условиях достигается равномерное распределение элементов Mn и Cu по образцу, а оксиды этих соединений не обнаружены (рисунок 51).

В случае с Sn однофазный порошок не образуется во всех использованных условиях, однако при 150°C формируется смесь фаз $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$, где оксид олова распределен по поверхности пирохлора наиболее равномерно (рисунок 51).

Таблица 20. Элементный состав RNMO, RCNMO, RMNMO и RNMO/SnO₂ в атомных %.

Образец/ линия ХРИ	O, K α	Rb, L α	Nb, L α	Mo, L α	Sn, L α	Cu, L α	Mn, L α
RNMO	66,89	9,92	18,94	4,25	-	-	-
RNMO/SnO ₂	72,67	7,9	17,84	3,86	0,73	-	-
RCNMO	69,36	7,83	17,21	4,06	-	1,53	-
RMNMO	66,78	8,70	19,05	4,18	-	-	1,28
SnO ₂	67,52	-	-	-	32,48	-	-





В

Рисунок 51. Карты распределения элементов по образцам RCNMO (а), RMNMO (б) и RNMO/SnO₂ (в).

Для удобства далее исходное соединение $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$, Cu-, Mn-замещенные $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ и гетероструктурный фотокатализатор $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ будут обозначаться как RNMO, RCNMO, RMNMO и RNMO/SnO₂, соответственно.

Рентгенограммы соединений были проиндексированы в кубической сингонии с пр. гр. $Fd-3m$ [114] (рисунок 52). После гидротермальной обработки в растворах хлоридов марганца и меди подтверждена стабильность структуры β -пирохлора и отсутствие примесей в пределах предела обнаружения. Однако рассчитанные параметры элементарной ячейки для RNMO, RCNMO и RMNMO различаются (таблица 21), что косвенно подтверждает частичное внедрение в структуру β -пирохлора катионов Cu и Mn в позицию Rb. Так, после внедрения -Cu и -Mn параметр элементарной ячейки увеличивается, несмотря на меньший размер катионов, чем для Rb^+ (таблица 21).

Таблица 21. Параметры элементарной ячейки.

Образец	a (Å)	Ион	Ионный радиус, Å
Исходный RNMO	10,4820(4)	Rb ⁺	1,75
RMNMO	10,5148(2)	Cu ⁺	0,91
RCNMO	10,4902(2)	Mn ²⁺	0,97
RNMO/SnO ₂	10,4820(4)	Sn ²⁺	0,83

Такое поведение должно быть связано с электронным строением атомов и типом химической связи Me–O, которую можно оценить по ковалентности (f_c) из уравнения (40) [119]:

$$\frac{1}{f_c} = e^{\frac{(-\Delta\chi_p)^2}{4}}, \quad (40)$$

где $\Delta\chi_p$ – разница между электроотрицательностью Полинга для катиона и аниона. Электроотрицательность атомов Полинга составляет $\chi_p(\text{Rb}) = 0,8$, $\chi_p(\text{Mo}) = 1,8$, $\chi_p(\text{Nb}) = 1,6$, $\chi_p(\text{Cu}) = 2$, $\chi_p(\text{Mn}) = 1,2$ и $\chi_p(\text{O}) = 3,44$ [120]. Таким образом, ковалентности химических связей следующие: $f_c(\text{Rb–O}) = 17,51\%$, $f_c(\text{Mo–O}) = 66,4\%$, $f_c(\text{Nb–O}) = 42,9\%$, $f_c(\text{Cu–O}) = 59,6\%$ и $f_c(\text{Mn–O}) = 28,5\%$. Уменьшение значения f_c приводит к образованию более ионных связей. При этом электроны связи больше смещаются к атому металла, и химические связи Me–O становятся короче. И, наоборот, в случае ковалентной химической связи электроны локализованы дальше от атома металла, и это может вызвать удлинение химической связи Me–O. Из-за того, что $f_c(\text{Cu–O}) = 59,6\% > f_c(\text{Rb–O}) = 17,51\%$ и $f_c(\text{Mn–O}) = 28,5\% > f_c(\text{Rb–O}) = 17,51\%$, связи (Cu/Mn)–O менее ионные и, вероятно, более длинные, чем Rb–O. Таким образом, элементарная ячейка расширяется, несмотря на замещение Rb катионами меньшего размера.

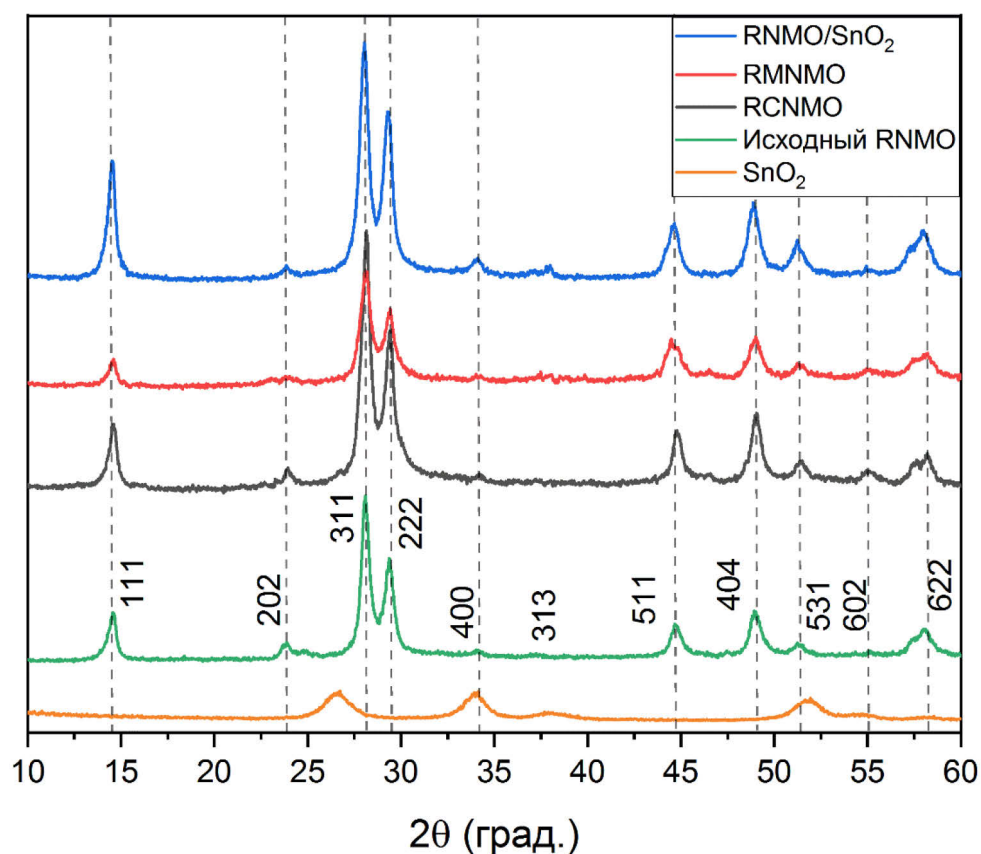


Рисунок 52. Рентгенограммы модифицированного RNMO.

Исходя из данных РМА и РФА, мы полагаем, что Cu и Mn частично заместили атом Rb и вошли в кристаллическую структуру β -пирохлора.

Карты распределения элементов для RNMO/SnO_2 показывают наличие примеси SnO_2 на поверхности образца (рисунок 51). Более того, параметр элементарной ячейки в случае RNMO/SnO_2 совпадает с исходным RNMO. Несмотря на то, что для RNMO/SnO_2 наблюдается небольшое снижение содержания Rb (таблица 19), результаты исследования свидетельствуют о том, что в результате эксперимента с раствором SnCl_2 не удалось добиться изоморфного замещения Sn в положении Rb . Таким образом, можно сделать вывод, что получен гетероструктурный фотокатализатор состава RNMO/SnO_2 .

Исходный свежеприготовленный порошок RNMO представлен наночастицами размером до 1 мкм [114], поэтому полученные порошки RNMO, RCNMO, RMNMO и RNMO/SnO_2 имеют аналогичную морфологию и размер частиц.

Для сравнения исследуемых характеристик RNMO/SnO₂ с чистыми соединениями оксид олова SnO₂ был получен в тех же условиях. Порошок был исследован методами РФА и РМА для подтверждения фазовой чистоты и элементного состава.

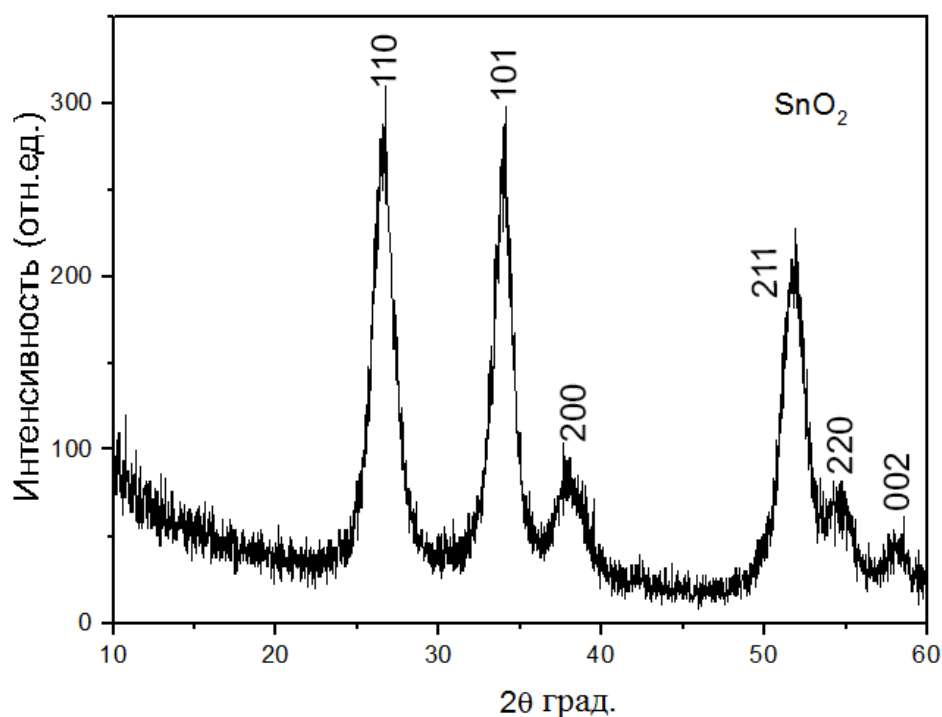


Рисунок 53. Рентгенограмма SnO₂, полученного в гидротермальных условиях.

По результатам РФА (рисунок 53) путем сравнения полученной рентгенограммы с рентгенограммой SnO₂ [96-210-1854] взятой из открытой кристаллографической базы данных (COD), было установлено, что полученный образец является монофазным. По данным РМА элементный состав также соответствует SnO₂.

Для оценки возможности применения полученных соединений в качестве фотокаталитических материалов требуется исследовать их электронное строение. Ширина запрещенной зоны E_g определялась из спектров диффузного отражения с помощью функции Кубелка-Мунка методом Тауца $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^2 \sim \alpha^2$ (рисунок 54).

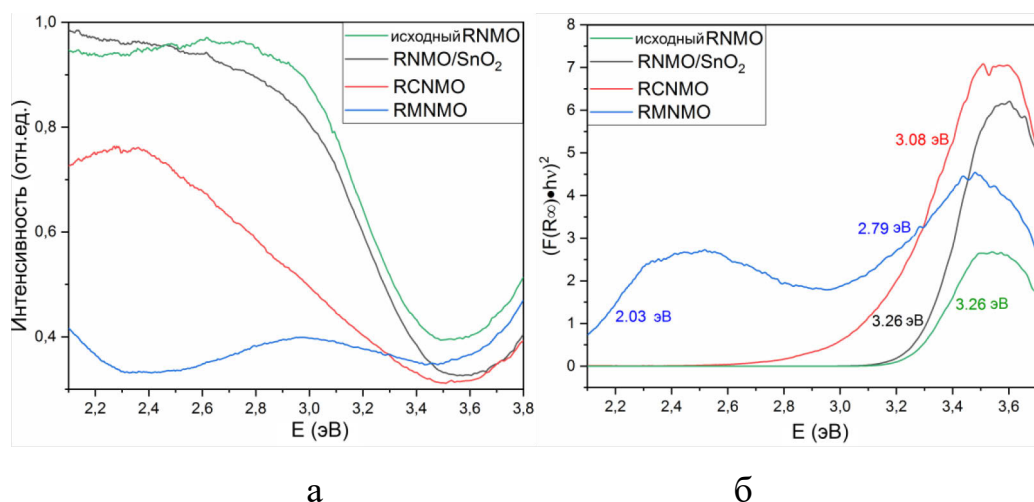


Рисунок 54. Спектры диффузного отражения (а) и функции $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^2$ (б) для RNMO, RCNMO, RMNMO и RNMO/SnO₂.

Положение дна зоны проводимости (E_c) для соединений в водной среде оценивали теоретическим расчетом, используя атомную электроотрицательность соединения (χ) и принимая во внимание приближение: уровень Ферми расположен в середине запрещенной зоны соединения и на поверхности нет специфических квантовых состояний по уравнению (12). Электроотрицательность соединения рассчитывается с использованием значений электроотрицательностей атомов по Пирсону: $\chi(\text{Rb}) = 2,34$, $\chi(\text{Nb}) = 4,00$, $\chi(\text{Mo}) = 3,90$, $\chi(\text{O}) = 7,54$, $\chi(\text{Sn}) = 4,30$, $\chi(\text{Cu}) = 4,48$ и $\chi(\text{Mn}) = 3,72$ [112].

Полученные значения E_g и E_c представлены в таблице 22. Схематическая электронная диаграмма представлена на рисунке 55.

Таблица 22. Значения ширины запрещенной зоны (E_g), атомная электроотрицательность соединений (χ), рассчитанные положения края валентной зоны (E_v) и дна зоны проводимости (E_c).

Соединение	E_g , эВ	χ	E_v , эВ	E_c , эВ
RCNMO	3,08	5,94	-7,48	-4,40
RMNMO	2,79	5,87	-7,26	-4,47
SnO ₂	2,55	6,25	-7,50	-5,00
RNMO	3,25	5,74	-7,36	-4,11
RNMO/SnO ₂	3,25	-	-	-

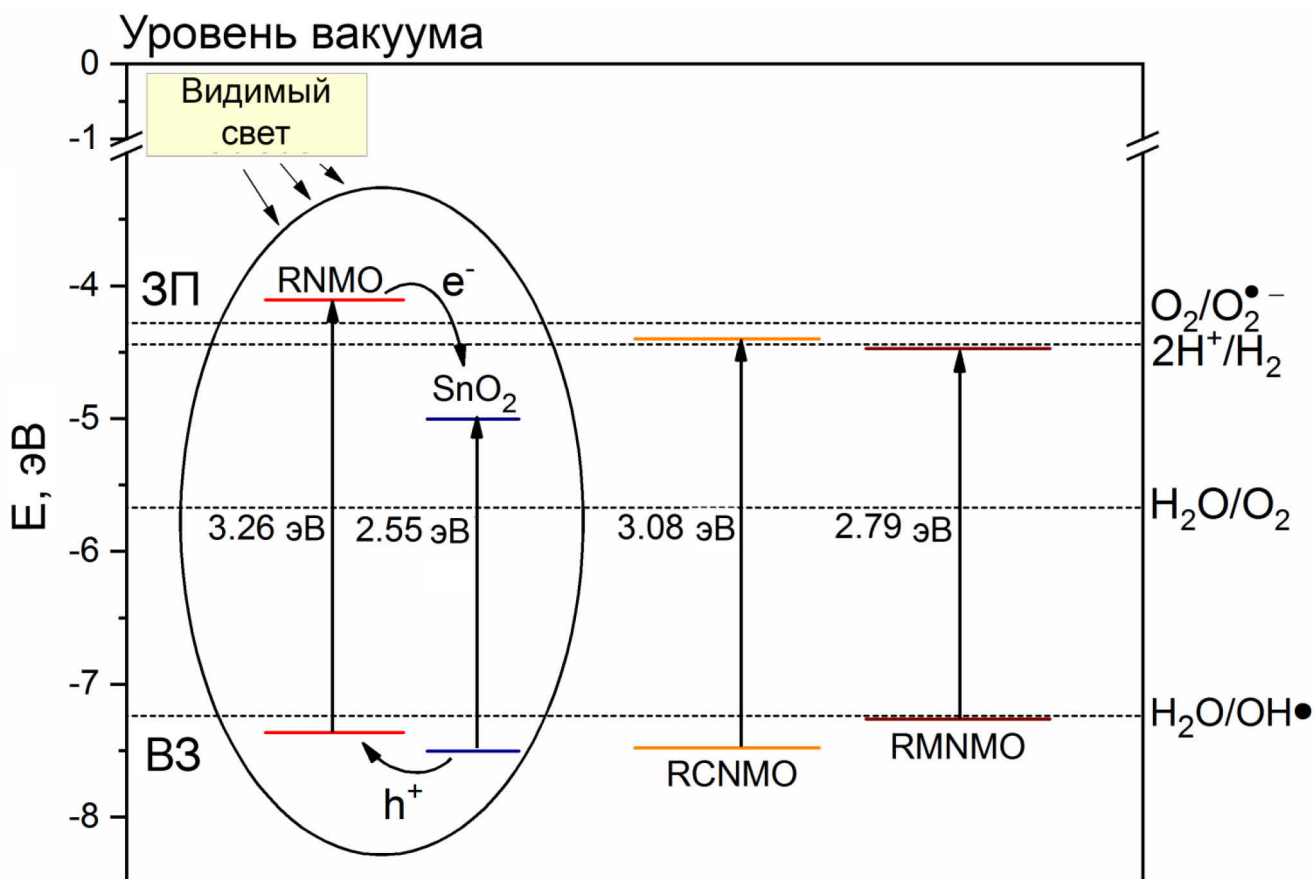


Рисунок 55. Схематическая диаграмма электронного строения для RNMO, RCNMO, RMNMO и RNMO/SnO₂.

В случае RCNMO и RMNMO ширина запрещенной зоны уменьшается, а фундаментальное поглощение смещается в видимый диапазон по сравнению с исходным RNMO. Кроме того, образец RMNMO обладает дополнительным поглощением при энергии около 2 эВ, что может быть связано с появлением дефектных уровней в запрещенной зоне. Преимущественно изменения электронной структуры RCNMO и RMNMO связаны со смещением дна зоны проводимости, тогда как положение потолка валентной зоны изменяется менее выражено (таблица 22, рисунок 55). Из-за такого смещения электронных зон и узкой запрещенной зоны окислительно-восстановительный потенциал $O_2/\bullet O_2^-$ становится более положительным, чем E_c , и выходит за пределы запрещенной зоны. Это может приводить к остановке генерации суперкислородного радикала на поверхности модифицированного фотокатализатора под действием светового излучения, тогда как он является одной из основных активных форм RNMO

[114]. Однако методы определения ширины запрещенной зоны и расчета распределения E_c и E_v характеризуются погрешностью около 0,5 эВ, как было показано нами ранее [113, 121]. Поскольку разница между положениями между потенциалом $O_2/\bullet O_2^-$ и дном зоны проводимости составляет менее 0,5 эВ, реальное образование суперкислородных радикалов необходимо проверять экспериментально.

С другой стороны, образование гидроксильных радикалов все еще допускается для RCNMO и RMNMO, и ранее мы подтвердили их наличие для исходного порошка [114].

Ширина запрещенной зоны гидротермально приготовленного порошка SnO_2 была определена как 2,55 эВ, что отличается от литературных данных [122, 123]. Это может быть связано со специфической морфологией, сформировавшейся в экспериментальных условиях. Спектр диффузного отражения $RNMO/SnO_2$ практически совпадает с исходным соединением $RNMO$. Это объясняется слишком малым присутствием SnO_2 в гетероструктурном фотокатализаторе, чтобы дать вклад в оптическую плотность образца.

Сравнение электронных структур $RNMO$ и SnO_2 позволяет предположить механизм работы гетероструктуры. При облучении видимым светом оксид SnO_2 может генерировать электронно-дырочные пары. Из-за близкого расположения E_c для $RNMO$ и SnO_2 образующиеся дырки h^+ могут инициировать образование носителей заряда в исходном соединении. Как мы показали ранее, исходный $RNMO$ под действием УФ-излучения способен к образованию супероксидного и гидроксильного радикалов [114], поэтому мы ожидаем того же для гетероструктурного фотокатализатора $RNMO/SnO_2$ в видимом свете.

3.4.5. Исследование фотокаталитической активности образцов

$Rb_{0.75}Cu_{0.15}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.6}$, $Rb_{0.8}Mn_{0.1}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.7}$ и

$Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$

Фотокаталитическую активность всех образцов оценивали путем фотоокисления водных растворов метиленового синего (МС) при облучении видимым и ультрафиолетовым светом.

Была проведена серия экспериментов по измерению степени конверсии МС. Значения степени окисления определены по оптическому поглощению МС при 664 нм и представлены после 6 часов облучения (таблица 23).

Таблица 23. Результаты измерения фотокаталитической активности при видимом и ультрафиолетовом облучении после адсорбционного равновесия за 3 ч.

Образец	Конверсия МС под действием видимого света, %	Конверсия МС под действием УФ, %
Фотолиз	2	5
RNMO	4,84	25
SnO ₂	19,18	5,21
RNMO/SnO ₂	30,98	11,51
RCNMO	5,81	2,11
RMNMO	5,37	5,49

Исходный RNMO проявлял фотокаталитическую активность только в УФ-диапазоне [114]. Допированные Cu и Mn – RCNMO и RMNMO не проявляли заметной фотокаталитической активности в УФ-диапазоне, что может быть обусловлено изменением электронной структуры. Однако, рассматривая результаты фотокаталитической активности для RCNMO и RMNMO в видимом диапазоне, можно сделать вывод, что модификация соединений не дала существенного увеличения конверсии. Такие наблюдения могут быть связаны с появлением процесса рекомбинации на поверхности модифицированных RCNMO и RMNMO.

С другой стороны, при изучении фотокаталитической активности гетероструктурного фотокатализатора RNMO/SnO₂ было обнаружено заметное разложение красителя. Несмотря на практически полное отсутствие фотоокисления в УФ-свете, для видимой области наблюдается заметная конверсия МС, сравнимая с исходным образцом в УФ. Таким образом, создание

гетероперехода позволило перенести фотокаталитическую активность из УФ-диапазона в видимый.

Фотокаталитическая активность SnO_2 , полученного в гидротермальных условиях, была измерена и составила 18% за то же время, что ниже, чем для RNMO/SnO_2 . Таким образом, данный результат можно считать косвенным подтверждением того, что полученный образец RNMO/SnO_2 является не механической смесью двух компонентов, а гетероструктурным фотокатализатором. Фотокаталитические кинетические кривые для RNMO и RNMO/SnO_2 представлены на рисунке 56.

Успешную модификацию с использованием SnO_2 следует также объяснить его влиянием на разделение заряда, которое исследовано в работах [124].

Согласно результатам, гетероструктура RNMO/SnO_2 продемонстрировала большую фотокаталитическую активность в диапазоне видимого света по сравнению с другими полученными образцами. Таким образом, целесообразно дальнейшее исследование механизма фотоокисления для RNMO/SnO_2 .

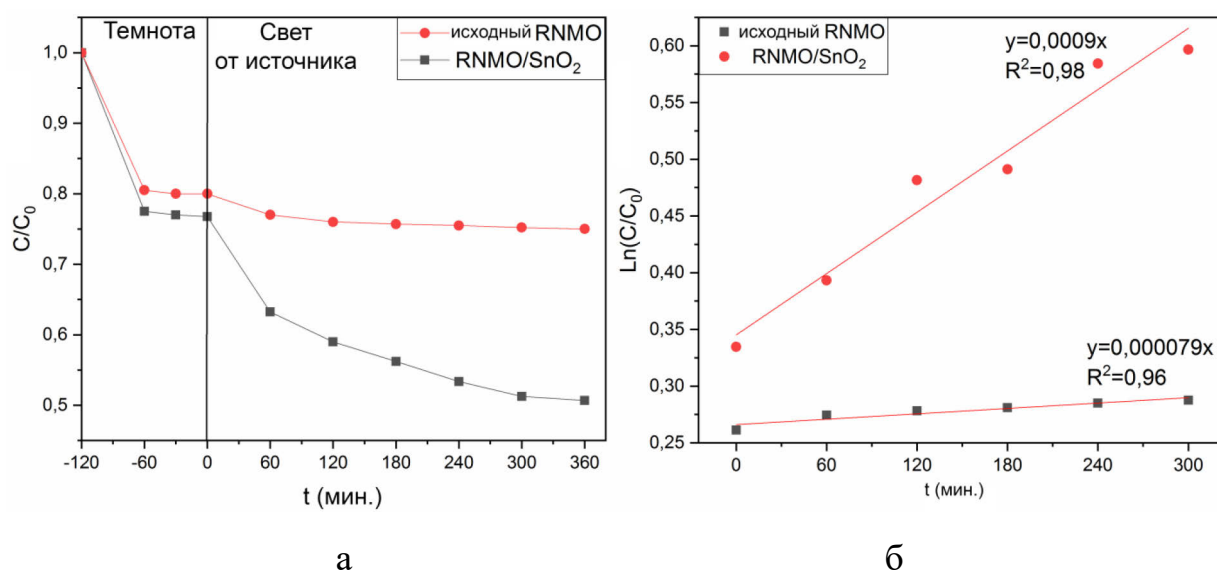


Рисунок 56. Фотоокисление МС с использованием чистого порошка RNMO и RNMO/SnO_2 в течение 6 часов (а), зависимость $\ln(C_0/C)$ от времени фотоокисления (б) при видимом свете.

Процесс фоторазложения красителя может быть описан кинетической моделью Ленгмюра-Хиншелвуда – кажущимся кинетическим уравнением первого

порядка (14) относительно концентрации МС [125]. Анализируя кинетическую кривую RNMO/SnO_2 , можно отметить, что фотокаталитическое разложение красителя метиленового синего является реакцией псевдопервого порядка (рисунок 56 (б)). Константа скорости для процесса фотоокисления с использованием модифицированного RNMO/SnO_2 составила $0,001(1) \text{ мин}^{-1}$, в то время как константа скорости для исходного RNMO составила $0,0001(2) \text{ мин}^{-1}$ (рисунок 56 (б)). Таким образом, модификация RNMO/SnO_2 улучшила фотокаталитическую активность RNMO на порядок.

Для определения активных частиц, участвующих в процессе фотоокисления, были проведены эксперименты с захватчиками радикалов. Результаты представлены в таблице 24.

Рассматривая модифицированные соединения, согласно полученным данным, замечено, что при удалении каждой реакционной частицы (h^+ , $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OH}$) из фотокаталитического процесса наблюдается значительное снижение фотокаталитической активности. Наибольшее снижение фотокаталитической активности наблюдалось при добавлении изопропанола, что косвенно указывает на большой вклад радикалов $\bullet\text{OH}$ в процесс фотокаталитического разложения МС. Аналогичное значение преобразования было получено при добавлении ЭДТА, который избирательно реагирует с дырками. Этот факт показывает, что радикалы дырок (h^+) и $\bullet\text{OH}$ можно назвать основными частицами реакции в случае фотолиза на RNMO/SnO_2 .

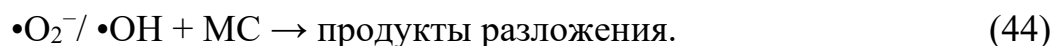
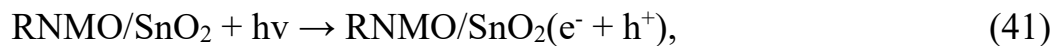
Таблица 24. Скорость разложения МС в присутствии изопропилового спирта, ЭДТА и акриламида в качестве поглотителей.

Захватчик	Исходный	ЭДТА	Акриламид	ИПС
Активная частица	-	h^+	$\bullet\text{O}_2^-$	$\bullet\text{OH}$
Конверсия, %	20,53	3,69	9,13	2,34

Добавление акриламида снижает фотокаталитическую активность почти вдвое, по сравнению с исходным RNMO/SnO_2 . Таким образом, можно сделать

вывод, что суперкислородные радикалы также вносят значительный вклад в процесс фотокаталитической деградации МС.

Основываясь на экспериментальных данных, реакции фотокаталитического окисления органических загрязнителей показаны ниже:



Исследование продуктов разложения красителя МС на поверхности фотокатализатора RNMO/SnO₂ было проанализировано методом ВЭЖХ-МС (рис 57). Было обнаружено, что исходный раствор МС представлен не только основным пиком диссоциированной молекулы красителя (*m/z* 284), но и продуктами его деметилирования с *m/z* 270 и 256, которые образуются под воздействием солнечного света за счет разложения МС [89, 126] (рисунок 57 (б)). После фотокаталитического разложения МС в видимом свете пик *m/z* 284 в масс-спектре не наблюдается, тем не менее, появляется пик *m/z* 305, что соответствует деметилированию исходной молекулы красителя (*m/z* 320) (рисунок 57 (б)). Этот пик подтверждает наличие основной линии поглощения (тиоловой группы) при 664 нм в растворе после фотокатализа, поскольку, согласно данным спектроскопии, конверсия МС после 3 часов облучения составляет 31% (и 47% при адсорбции). Однако содержание промежуточных молекулярных масс *m/z* 270 (азур Б) и 256 ниже предела обнаружения. Это может быть связано с большим количеством гидроксильных радикалов, образующихся в системе фотокатализатора RNMO/SnO₂, которые сначала атакуют связи N-CH₃ в исходной молекуле МС (*m/z* 284) из-за их низкой энергии связи (70,8 ккал/моль) [127].

На следующей стадии разложения, вероятно, происходит разрыв связей функциональной группы C-S*=C (энергия связи ~76 ккал/моль [127]) и ее окисление до C-S(=O)-C. Он инициирует размыкание центрального кольца в результате разрыва связи N=C. Такие превращения объясняют наличие молекулы

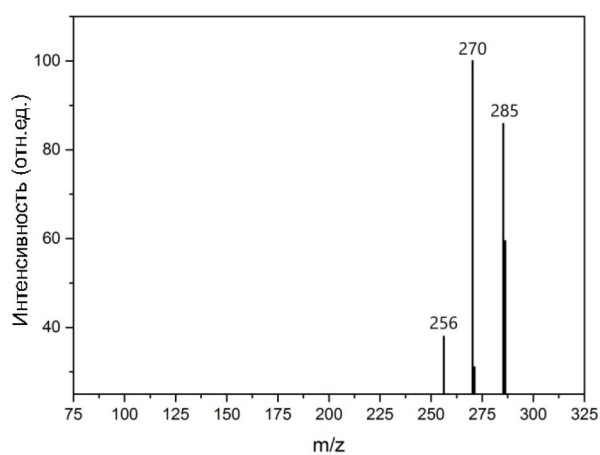
с m/z 277, которая является продуктом неполного деметилирования с раскрытием центрального кольца (рисунок 58).

Сульфоксидная группа также может быть атакована радикалами $\text{OH}\cdot$, что вызывает окончательную диссоциацию двух бензольных колец с одновременной заменой аминогруппы ($-\text{NH}_2$) на гидроксильную ($-\text{OH}$) из-за высокой концентрации гидроксильных радикалов. В результате соединения с m/z 235, 214, 191, 173, 170, 125, 107 могут образовываться, которые могут быть представлены различными конфигурациями заместителей ($-\text{OH}$, $-\text{SO}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $=\text{O}$) в бензольном кольце (рисунок 58) [89, 126, 128-130].

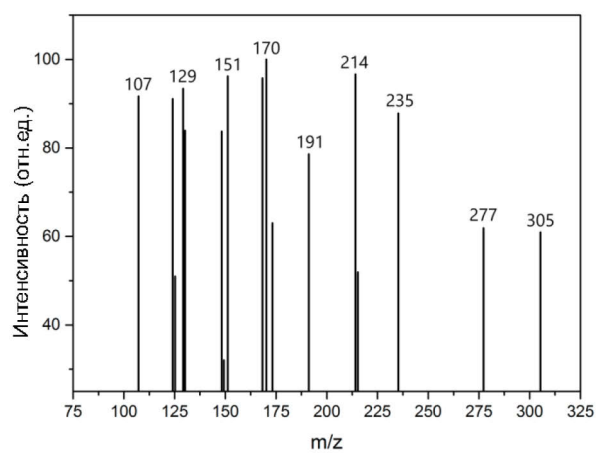
Кроме того, связи $\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ в исходном МС могут быть разорваны с последующим раскрытием угловых колец. В результате соединения с m/z 151, 149, 148, 130, 129 могут быть сформированы с кольцевыми конфигурациями, показанными на рисунке (рисунок 58) [126, 129-131].

Таким образом, основными продуктами разложения МС являются производные бензола с различными функциональными группами и гетероциклы с N и S. Продуктом с самой низкой молекулярной массой является m/z 107, который также является ароматическим соединением.

Таким образом, хотя скорость фотодеградации МС под действием видимого света с использованием фотокатализатора RNMO/SnO_2 довольно высока ($k = 0,001 \text{ мин}^{-1}$) и конверсия МС составляет почти 50% в течение 3 часов с адсорбцией, можно видеть, что процесс ограничен разложением простых ароматических соединений. Увеличивая время фотокаталитического эксперимента (примерно в два раза), можно добиться практически полного разложения промежуточных продуктов с образованием основного продукта – метилфенола (m/z 107).



а



б

Рисунок 57. Масс-спектры исходного раствора МС (а) и основных обнаруженных промежуточных продуктов разложения после 3-часового облучения (б).

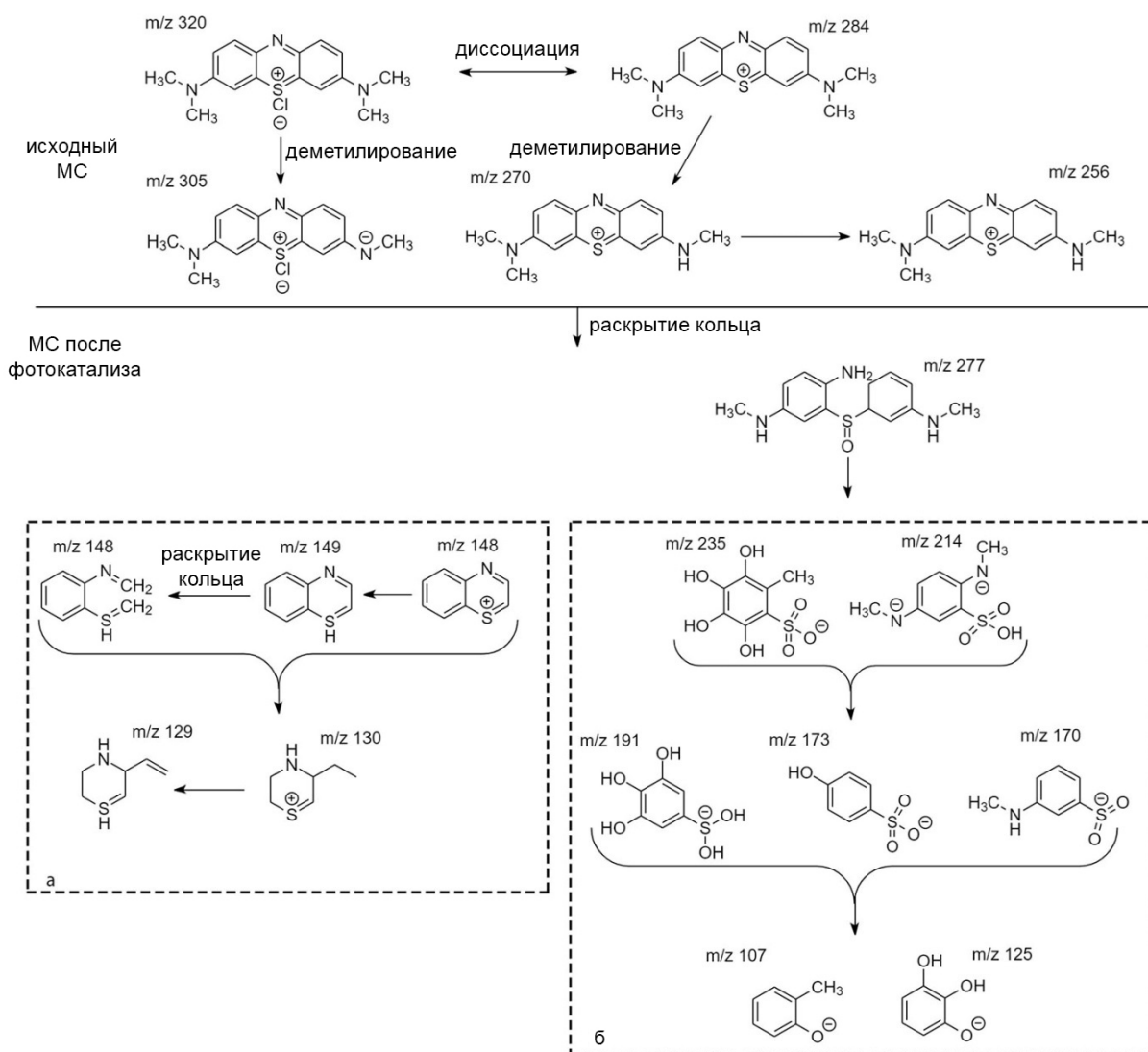


Рисунок 58. Возможный путь фотокаталитического разложения МС с использованием RNMO/SnO₂ в качестве фотокатализатора.

3.4.6. Выводы к разделу 3.4

1. Исследован процесс кристаллизации соединений со структурой β -пирохлора в системе оксидов Rb₂O-Nb₂O₅-2MoO₃. Установлено, что симметрия фазы определяется размерами индивидуального кристалла и составом. Субмикронные и наноразмерные частицы (~ 1 мкм – 500 нм) имеют стандартную для структурного типа кубическую сингонию с пр.гр. *Fd-3m*, а по мере укрупнения (до ~ 10 – 20 мкм) происходит ее понижение до ромбической сингонии с пр. гр. *Pnma*. Кроме того, было обнаружено, что кроме симметрии при

уменьшении размера частиц также уменьшается содержание молибдена относительно ниобия в октаэдрическом каркасе структуры, что приводит к росту количества кислородных вакансий.

2. Фотокаталитические свойства порошка $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ с кубической структурой были исследованы с использованием модельных реакций окисления МС и МО при УФ-облучении. Общая степень превращения составляет ~ 85% и 28% для МС и МО, соответственно, в течение 6 часов. Наблюдалась сильная хемосорбция с незначительным вкладом физического взаимодействия между поверхностью катализатора и молекулами МС. Это аналогично для других соединений β -пирохлора и связано с гидролизом атомов щелочного элемента, что приводит к образованию отрицательного поверхностного заряда. МО слабо адсорбируется на такой поверхности, что подтверждается экспериментальными данными.

3. Определены активные виды радикалов и механизм окисления. Было замечено, что основными окислительными частицами являются гидроксильные радикалы для обоих красителей. Однако в случае МС также наблюдается прямое окисление дырками, тогда как МО в том числе разлагается суперкислородными радикалами.

4. По результатам анализа ВЭЖХ-МС продукты разложения красителей являются простыми ароматическими соединениями. Следует подчеркнуть, что образование большого количества радикалов $\text{OH}\cdot$ приводит к гидроксилированию аминогрупп ожидаемых продуктов разложения.

5. 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.

6. Разработана методика 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 $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$.

Фазовый и элементный состав образцов были подтверждены рентгенофазовым анализом и рентгеновским микроанализом.

7. Установлено, что соединения $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$, $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ и $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ поглощают свет в видимом диапазоне. Однако фотокаталитическая активность образцов составов $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$ 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.

8. Фотокаталитическая активность полученного гетероструктурного фотокатализатора в видимом свете $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ составляет 31 % за 6 часов. 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.

9. 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. Полученные продукты разложения МС представлены различными простыми ароматическими соединениями с m/z в диапазоне 100 – 200. Наличие NH-содержащих соединений, что связано с более низким содержанием радикалов $\bullet\text{OH}$, чем для чистого $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$.

10. 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 $0,0001(2) \text{ мин}^{-1}$. Таким образом, при создании гетероперехода $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ фотокаталитическая активность смещается в видимый диапазон света и возрастает на порядок относительно исходного $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$.

Заключение

1. Разработаны методы 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 $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$. Для всех полученных соединений методом РФА проведено индиферирование рентгенограмм и определены параметры элементарных ячеек. Подобраны оптимальные условия исследования процесса фоторазложения в водной среде под действием видимого и УФ света с характеристиками фотолиза красителей (не более 5%).

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.

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 $\text{S}-\text{C}$.

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, 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. Частичное замещение Rb в положении А структуры β -пирохлора $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ приводит к образованию соединений $\text{Rb}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.6}$ и $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.7}$ с шириной запрещенной зоны в видимом диапазоне света. Однако их фотокаталитическая активность также практически отсутствует при видимом свете.

6. Атомы Sn не замещают атомы Rb в структуре β -пирохлора $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$. 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 . Он проявляет фотокаталитическую активность при облучении видимым светом преимущественно за счет гидроксильных радикалов. Полученные продукты разложения МС представлены различными простыми ароматическими соединениями с m/z в диапазоне 100 – 200.

Список цитируемой литературы

1. You J., Guo Y., Guo R., Liu X. A review of visible light-active photocatalysts for water disinfection: Features and prospects // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Т. 373. – С. 624-641.
2. Darriet B., Rat M., Galy J. Sur quelques nouveaux pyrochlores Des systemes MTO_3 - WO_3 et MTO_3 - TeO_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$; $\text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *Mat. Res. Bull.* – 1971. – Т. 6. – С. 1305–1315.
3. Gardner J. S., Gingras M. J. P., Greedan J. E. Magnetic pyrochlore oxides // *Rev. Mod. Phys.* – 2010. – Т. 83. – С. 53-107.
4. Jitta R. R., Gundeboina R., Veldurthi N. K., Guje R., Muga V. Defect pyrochlore oxides: as photocatalyst materials for environmental and energy applications - a review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2015. – Т. 90. – С. 1937–1948.
5. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal—pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Т. 95, № 11. – С. 5949-5971.
6. Lang M., Zhang F., Zhang J. Review of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore response to irradiation and pressure. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2010. – Т. 268. – С. 2951–2959.
7. Liu Z. G., Ouyang J. H., Sun K. N. Electrical Conductivity Improvement of $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Ceramic Co-doped with G_2O_3 and ZrO_2 // *FuelCells.* – 2011. – Т. 11, № 2. – С. 153-157.
8. Wang J., Zhang F., Lian J., Ewing R. C., Becker U. Nuclear waste disposal—pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides // *ActaMater.* – 2011. – Т. 95, № 11. – С. 5949-5971.
9. Mallat T., Baiker A. Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts // *Chem.Rev.* – 2004. – Т. 104. – С. 3037–3058.
10. Wang H., Li X., Zhao X., Li C., Song X., Zhang P., Huo P., Li X. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies // *Chinese J Catal.* – 2022. – Т. 43. – С. 178–214.
11. Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review // *Water Res.* – 2010. – Т. 44. – С. 2997-3027.
12. Zhu D., Zhou Q. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* – 2019. – Т. 12. - С. 100255.
13. Reddy J. R., Gundeboina R., Kumar V. N., Guje R., V M. Defect pyrochlore oxides: as photocatalyst materials for environmental and energy applications - a review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2015. – Т. 90. – С. 1937–1948.
14. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Т. 38. – С. 253–278.
15. Long Z., Li Q., Wei T., Zhang G., Ren Z. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – Т. 395. - С. 122599.

16. Zhao R., Li X., Su J., Gao X. Preparation of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites and their application in oxidative desulfurization // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – T. 392. – C. 810–816.
17. Zhao Y., Wang S., Shen Y., Lu X. Effects of nano- TiO_2 on combustion and desulfurization // *Energy*. – 2013. – T. 56. – C. 25-30.
18. Xin Y., Zhu Q., Gao T., Li X., Zhang W., Wang H., Ji D., Huang Y., Padervand M., Yu F., Wang C. Photocatalytic NO removal over defective Bi/BiOBr nanoflowers: The inhibition of toxic NO_2 intermediate via high humidity // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2023. – T. 324. – C. 122238.
19. Al-Mamun M. R., Kader S., Islam M. S., Khan M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV- TiO_2 photocatalysis in textile wastewater treatment: A review // *J. Environ. Eng.* . – 2019. – T. 7. – C. 103248.
20. Seifi A., Salari D., Khataee A., Çoşut B., Çolakerol Arslan L., Niaei A. Enhanced photocatalytic activity of highly transparent superhydrophilic doped TiO_2 thin films for improving the self-cleaning property of solar panel covers // *Ceram. Int.* – 2023. – T. 49. – C. 1678-1689.
21. He Y., Hu H., Wang J., Wang X., Sun M., Tian C., Deng C. Fabrication of multi-scale CdS/ZnO heteroarchitectures with boosted dual photocatalytic activities for hydrogen generation and organic dye degradation under solar light // *Mater. Res. Bull.* – 2023. – T. 162. – C. 112180.
22. Cabrero-Antonino M., Melillo A., Montero-Lanzuela E., Álvaro M., Ferrer B., Vayá I., Baldoví H. G., Navalón S. Solar-driven gas phase photocatalytic CO_2 methanation by multimetallic UiO-66 solids decorated with RuO_x nanoparticles // *Chem. Eng. J.* . – 2023. – T. 468. – C. 143553.
23. Müller, Dieter H, Steinbach, Friedrich. Decomposition of isopropyl alcohol photosensitized by zinc oxide // *Nature*. – 1969. – T. 225. – C. 728–729.
24. Fujishima A., Honda K. Molecular Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode One and Two-dimensional Structure of Alpha-Helix and Beta-Sheet Forms of Poly (L-Alanine) shown by Specific Heat Measurements at Low Temperatures (1.5-20 K) // *Nature*. – 1972. – T. 238. – C. 37–38.
25. Lee J. H., Jung K. Y., Bin Park S. Modification of titania particles by ultrasonic spray pyrolysis of colloid // *J. Mater. Sci.* – 1999. – T. 34. – C. 4089–4093.
26. Herrmann J. M., Tahiri H., Ait-Ichou Y., Lassaletta G., González-Elipe A. R., Fernandez A. Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO_2 and Ag-TiO_2 coatings on quartz // *Appl. Catal. B Environ.* – 1997. – T. 13. – C. 219–228.
27. Hiroi Z., Yamaura J. I., Yonezawa S., Harima H. Chemical trends of superconducting properties in pyrochlore oxides // *Physica C*. – 2007. – T. 460–462 – C. 20–27.
28. Guje R., Ravi G., Palla S., Rao K. N., Vithal M. Synthesis, characterization, photocatalytic and conductivity studies of defect pyrochlore $\text{KM}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ (M=Al, Cr and Fe) // *Mat. Sci. Eng. B*. – 2015. – T. 198. – C. 1-9.
29. Ikeda S., Itani T., Nango K., Matsumura M. Overall water splitting on tungsten-based photocatalysts with defect pyrochlore structure // *Cat. Lett.* – 2004. – T. 98, № 4. – C. 229-233.

30. Waechayee A., Eknapakul T., Chanlek N., Kongnok T., Rattanasuporn S., Nakajima H., Meevasana W., Siritanon T. Electrical properties of $(\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x)\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{K}$ and Rb) mixed valence pyrochlores // *J. Alloys Compd.* – 2017. – T. 718. – C. 215-222.
31. Yamaura J. I., Yonezawa S., Muraoka Y. Crystal structure of the pyrochlore oxide superconductor KOs_2O_6 // *J. Solid State Chem.* – 2006. – T. 179. – C. 336-340.
32. Subramanian M. A., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide Pyrochlores - a review // *Prog. Solid St. Chem.* – 1983. – T. 15. – C. 55-143.
33. E A., R R. Crystal Chemistry of Pyrochlore // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1962. – T. 45. – C. 18-25.
34. Castro A., Rasines I., Turrillas X. M. Synthesis, X-Ray Diffraction Study, and Ionic Conductivity of New AB_2O_6 Pyrochlores // *J. Solid State Chem.* – 1989. – T. 80. – C. 227-234.
35. Chakoumakos B. C. Pyrochlore // *McGraw-Hill Yearbook of Science & Technology.* – 1987. – C. 393-395.
36. Darriet B., Rat M., Galy J. Sur quelques nouveaux pyrochlores Des systemes $\text{MTO}_3 - \text{WO}_3$ et $\text{MTO}_3 - \text{TeO}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$; $\text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *Mat. Res. Bull.* – 1971. – T. 6. – C. 1305–1315.
37. Schwertmann L., Grünert A., Pougin A., Sun C., Wark M., Marschall R. Understanding the Influence of Lattice Composition on the Photocatalytic Activity of Defect-Pyrochlore-Structured Semiconductor Mixed Oxides // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – C. 1-8.
38. Guevara-Almaraz E., Hinojosa-Reyes L., Caballero-Quintero A., Ruiz-Ruiz E., Hernández-Ramírez A., Guzmán-Mar J. L. Potential of multisyringe chromatography for the on-line monitoring of the photocatalytic degradation of antituberculosis drugs in aqueous solution // *Chemosphere.* – 2015. – T. 121. – C. 68-75.
39. Wang W., Liang S., Bi J., Yu J. C., Wong P. K., Wu L. Lanthanide stannate pyrochlores $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties // *Mat. Res. Bull.* – 2014. – T. 56. – C. 86–91.
40. Kaviyarasu K., Magdalane C. M., Jayakumar D., Samson Y., Bashir A. K. H., Douglas M. M. High performance of pyrochlore like $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ heterojunction photocatalyst for efficient degradation of rhodamine-B dye with wastewater under visible light irradiation // *Journal of King Saud University – Science* – 2020. – T. 32, № 2. – C. 1516-1522.
41. Wang Q., Cheng X., Li J., Jin H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* – 2011. – T. 321. – C. 48–54.
42. Hou J., Jiao S., Zhu H., Kumar R. V. Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity // *J. Solid State Chem.* – 2011. – T. 184. – C. 154–158.
43. Venkataswamy P., Reddy C. S., Gundeboina R., Sadanandam G., Veldurthi N. K., M. Nanostructured KTaTeO_6 and Ag-doped KTaTeO_6 Defect Pyrochlores:

Promising Photocatalysts for Dye Degradation and Water Splitting // *Electronic Materials Letters*. – 2018. – T. 14. – C. 446–460.

44. Krukowska A., Trykowski G., Lisowski W., Klimeczuk T., Winiarski M. J., Zaleska-Medynska A. Monometallic nanoparticles decorated and rare earth ions doped $\text{KTaO}_3/\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ photocatalysts with enhanced pollutant decomposition and improved H_2 generation // *Journal of Catalysis* –2018. – T. 364. – C. 371–381.

45. Garza-Tovar L. L., Torres-Martínez L. M., Rodríguez D. B., Gómez R., Angel G. Photocatalytic degradation of methylene blue on $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sm}$) sol-gel catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* –2006. – T. 247. – C. 283–290.

46. Naceur B., Abdelkader E., Nadjia L., Sellami M., Nouredine B. Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{1.56}\text{Sb}_{1.48}\text{Co}_{0.96}\text{O}_7$ pyrochlore sun-light-responsive photocatalyst // *Mat. Res. Bull.* – 2016. – T. 74. – C. 491–501.

47. Hong Y. S., Darriet J., Yoon J. B., Choy J. H. X-Ray Absorption Near Edge Structure and X-Ray Diffraction Studies of New Cubic CsVTeO_5 and CsVTeO_6 Compounds // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1999. – T. 38. – C. 1506–1509.

48. Fukina D. G., Suleimanov E. V., Fukin G. K., Boryakov A. V., Protasova S. G., Ionov A. M., Guseinov D. V., Istomin L. A. Crystal structure and thermal behavior of pyrochlores CsTeMoO_6 and $\text{RbTe}_{1.25}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_6$ // *J. Solid State Chem.* – 2019. – T. 272. – C. 47-54.

49. Fukina D. G., Suleimanov E. V., Fukin G. K., Boryakov A. V., Zubkov S. Y., Istomin L. A. Crystal structure features of the mixed-valence tellurium β -pyrochlores: $\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6$ and $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ // *J. Solid State Chem.* – 2020. – T. 286. – C. 121276.

50. Siritanon T., Li J., Stalick J. K., Macaluso R. T., Sleight A. W., Subramanian M. A. $\text{CsTe}_2\text{O}_{6-x}$: Novel Mixed-Valence Tellurium Oxides with Framework-Deficient Pyrochlore-Related Structure // *Inorg. Chem.* – 2011. – T. 50. – C. 8494–8501.

51. Gorshkov A. P., Volkova N. S., Fukina D. G., Levichev S. B., Istomin L. A. Impurity defect absorption and photochromic effect in KNbWO_6 // *J. Solid State Chem.* – 2021. – T. 298. – C. 122099.

52. Wang W., Chen X., Liu G., Shen Z., Xia D., Wong P. K., Yu J. C. Monoclinic dibismuth tetraoxide: A new visible-light-driven photocatalyst for environmental remediation // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2015. – T. 176–177. – C. 444–453.

53. Wang X., Liu L., An H., Zhong Y., Wang D., Tanga C., Hu C. $(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.305})_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ as a new visible-light-responsive photocatalyst: An experimental and theoretical study // *Mater. Res. Bull.* – 2019. – T. 118. – C. 110484.

54. Ravi G., Palla S., Kumar V. N., Reddy J. R., Padmasri A. H., Vithal M. Solar water-splitting with the defect pyrochlore type of oxides $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ and $\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ // *Int J Hydrogen Energy*. – 2014. – T. 39. – C. 15352-15361.

55. Radha R., Ravi Kumar Y., Sakar M., Rohith Vinod K., Balakumar S. Understanding the lattice composition directed in situ structural disorder for enhanced visible light photocatalytic activity in Bismuth iron niobate pyrochlore // *Appl Catal B*. – 2018. – T. 225. – C. 386–396.

56. Allured B., DelaCruz S., Darling T., Hudac N. M., Subramanian V. R. Enhancing the visible light absorbance of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ through Fe-substitution and its effects on photocatalytic hydrogen evolution // *Appl. Catal. B.* – 2014. – T. 144. – C. 261-268.
57. Naceur B., Abdelkader E., Nadjia L., Sellami M., Noureddinea B. Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{1.56}\text{Sb}_{1.48}\text{Co}_{0.96}\text{O}_7$ pyrochlore sun-light-responsive photocatalyst // *Mater. Res. Bull.* – 2016. – T. 74. – C. 491–501.
58. Zhang H., Lü M., Liu S., Song X., Zhou Y., Xiu Z., Qiu Z., Zhang A., Ma Q. Preparation and photocatalytic property of pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and (Bi, La) $2\text{Ti}_2\text{O}_7$ films // *Thin Solid Films.* – 2008. – T. 517. – C. 764-768.
59. Kallawar G. A., Barai D. P., Bhanvase B. A. Bismuth titanate based photocatalysts for degradation of persistent organic compounds in wastewater: A comprehensive review on synthesis methods, performance as photocatalyst and challenges // *J Clean Prod.* – 2021. – T. 318. – C. 128563.
60. Kaviyarasu K., Maria Magdalane C., Jayakumar D., Samson Y., Bashir A. K. H., Maaza M., Douglas Letsholathebe, Ahmed Hossam Mahmoudf, Kennedy J. High performance of pyrochlore like $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ heterojunction photocatalyst for efficient degradation of rhodamine-B dye with waste water under visible light irradiation // *J King Saud Univ Sci.* – 2020. – T. 32. – C. 1516-1522.
61. Wang W., Liang S., Bi J., Yu J. C., Wong P. K., Wua L. Lanthanide stannate pyrochlores $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties // *Mater. Res. Bull.* – 2014. – T. 56. – C. 86-91.
62. Jayaraman V., Mani A. Optical, photocatalytic properties of novel pyro-stannate $\text{A}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (A=Ce, Ca, Sr), and Pt deposited $(\text{SrCe})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ for the removal of organic pollutants under direct solar light irradiation // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2019. – T. 104. - C. 104647.
63. Liu W., Liu X., Fu Y., You Q., Huang R., Liu P., Li Z. Nanocrystalline pyrochlore AgSbO_3 : Hydrothermal synthesis, photocatalytic activity and self-stable mechanism study // *Appl. Catal. B.* – 2012. – T. 123-124. – C. 78– 83.
64. Tang X.-D., Ye H.-Q., Liu H., Ma C.-X., Zhao Z. A novel visible-light-driven photocatalyst $\text{Sm}_2\text{InNbO}_7$ for H_2 or O_2 evolution // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – T. 484. – C. 48-53.
65. Wang Q., Cheng X., Li J., Jin H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2016. – T. 321. – C. 48-54.
66. Ikeda S., Itani T., Nango K., Matsumura M. Overall water splitting on tungsten-based photocatalysts with defect pyrochlore structure // *Catal. Lett.* – 2004. – T. 98, № 4. – C. 229-233.
67. Meng N. C., Bo J, Christopher W. K. C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review // *Wat. Res.* . – 2010. – T. 44. – C. 2997-3027.
68. Van-Huy N., Jeffrey C. S. Recent developments in the design of photoreactors for solar energy conversion from water splitting and CO_2 reduction // *Appl. Cat. A.* . – 2018. – T. 550. – C. 122–141.

69. Tecilli T., Valentina B., Jose T. Performance analysis and methodology for replacing conventional lamps by optimized LED arrays for photocatalytic processes // *Chem. Eng. Res. and Des.* . – 2020. – T. 156. – C. 456–468.
70. Fukina D. G., Suleimanov E. V., Boryakov A. V., Zubkov S. Y., Usanov D. A., Borisov E. V., Lyakaev D. V., Fomina L. D. Solid Solutions $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x = 1.31-1.625$) with Orthorhombic β -Pyrochlore Structure: Thermal Behavior and Electronic Structure of β -Pyrochlores Compounds Based on $[\text{Nb}(\text{Ta})/\text{Mo}]$ Octahedral Framework // *Inorg. Chem.* – 2020. – T. 59. – C. 14118-14133.
71. Fukina D. F., Suleimanov E. V., Yavetskiy R. P., Fukin G. K., Boryakov A. V. Single crystal structure and SHG of defect pyrochlores CsB^VMoO_6 ($\text{B}^V=\text{Nb},\text{Ta}$) // *J. Solid State Chem.* – 2016. – T. 41. – C. 64–69.
72. Fukina D. G., Suleimanov E. V., Fukin G. K., Boryakov A. V., Titaev D. N. Crystal Structure of CsNbMoO_6 // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2016. – T. 61. – C. 803-808.
73. Fukina D. G., Suleimanov E. V., Boryakov A. V., Zubkov S. Y., Koryagin A. V., Volkova N. S., Gorshkov A. P. Structure analysis and electronic properties of $\text{ATe}^{4+}_{0.5}\text{Te}^{6+}_{1.5-x}\text{M}^{6+}_x\text{O}_6$ ($\text{A}=\text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{M}^{6+}=\text{Mo}, \text{W}$) solid solutions with β -pyrochlore structure // *J. Solid State Chem.* . – 2021. – T. 293. - C.121787.
74. Fukina D. G., Suleimanov E. V., Fukin, G K, Boryakov A. V., Zubkov S. Y., Istomin L. A. Crystal structure features of the mixed-valence tellurium β -pyrochlores: $\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6$ and $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ // *J Solid State Chem.* – 2020. – T. 286. - C. 121267.
75. Butler M. A., Ginley D. S. Correlation of photosensitive electrode properties with electronegativity // *Chem. Phys. Let.* – 1977. – T. 47, № 2. – C. 319-321.
76. Butler M. A., Ginley D. S. Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor – Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities // *J. Electrochem. Soc.* – 1978. – T. 125, № 2. – C. 228-232.
77. Hagfeldt A., Gratzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems // *Chem. Rev.* – 1995. – T. 95. – C. 49–68.
78. Nguyen C. H., Fu C.-C., Juang R.-S. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium doped TiO_2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways // *Journal of Cleaner Production.* – 2018. – T. 202. – C. 413-427.
79. Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second-order model for sorption processes // *Proc. Biochem.* – 1999. – T. 34. – C. 451–465.
80. Baret J. F. Kinetics of adsorption from a solution. Role of the diffusion and of the adsorption-desorption antagonism // *J. Phys. Chem.* – 1968. – T. 72, № 8.
81. Talebian N., Nilforoushan M. R. Comparative study of the structural, optical and photocatalytic properties of semiconductor metal oxides toward degradation of methylene blue // *Thin Solid Films.* – 2010. – T. 518, № 8. – C. 2210-221.
82. Chiu Y.-H., Chang T.-F. M., Chen C.-Y., Sone M., Hsu Y.-J. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts // *Catalysts.* – 2019. – T. 9. - C. 430.
83. Trandafilovi'c L. V., Jovanovi'c D. J., Zhang X., Ptasi'nska S., Drami'canin M. D. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methylorange by

ZnO:Eu nanoparticles // *Applied Catalysis B: Environmental* –2017. – T. 203. – C. 740–752.

84. Lee S.-K., Mills A. Novel photochemistry of leuco-Methylene Blue // *CHEM. COMMUN.* – 2003. – C. 2366–2367.

85. Luo Y. R. *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds.* – Science Press, 2005. – C. 392.

86. Hu Y., Zhou L., Liu H., Guo X. Visible Light Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over N-Doped TiO₂ // *Key Engineering Materials Vols.* – 2014. – T.609-610. – C. 141-146.

87. Yang C., Dong W., Cui G., Zhao Y., Shi X., Xia X., Tang B., Wang W. Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO₂ nanocomposite due to the photosensitization synergetic effect of TiO₂ and P2ABSA // *RSC Adv.* – 2017. – T. 7. – C. 23699.

88. Zhou S., Du Z., Li X., Zhang Y., He Y., Zhang Y. Degradation of methylene blue by natural manganese oxides: kinetics and transformation products // *R. Soc. open sci.* – 2019. – T. 6. - C. 190351.

89. Rauf M. A., Meetani M. A., Ahmed A. K. A. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS // *Chem. Eng. J.* – 2010. – T. 157. – C. 373–378.

90. XPS Elements Table // *Book XPS Elements Table / Editor.* – <https://xpssimplified.com/periodictable.php>: Thermo Fisher Scientific Inc., 2013-2020.

91. *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra.* / Crist B. V.: XPS International, 2004.

92. Swartz W. E., Kenneth J., Wyanne J. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Group VI-A Elements // *Anal. Chem.* – 1971. – T. 43. – C. 1884-1887.

93. Chernaya T. S., Bydanov N. N., Muradyan L. A. Structural features that cause different ionic conductivity in RbNbWO₆ and TiNbWO₆ // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1988. – T. 33. – C. 40-46.

94. Wang L., Shuxin O., Bofan R., Jinhua Y., Wang D. Enhanced photocatalytic degradation of 2-propanol over macroporous GaN/ZnO solid solution prepared by a novel sol-gel method // *Apl. Materials.* – 2015. – T. 3. - C. 104414.

95. Nosaka Y., Nosaka A. Understanding Hydroxyl Radical (•OH) Generation Processes in Photocatalysis // *ACS Energy Lett.* – 2016. – T. 1, № 2. – C. 356-359.

96. Xie S., Huang P., Kruzic J. J., Zeng X., Qian H. A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders // *Scientific Reports.* – 2016. – T. 6. - C.21947.

97. Dai K., Chen H., Peng T., Ke D., Yi H. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles // *Chemosphere.* – 2007. – T. 69, № 9. – C. 1361-1367.

98. Ildefonso Z. T., Jos'e de Jes'us P. B., Yunueth T.L.C., Luis L.R., Maria Luisa M.L., Yunny M.V. A phenomenon of degradation of methyl orange observed during the reaction of NH₄TiOF₃ nanotubes with the aqueous medium to produce TiO₂ anatase nanoparticles // *RSC Adv.* – 2016. – T. 6. - C. 76167-76173.

99. 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 // *J. Solid State Chem.* – 2021. – T. 300. – C.122235.
100. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr. A.* – 1976. – C. 751-767.
101. Dotto G. L., Santos J. M. N., Rodrigues I. L., Rosa R., Pavan F. A., Lima E. C. Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – T. 446. – C. 133-140.
102. Danish M., Hashim R., Ibrahim M. N. M., Sulaiman O. Characterization of Physically Activated Acacia mangium Wood-Based Carbon for the Removal of Methyl Orange Dye // *BioResources.* – 2013. – T. 8, № 3. – C. 4323-4339.
103. Weiss M., Wirth B., Marschall R. Photoinduced Defect and Surface Chemistry of Niobium Tellurium Oxides ANbTeO_6 ($A = \text{K, Rb, Cs}$) with Defect-Pyrochlore Structure // *Inorg. Chem.* – 2020. – T. 59. – C. 8387-8395.
104. Ayyub P., Multani M., Barma M., Palkar V. R., Vijayaraghavan R. Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe_2O_3 // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1988. – T. 21. – C. 2229.
105. Mitsuhashi T., Ichihara I., Tatsuke T. Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO_2 // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1974. – T. 57. – C. 97-101.
106. Uchino K., Sadanaga E., Hirose T. Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1989. – T. 72, № 8. – C. 1555-1558.
107. Palkar V. R., Ayyub P., Nepali D. R., Multani M. S. Suppression of superconductivity in submicron $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-d}$ // *Z. Phys. D.* – 1993. – T. 26. – C. 234-236.
108. Ayyub P., Palkar V. R., Chattopadhyay S., Multani M. Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties // *Phys. Rev. B.* – 1995. – T. 51, № 9. – C. 6135-6138.
109. 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. – C.14118 - 14133.
110. Babel D., Pausewang G., Viebahn W. Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxid-fluoride AMe_2X_6 : Der RbNiCrF_6 // *Zeitschrift für Naturforschung, B.* – 1967. – T. 22. – C. 1219-1220.
111. Xu Y., Schoonen M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals // *Am. Mineral.* – 2000. – T. 85. – C. 543–556.
112. Pearson R. G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry // *Inorg. Chem.* – 1988. – T. 27. – C. 734-740.
113. Fukina D. G., Koryagin A. V., Koroleva A. V., Zhizhin E. 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 // *J. Solid State Chem.* – 2022. – T.308. – C.122939.

114. 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 // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2022. – T.2022.
115. Fischer W., Reck G., Schober T. Structural transformation of the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study // *Solid State Ionics.* – 1999. – T. 116, № 3. – C. 211-215.
116. Li P., Zhuang X., Xu J., Ruan L., Jiang Y., Lin J., Zhang X. Enhanced Photo-Fenton Activity of $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Composites Prepared by a Two-Step Solvothermal Method // *Materials Chemistry and Physics.* – 2022. – T. 15. – C. 1743.
117. Nagar N., Devra V. A kinetic study on the degradation and biodegradability of silver nanoparticles catalyzed Methyl Orange and textile effluents // *Heliyon.* – 2019. – T. 5. – C. e01356.
118. Reddy J. R., Guje R., Kumar V. N., Prathapuram S., Velchuri R., Muga V. Preparation, characterization and photocatalytic studies of N, Sn-doped defect pyrochlore oxide $\text{KTi}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_6$ // *J. Alloys Compd.* – 2015. – T. 618. – C. 815-823.
119. Ohgushi K., Yamaura J., Ichihara M. Structural and electronic properties of pyrochlore-type $\text{A}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ (A = Ca, Cd, and Pb) // *Phys. Rev. B.* – 2011. – T. 83. – C. 125103–125108.
120. Урусов В.С. Теоритическая кристаллохимия // Книга теоритической кристаллохимии / МГУ, 1987. – С. 275.
121. Bello B., Kim D., Kim D., Park H. Engineering and Functionalization of Gelatin Biomaterials: From Cell Culture to Medical Applications // *Tissue Eng.* – 2020. – T. 26. – C. 164-180.
122. George J., Joseph K. S. Transparent conductive films of tin oxide-preparation and properties // *Solid State Commun.* . – 1983. – T. 46. – C. 541-544.
123. Jacquemin J. L., Bordure G. Band structure and optical properties of intrinsic tetragonal dioxides of groups-IV elements // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1975. – T. 36. – C. 1081-1087.
124. Zhang Z., Shao C., Li X., Zhang L., Xue H., Wang C., Liu Y. Electrospun Nanofibers of ZnO-SnO_2 Heterojunction with High Photocatalytic Activity // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – T. 114. – C. 7920–7925.
125. Wang W., Liang S., Bi J., Yu J. C., Wong P. K., Wu L. Lanthanide stannate pyrochlores $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties // *Mat. Res. Bull.* – 2014. – T. 56. – C. 86–91.
126. Zhou S., Du Z., Li X., Zhang Y., He Y., Zhang Y. Degradation of methylene blue by natural manganese oxides: kinetics and transformation products // *R Soc Open Sci.* – 2019. – T. 6. - C.190351.
127. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. / Luo Y. R. – Beijing, China: Vol. Science Press, 2005.
128. Fukina D. G., Koryagin A. V., Volkova N. S., Suleimanov E. V., Kuzmichev 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 Sc. – 2022. – T. 126. - C.106858.

129. Yang C., Dong W., Cui G., Zhao Y., Shi X., Xia X., Tang B., Wang W. Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO_2 nanocomposite due to the photosensitization synergetic effect of TiO_2 and P2ABSA // RSC Adv. – 2017. – T. 7. – C. 23699.

130. Huang F. M., Chen L., Wang H. L., Yan Z. C. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma // Chem Eng J. – 2010. – T. 162. - C. 250-256.

131. Fukina D. G., Koryagin A. V., Koroleva A. V., Zhizhin E. 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 // J Solid State Chem. – 2022. – T. 308. – C. 122939.