

Д.Г. Фукина, А.А. Железнова, А.В. Корягин,
Д.Н. Титаев; Е.В. Сулейманов
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
(г. Нижний Новгород, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ NaVMoO_6 И KVMoO_6

В течение последних нескольких лет фотокаталитические процессы начинают привлекать все больше внимания как альтернативные методы очистки воды. Самым широко применяемым на данный момент фотокатализатором является TiO_2 , однако использоваться он может только в диапазоне длин волн ниже 400-380 нм, что сужает область его применения, так как УФ-излучения из видимого солнечного света недостаточно для полноценной активации фотокатализа [1].

В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых эффективных фотокаталитических систем, способных работать под видимым светом. В данном контексте большое внимание привлекают соединения на основе сложных оксидов стабильных структурных типов, которые нередко позволяют при помощи вариации элементного состава влиять на физические свойства соединения, например, на ширину запрещенной зоны [2, 3]. Так, привлекают внимание соединения ванадия NaVMoO_6 и KVMoO_6 . Ранее было показано, что калийсодержащая фаза способна к эффективному фотокаталитическому окислению метиленового синего [4]. Однако исследование электронного строения, а также пределы термической стабильности соединения позволяют провести более глубокий анализ фотокаталитических способностей соединений и оценить их перспективы применения.

В результате работы методом золь-гель синтеза были получены индивидуальные фазы NaVMoO_6 и KVMoO_6 . Фазовая индивидуальность порошков была подтверждена методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6100 (10-90°), а элементный состав определен методом рентгеновского микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-IT300LV (JEOL) с системой энергодисперсионного анализа detector X-Max^N 20 (Oxford Instruments)) (рис. 1).

Для полученных NaVMoO_6 и KVMoO_6 было исследовано термическое поведение. Обнаружено, что соединения NaVMoO_6 и KVMoO_6 плавятся при температурах 633 и 480°C, соответственно, причем калийсодержащая фаза плавится с разложением.

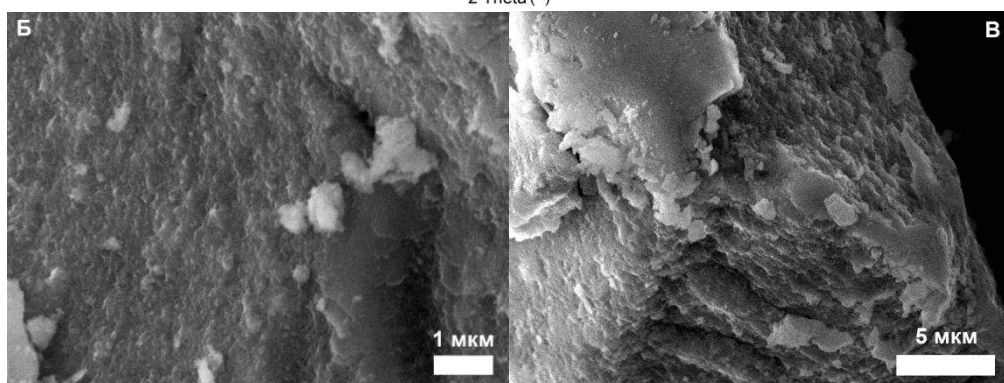
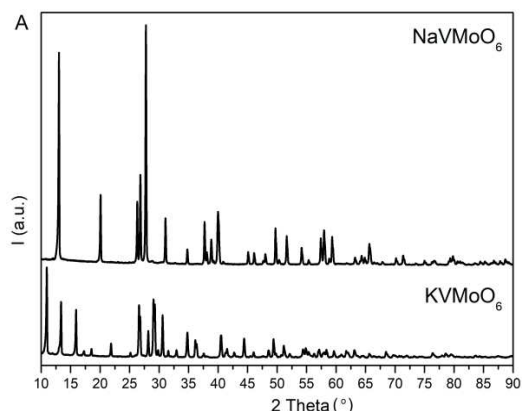


Рисунок 1 – Рентгенограммы порошковых образцов (а) и СЭМ-изображения соединений NaVMoO₆ (б) и KVMoO₆ (в)

Методом спектроскопии отражения была определена оптическая ширина запрещенной зоны $E_g(\text{NaVMoO}_6) = 1.87$ эВ и $E_g(\text{KVMoO}_6) = 2.15$ эВ, что соответствует видимому диапазону света (рис. 2 а). Для соединений были рассчитаны положения края валентной зоны и дна зоны проводимости относительно окислительно-восстановительных потенциалов воды для водной среды при помощи теоретического приближения: уровень Ферми лежит посередине запрещенной зоны и на поверхности соединения нет специфических квантовых состояний (рис. 2 б).

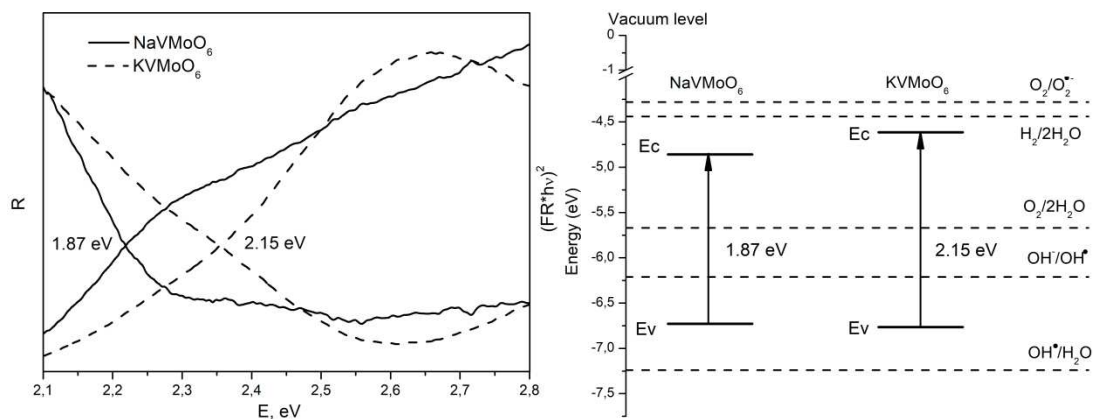


Рисунок 2 – Спектры диффузного отражения, функция Тауца (а) и схематичное электронное строение (б) соединений NaVMoO₆ и KVMoO₆

Таким образом, соединения NaVMoO_6 и KVMoO_6 могут проявлять фотокаталитическую активность и использоваться в качестве фотокатализаторов под действием видимого света только для разложения органических соединений в водной фазе преимущественно за счет превращения OH^- до гидроксильных радикалов $\text{OH}\cdot$.

Для усиления эффекта фотокаталитического окисления органических соединений в такой системе можно дополнительно создавать слабощелочную среду.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект FSWR-2023-0024).

ЛИТЕРАТУРА

1. Nguyen, C.H. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium doped TiO_2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways / C.H. Nguyen, C.-C. Fu, R.-S. Juang // Journal of Cleaner Production. – 2018. – 202. – С. 413-427.
2. Fukina, D.G. The role of surface and electronic structure features of the CsTeMoO_6 β -pyrochlore compound during the photooxidation dyes process / D.G. Fukina, A.V. Koryagin, A.V. Koroleva, E.V. Zhizhin, E.V. Suleimanov, N.S. Volkova, N.I. Kirillova // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – 308. – С. 122939.
3. Fukina, D.G. 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 / D.G. Fukina, A.V. Koryagin, D.N. Titaev, E.V. Suleimanov, N.I. Kirillova, A.V. Boryakov, A.V. Mitin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2022. – С. e202200371.
4. Jitta, R.R. Preparation of Visible Light Active Ag- and N-Doped KVMoO_6 : Photodegradation of Methylene Blue / R.R. Jitta, K. Sreenu, N.K. // Clean-Soli, Air, Water. – 2015. – 43. – С. 9999.