

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

РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОСТРУКТУРНОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$

В настоящее время остро стоит проблема очистки воды от загрязнений. Одной из технологий очистки воды от токсичных органических примесей является фотокаталитическое окисление. Процесс фотокатализа является эффективным, экологичным и экономичным методом разложения органических загрязнений [1]. Тем не менее, основным недостатком многих известных в настоящее время фотокатализаторов (TiO_2 , ZnO и т.д.) является адсорбция в ультрафиолетовой области света, что усложняет их использование. Поэтому актуальной задачей является поиск новых фотокаталитических систем, которые эффективно разлагают органические примеси до воды и углекислого газа под действием видимого света.

Ранее в нашей научной группе был получен и изучен фотокатализатор со структурой β -пирохлора $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ ($E_g = 3.25$ эВ), который показал довольно высокую эффективность работы в УФ диапазоне (до 40% конверсии метиленового синего (МС) за 8 часов, с учетом адсорбции - 85%) [2]. С целью повышения эффективности фотокатализатора и смещения его поглощения в видимую область света гидротермальным методом синтеза была получена гетероструктурная фотокаталитическая система $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$. Исследование спектров поглощения индивидуальных соединений и гетероструктуры показало, что система способна поглощать свет в видимой области света (~ 2.5 эВ). Исследование фотокаталитической активности $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$ под действием видимого света показало около 31% конверсии МС за 3 часа, с учетом адсорбции - 47%. Таким образом, модификация структуры $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ привела одновременно к смещению рабочего диапазона фотокатализатора и повышению его эффективности.

Для оценки глубины процесса конверсии МС методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС) были исследованы продукты его разложения. Метод ВЭЖХ-МС позволяет определить молекулярные мас-

сы, по которым можно оценивать строение продуктов и их токсичность.

Исследование методом ВЭЖХ-МС проводилось с использованием высокопроизводительного жидкостного хромато-масс-спектрометра LCMS-8050. Жидкостный тройной квадрупольный хромато-масс-спектрометр LCMS-8050 позволяет проводить количественный и качественный анализ в режимах быстрой и сверхбыстрой хромато-масс-спектрометрии на уровне единиц аттограмм вещества. Обладает диапазоном определяемых масс от 2 до 2000 m/z и скоростью сканирования 30'000 а.е.м./с.

В эксперименте №1 были проанализированы продукты разложения МС, полученные на исходном фотокатализаторе $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ под действием УФ света (ртутная лампа ДРШ-250). В результате в растворе обнаружено образование соединений с m/z 270, 285, 284, 126, 256 (Рис.1б) [2], где молекулярные массы 270, 285, 284 и 256 характеризуют исходную молекулу МС и продукты ее деметилирования, которые также могут наблюдаться в исходном растворе в незначительных концентрациях (Рис.1а). Основным низкомолекулярным продуктом является соединение с m/z 126 (Рис.2.). Такая молекулярная масса может описывать как простые ароматические соединения, гидрокситиофенол, так и неароматические соединения.

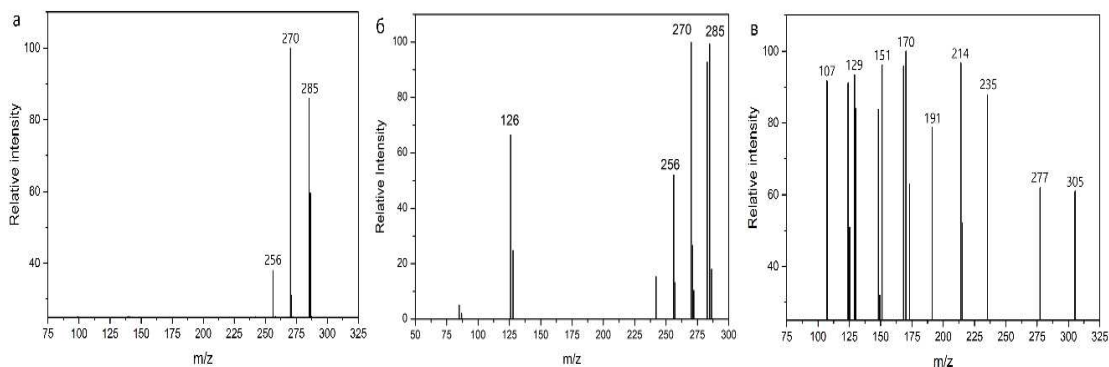


Рисунок 1 – Масс-спектры исходного раствора МС (а), раствора МС после фотокатализа с $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ (б) и раствора МС после фотокатализа с $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$

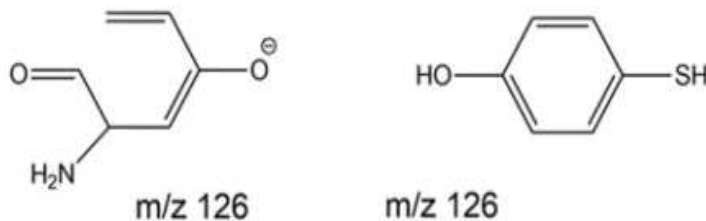


Рисунок 2 – Возможное строение самого низкомолекулярного продукта в эксперименте № 1

В эксперименте № 2 были исследованы продукты разложения МС, полученные на гетероструктурном фотокатализаторе $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ в видимом свете (светодиодная лампа, 30 Вт, 6500 К, $\lambda = 420\text{--}600$ нм). После разложения красителя m/z 284 не была обнаружена, тем не менее появилась m/z 305 (Рис.1в.), которая соответствует деметилированию исходной недиссоциированной молекулы красителя (m/z 320). Содержание промежуточных молекулярных масс m/z 270 и 256 также ниже предела обнаружения. Обнаружены молекулы с m/z 277, которые представляет собой продукт неполного деметилирования с раскрытием центрального кольца, а также с m/z 235, 214, 191, 173, 170, 125, 107 (Рис. 3б), которые представляют собой разные конфигурации заместителей (-ОН, -SO(O)ОН, -NHCH₃, -CH₃, =O) в бензольном кольце [3, 4] и соединения с m/z 151, 149, 148, 130, 129 (Рис. 3а) [3, 4]. Самым низкомолекулярным продуктом является m/z 107, который также является ароматическим соединением.

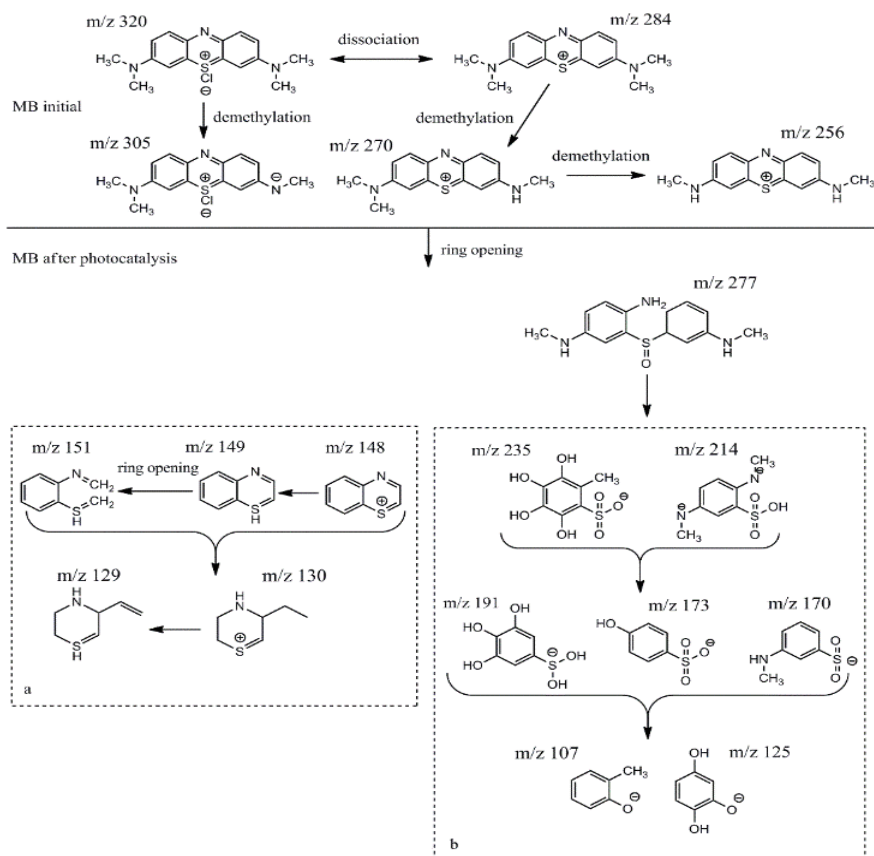


Рисунок 3 – Возможная схема фотокаталитического разложения МС в эксперименте № 2

Видно, что гетероструктурный фотокатализатор $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ разлагает МС на более широкий ряд соединений с меньшей молекулярной массой, чем исходный $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$. Однако промежуточные крупные соединения

распадаются в видимом свете меньше, чем в УФ. Таким образом, несмотря на рост конверсии МС в случае модифицированного катализатора, процесс разложения усложняется.

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. A. Sudhaik, P. Raizada, P. Shanilya, D.-Y. Jeong, J.-H. Lim, P. Singh, Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants, *J. Ind. Eng. Chem.* 67 (2018) 28–51.
2. D. G. Fukina, A. V. Koryagin, D. N. Titaev, E. V. Suleimanov, N. I. Kirillova, A. V. Boryakov, A. V. Mitin, 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) e202200371.
3. C. Yang, W. Dong, G. Cui, Y. Zhao, X. Shi, X. Xia, B. Tang, W. Wang, Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO_2 nanocomposite due to the photosensitization synergistic effect of TiO_2 and P2ABSA, *RSC Adv.* 7 (2017) 23699.
4. D. G. Fukina, A. V. Koryagin, A. V. Koroleva, E. V. Zhizhin, E. V. Suleimanov, N. S. Volkova, N. I. Kirillova, The role of surface and electronic structure features of the CsTeMoO_6 β -pyrochlore compound during the photooxidation dyes process, *Journal of Solid State Chemistry*, 308 (2022) 122939.