

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.

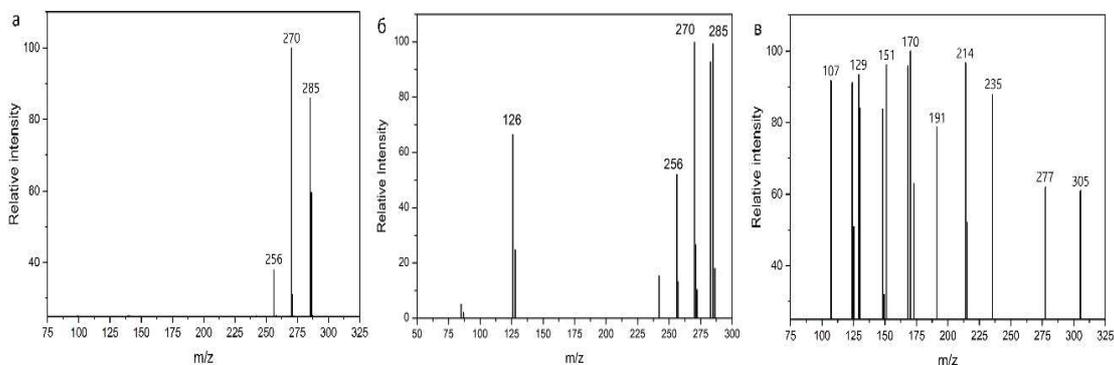


Рисунок 1 – Масс-спектры исходного раствора МС (а), раствора МС после фотокатализа с $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ (б) и раствора МС после фотокатализа с $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$

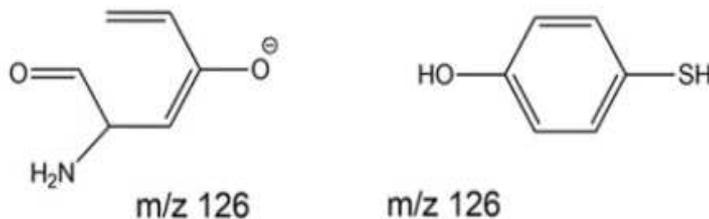


Рисунок 2 – Возможное строение самого низкомолекулярного продукта в эксперименте № 1

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.

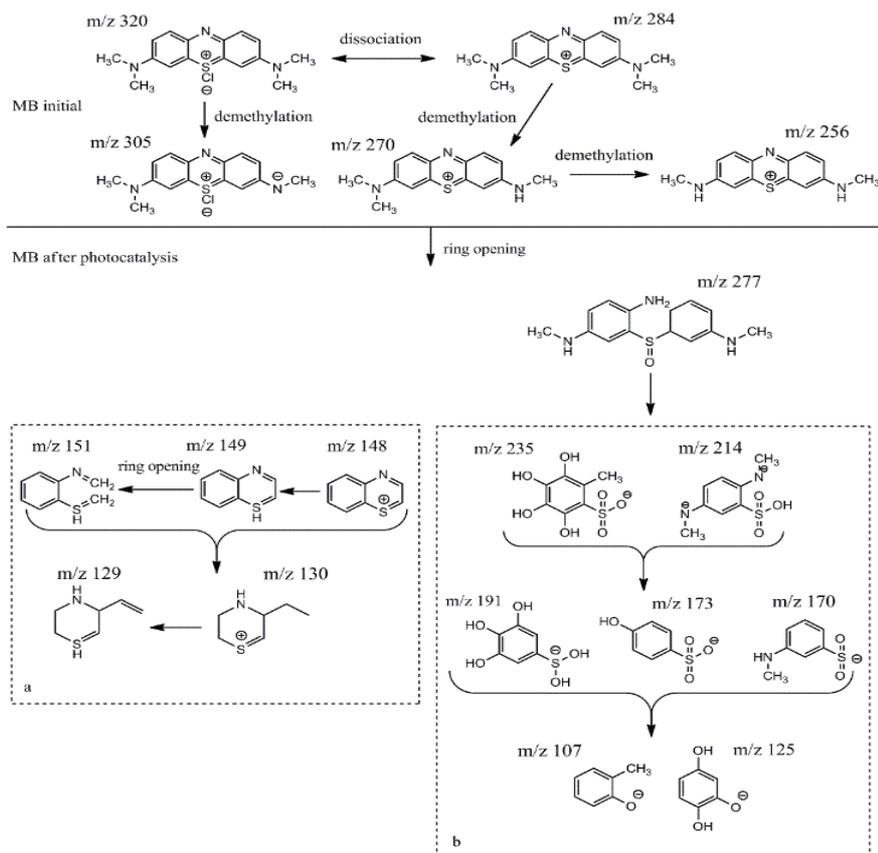


Рисунок 3 – Возможная схема фотокаталитического разложения МС в эксперименте № 2

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.