

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

ПРИМЕНЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В КАЧЕСТВЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА (КЛ-6)

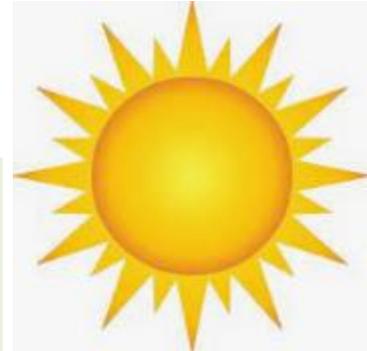
Докладчик: Сулейманов Евгений Владимирович
д.х.н., профессор

НИИ химии, кафедра химии твёрдого тела химического факультета

<http://www.ichem.unn.ru/ru/>

<http://www.ncm.unn.ru/>

Коллектив



1. Физхимики (кинетика, термодинамика, квантовая химия)
2. Синтетики* (синтез потенциальных катализаторов)
3. Синтетики** (использование катализаторов)
4. Биологи*** (микробиология)
5. Физики (теория, методы, полупроводники, квантовые точки)

Фотокатализ



*Сулейманов Е.В., д.х.н. (suev@mail.ru)

*Фукина Д.Г., к.х.н. (dianafuk@yandex.ru)

**Белоусов А.С., к.х.н. (artem_belousov17@mail.ru)

**Семёнычева Л.Л.
Д.Х.Н.
llsem@yandex.ru

***Смирнов В.Ф.
д.б.н.
biodeg@mail.ru

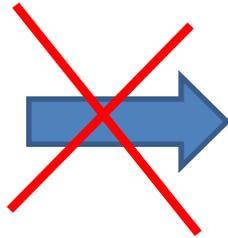
Решаемые задачи



- дешевый способ получения экологически чистого топлива – водорода, но ...



Земля



Марс



- очистка сточных вод: органические соединения $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- стерилизация поверхностей, биозащита материалов
- обеззараживание воды и воздуха от микроорганизмов
- обессеривание топлива, скипидара и т.п.
- синтез полезных веществ
- утилизация CO_2

Выбор источника света

Видимый свет (400-780 нм):

- безопасно
- дешево/доступно
- 44% в солнечном спектре

УФ диапазон (190-400 нм):

- вредно
- затратно
- 8% в солнечном спектре

- катализаторы с невысокой эффективностью: WO_3 , CdS , C_3N_4
- модифицированные композиции на основе TiO_2 , ZnO и др.
- сложные оксиды, гетероструктуры

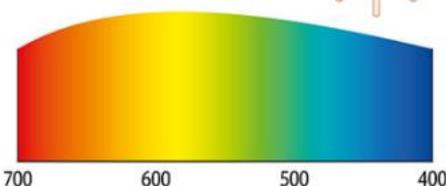
эффективные катализаторы на основе простых оксидов: TiO_2 , ZnO

V

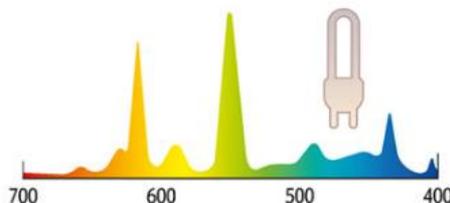
V

Спектры излучений

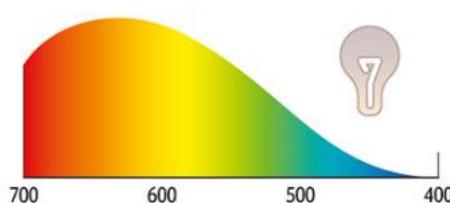
Дневной свет



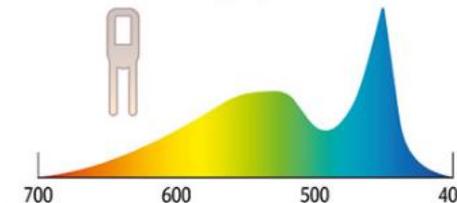
Люминесцентная лампа



Лампа накаливания

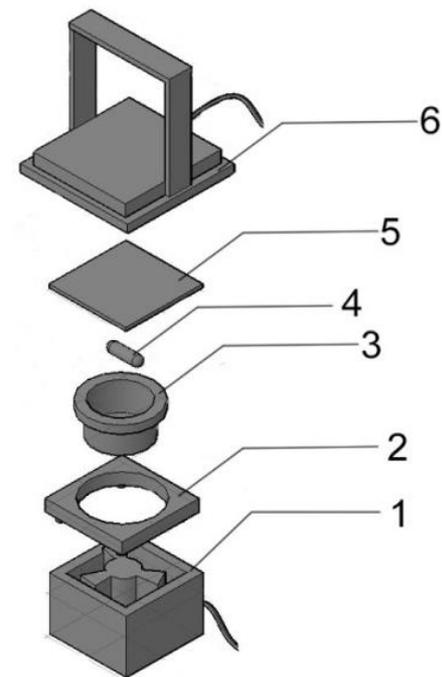
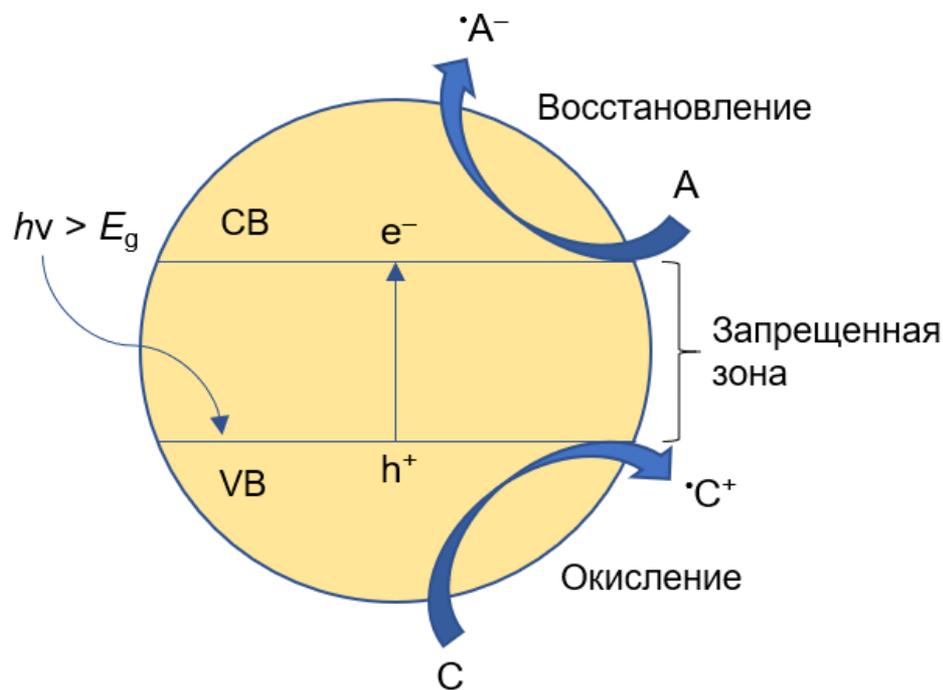


Диод



Трудности: низкая проникающая способность света, дефектные уровни, рекомбинация электронов и дырок и.п.

Схема фотокаталитического процесса



1. Полупроводник + $h\nu \rightarrow$ Полупроводник ($e^- + h^+$)

2. $O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^-$

3. $H_2O + h^+ \rightarrow H^+ + \bullet OH$ / $OH^- + h^+ \rightarrow \bullet OH$

Дополнительные процессы:

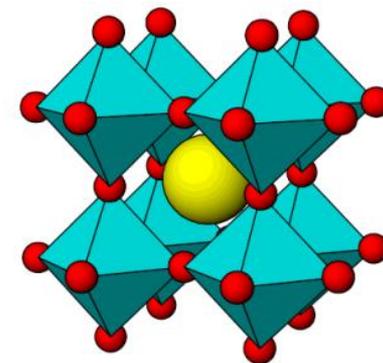
4. $O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$

5. $H_2O_2 + H^+ + e^- \rightarrow \bullet OH + H_2O$

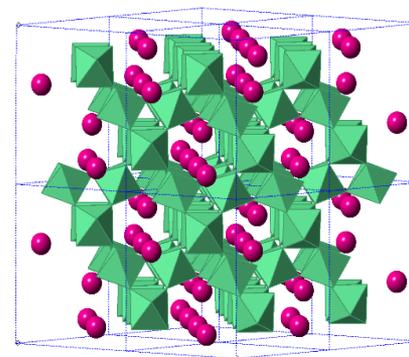
6. $h^+ + e^- \rightarrow$ рекомбинация

Объекты исследования/применения для катализа

- 1) Соли (ионные кристаллы, молекулярные кристаллы)
- 2) Классические полупроводники
- 3) Металлы и сплавы
- 4) Органические и углеродсодержащие вещества
- 5) **Сложные оксиды**
- 6) Гетероструктуры, «смеси» ...

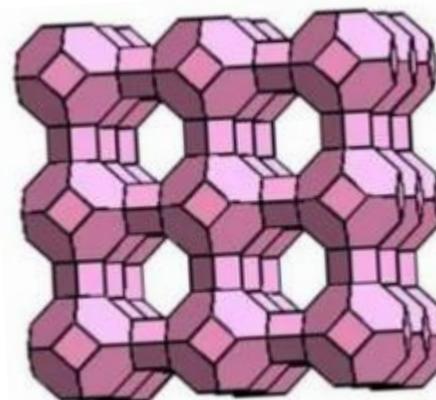


Соль	Сложный оксид
KNO_3 $K^+ \text{ --- } NO_3^-$	$KTaWO_6$ $K_2O * Ta_2O_5 * 2WO_3$ $K^+ \text{ --- } [TaWO_6]^{n-}_{3\infty}$



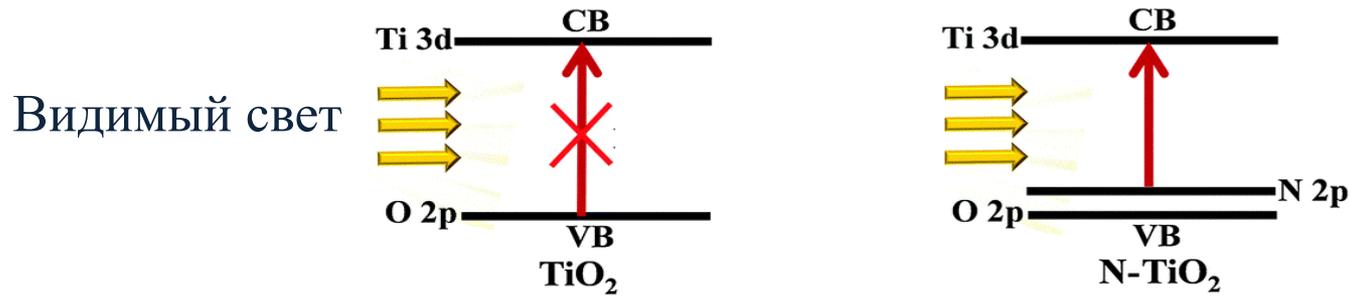
Структурные типы сложных оксидов

- 1) Структура минерала перовскита: $CaTiO_3$
- 2) Структура минерала пирохлора:
 $(NaCa)_2Nb_2O_6$ (OH, F)
- 3) Цеолиты
- 4) ...



Создание фотокаталитических материалов, поглощающих видимый свет

1. Модификация запрещенной зоны УФ-фотокатализаторов. Замещение атомов соединения на другие для создания дефектных уровней поглощения вблизи края валентной зоны или зоны проводимости:



2. Широкая вариативность элементного состава в рядах сложных оксидов позволяет управлять физическими свойствами и создавать подходящие функциональные материалы.

3. Создание гетероструктурного перехода между двумя полупроводниками:



Структурный тип перовскита

Перовскит
пр.гр.
Rm3m

A, A', B –
катионы,
X – анион

Слоистые перовскитоподобные соединения

Фазы Раддлесдена-Поппера



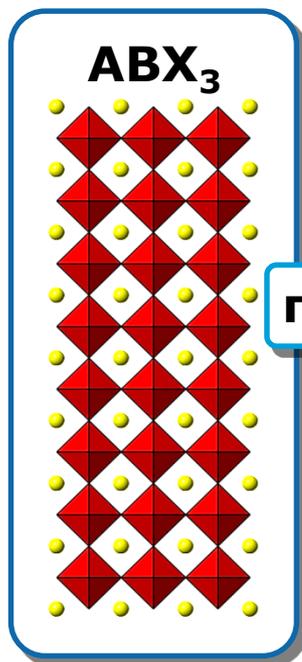
Фазы Ауривиллиуса



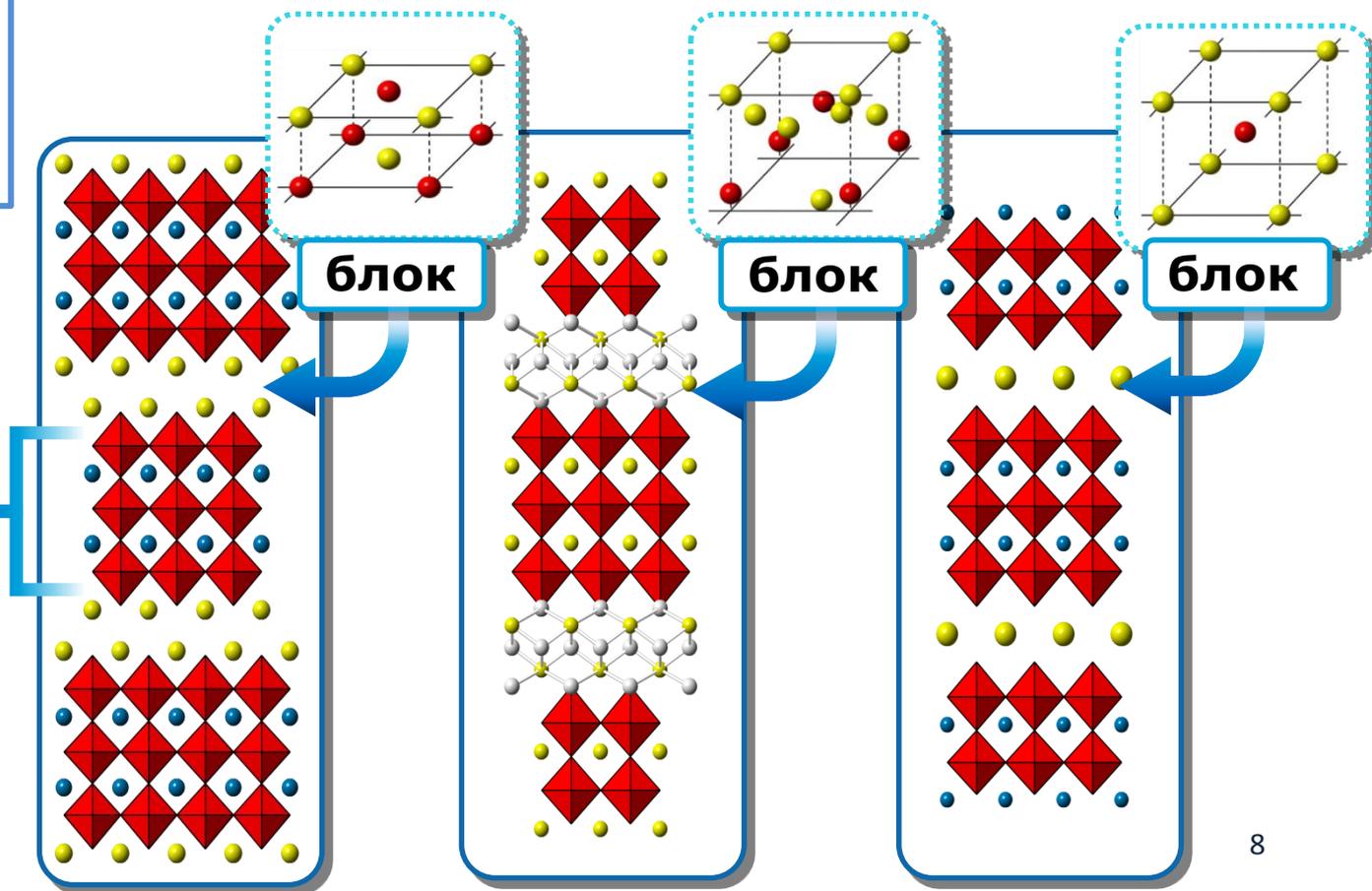
Фазы Диона-Якобсона



A = K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Ba²⁺,
Sr²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Ln³⁺;
B = Fe³⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺,
Ta⁵⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺;
m = 1 – 9

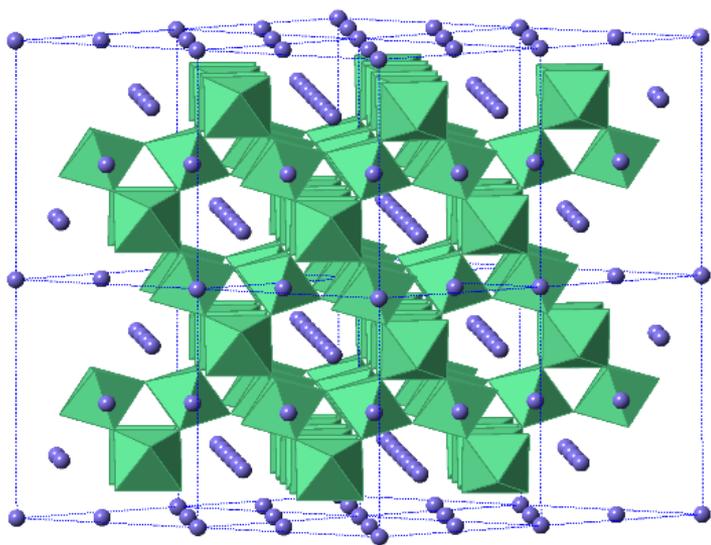


пакет



Структурный тип пирохлора

α -пирохлор $A^I_2M_2X_6X'$

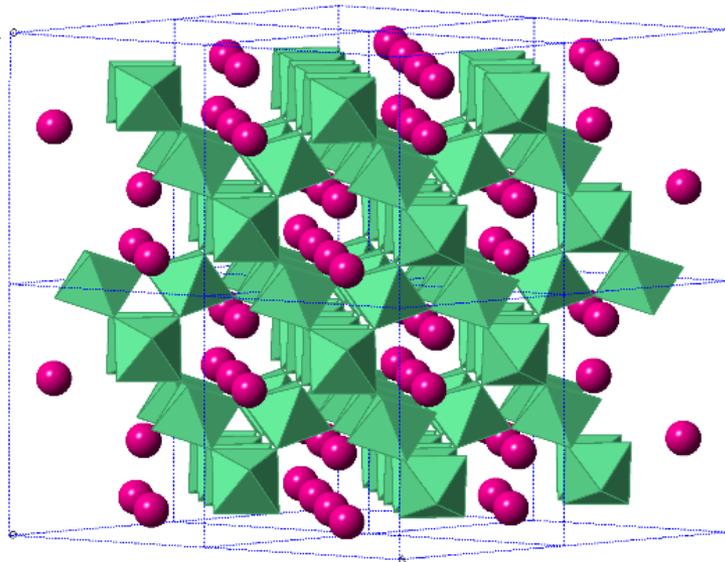


$A'^{1-2x}M_2X_6X'^{1-y}$

пр. гр. $Fd\bar{3}m$



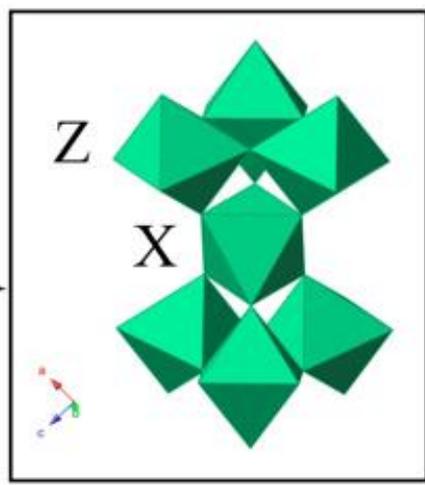
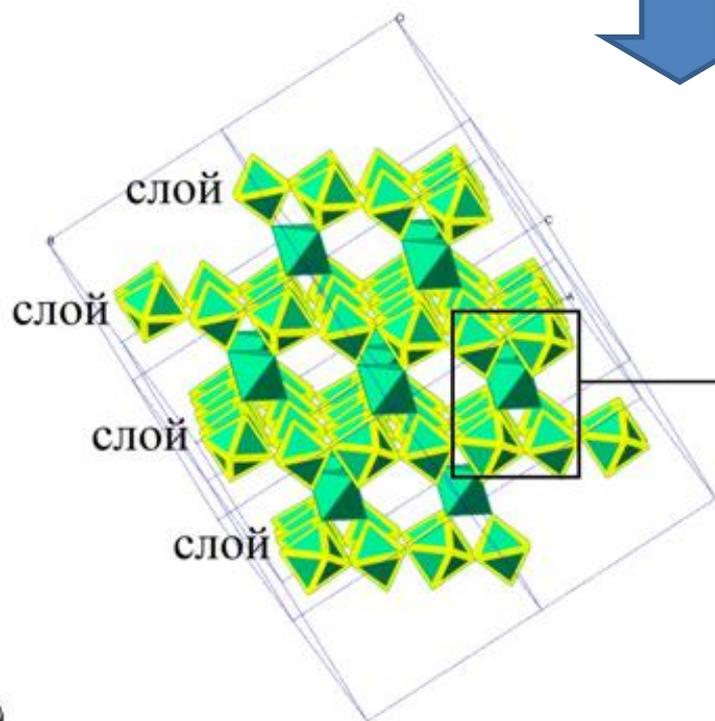
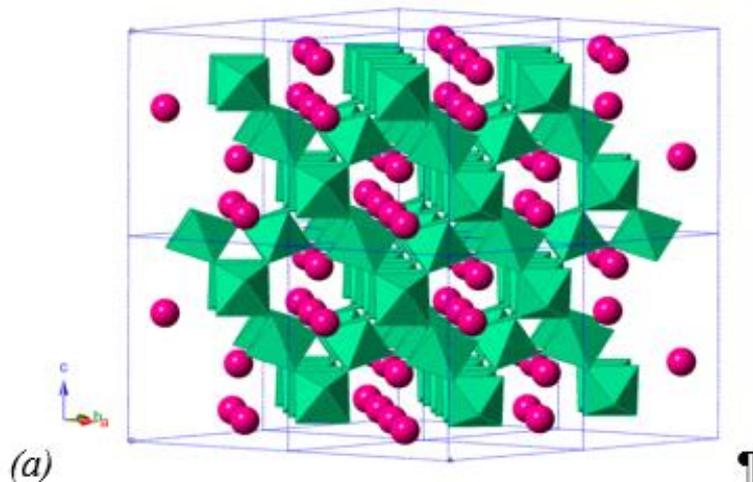
β -пирохлор $A^I M_2 X_6$



- $A_2^{3+}M_2^{4+}O_7$ ($A^{3+} = \text{Ln, In, Bi, Y}$, $M^{4+} = \text{Si, Mn, Ge, Cr, V, Rh, Ti, Pd, Ru, Ir, Pt, Os, Tc, Mo, W, Nb, Sn, Hf, Zr, Pb}$)
- $A_2^{2+}M_2^{5+}O_7$ ($A^{2+} = \text{Mn, Co, Cd, Ca, Hg, Sn, Sr, Pb}$; $M^{5+} = \text{V, Rh, Ru, Ir, Pt, Os, Re, Sb, Nb, Ta, U}$)

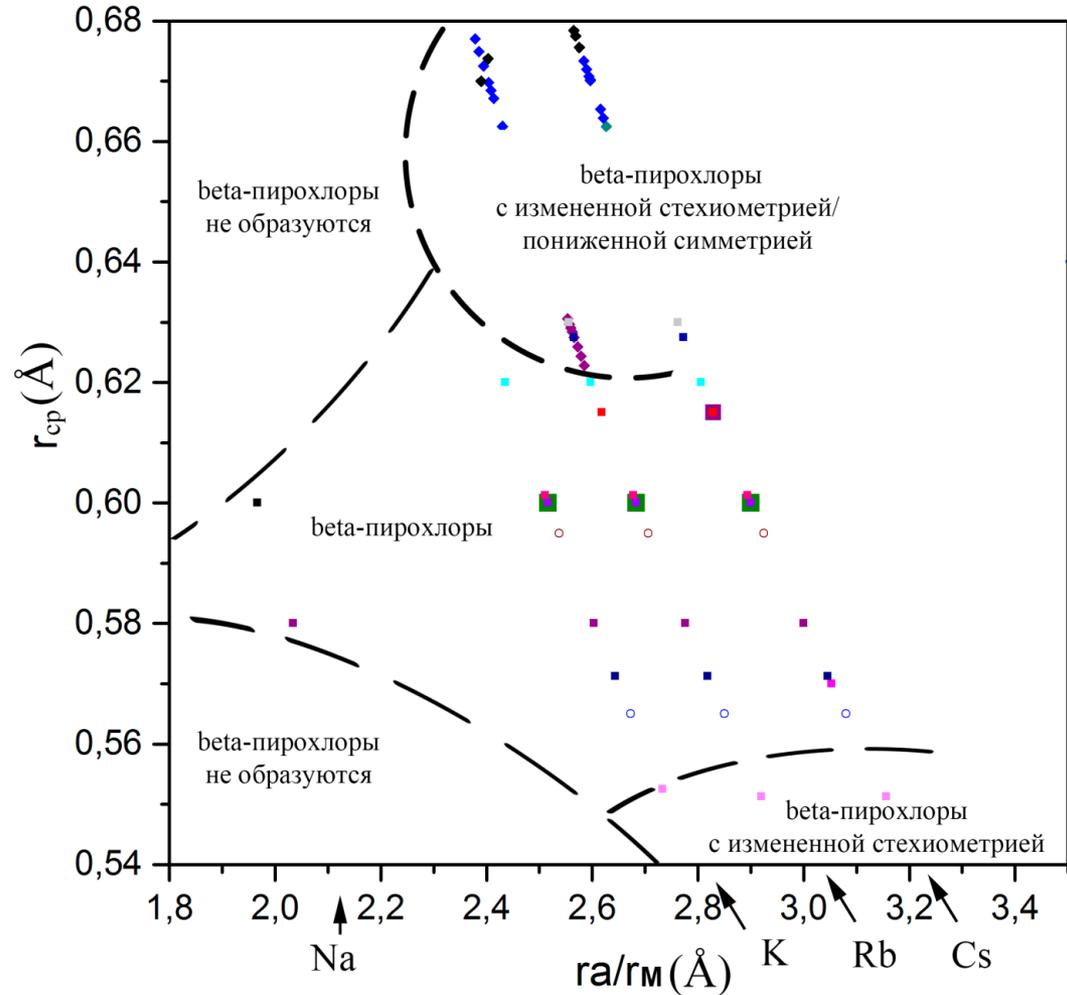
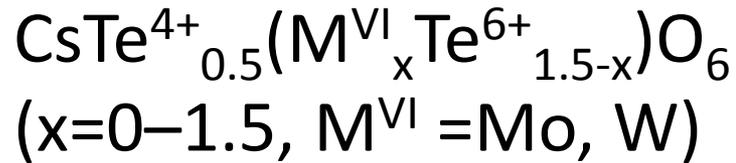
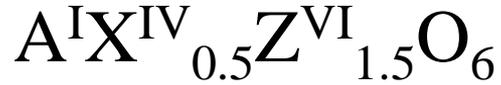
- $A^+M_x^{5+}M_{2-x}^{6+}O_6$ ($A^+ = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $M^{5+} = \text{Nb, Ta, Sb, V}$; $M^{6+} = \text{Mo, W, Te}$)
- $A^+M_{0.5}^{4+}M_{1.5}^{6+}O_6$ ($A^+ = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $M^{5+} = \text{Ti, Zr, Hf, Te}$; $M^{6+} = \text{Mo, W, Te}$)
- $A^+M_{0.33}^{3+}M_{1.67}^{6+}O_6$ ($A^+ = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $M^{5+} = \text{Cr, Al, Fe}$; $M^{6+} = \text{Mo, W, Te}$)

Слоистая модель структуры β -пирохлора



структурная группа

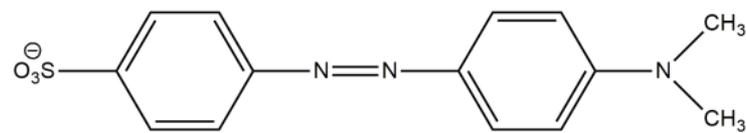
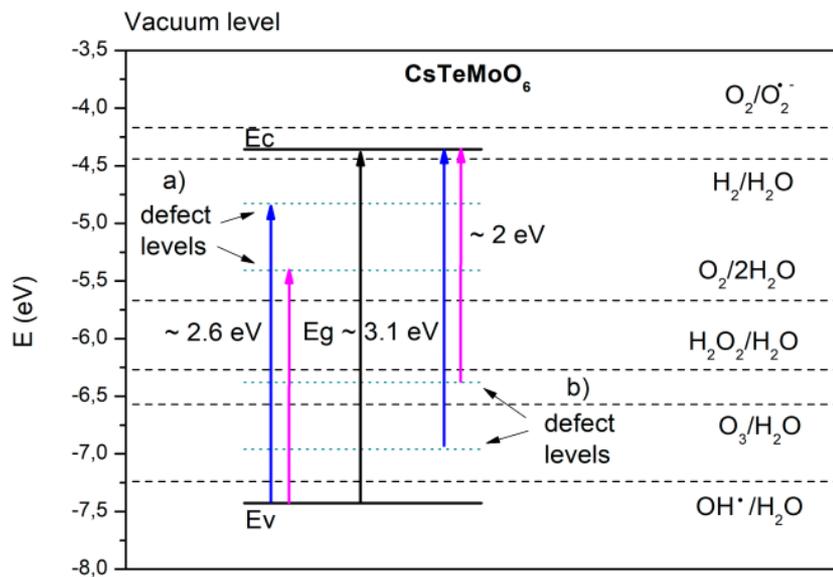
Слоистая модель структуры β -пирохлора



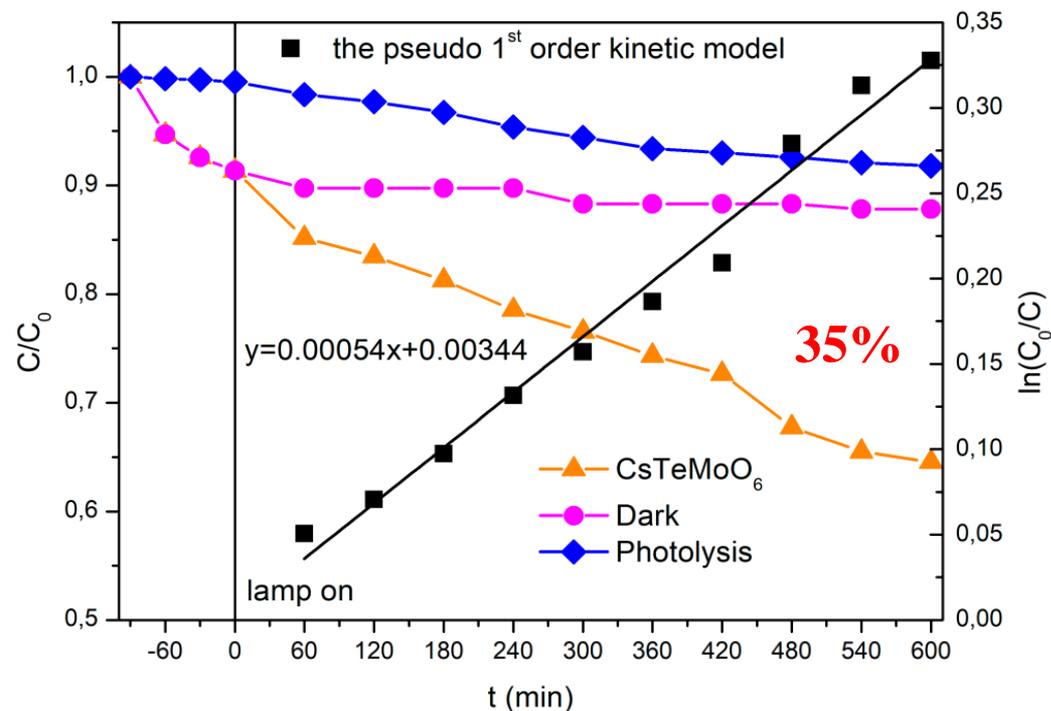
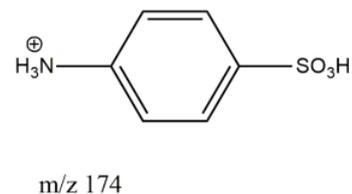
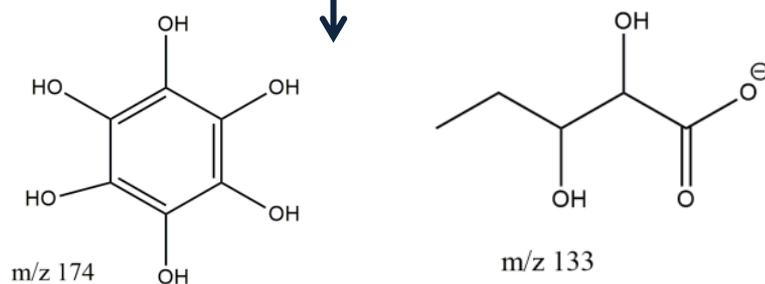
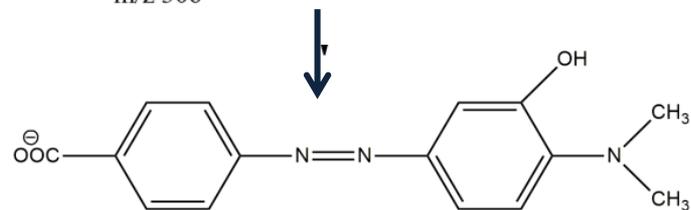
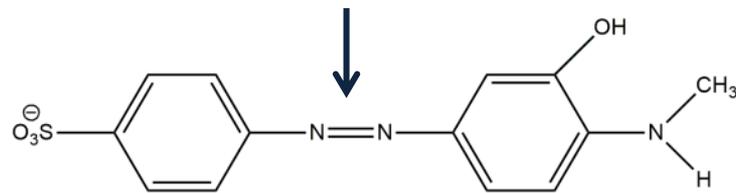
Фотокаталитические свойства некоторых пироксидов

Соединение	E, эВ	Диапазон излучения	Объект фотокаталитического разложения/преобразования
$\text{KCr}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$	1.25	Видимый	Метиленовый синий
$\text{KAl}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$	2.09	Видимый	Метиленовый синий
$\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$	1.95	Видимый	Метиленовый синий, H_2O
$\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$	1.45	Видимый	H_2O
$\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo}^{6+})\text{O}_6$	3.2 (2)	Видимый	Метиленовый синий
$\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5})\text{O}_6$	3.6 (2.5)	Видимый	Метиленовый синий
$\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$	3	УФ	Метиленовый синий
KTaWO_6	3.4	УФ	CO_2
KTaWO_6	3.6	УФ	H_2O
RbTaWO_6	3.8	УФ	H_2O
CsTaWO_6	3.8	УФ	H_2O
RbNbWO_6	3.6	УФ	H_2O
CsNbWO_6	3.6	УФ	H_2O
$\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$	4.75	УФ	Родамин Б
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2.94	Видимый/УФ	Родамин Б
$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	2.64	Видимый/УФ	Тетрациклин
KSbWO_6	3.17	УФ	Метиленовый синий

Фотокаталитическое окисление красителей на CsTeMoO₆

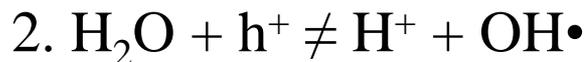
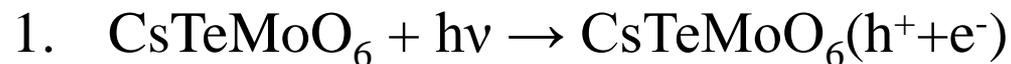


methyl orange

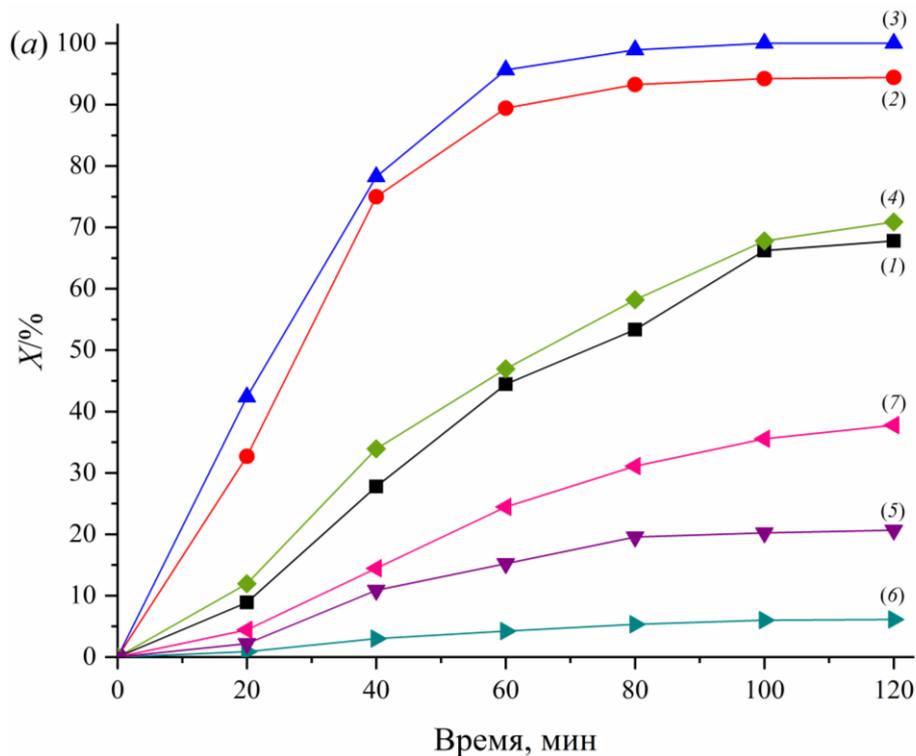
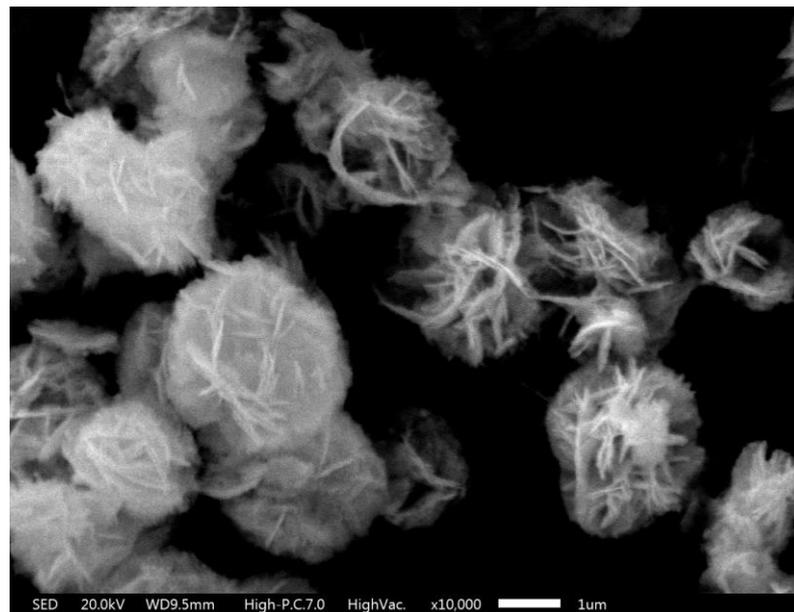
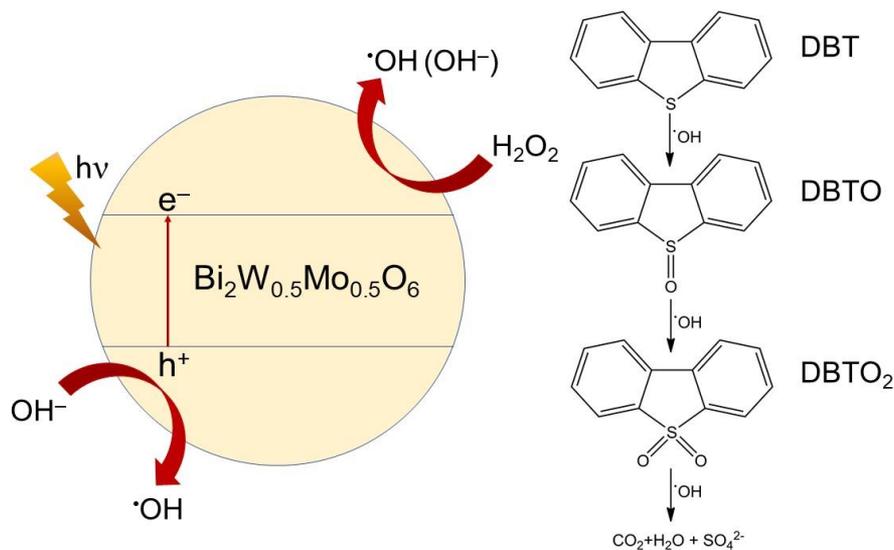


Механизм разложения МО на CsTeMoO₆

Система	Захватчик	Степень разложения МО / эффект
CsTeMoO ₆	-	6 %
CsTeMoO ₆ + EDTA	h ⁺	6.5 %
CsTeMoO ₆ + K ₂ Cr ₂ O ₇	e ⁻	0 %
CsTeMoO ₆ + Acrylamide	•O ₂ ⁻	0 %
TA + NaOH + CsTeMoO ₆ + hv	OH•	Пик фотолуминесценции отсутствует



Процесс обессеривания под видимым светом $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5-x}\text{O}_6$

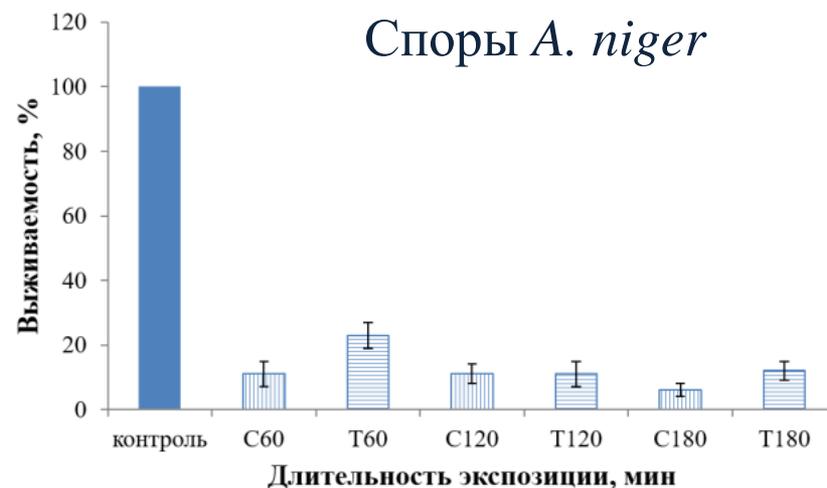
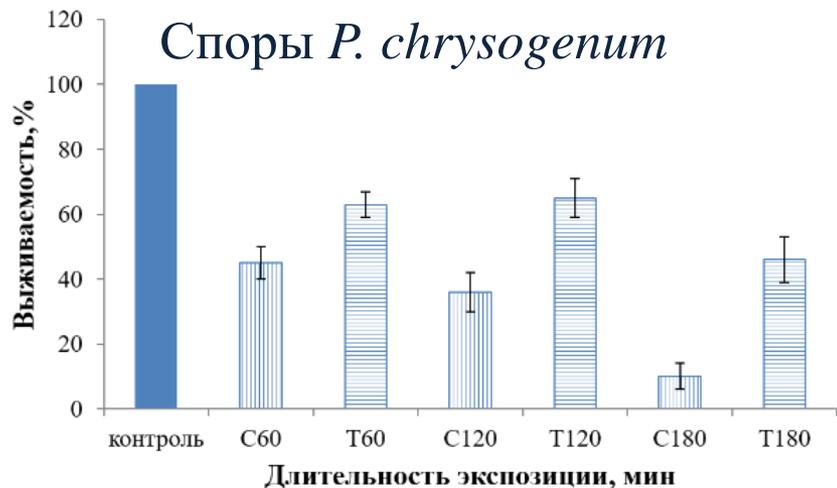


Активность перовскитов $\text{Bi}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ в ФОО:

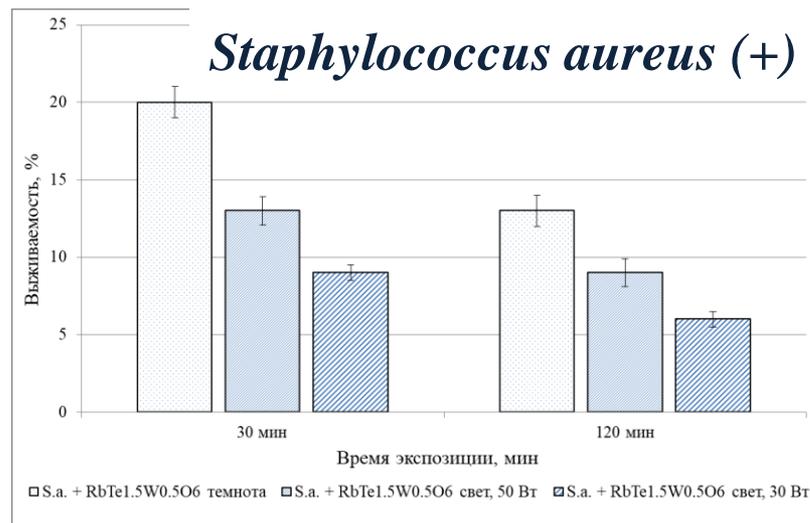
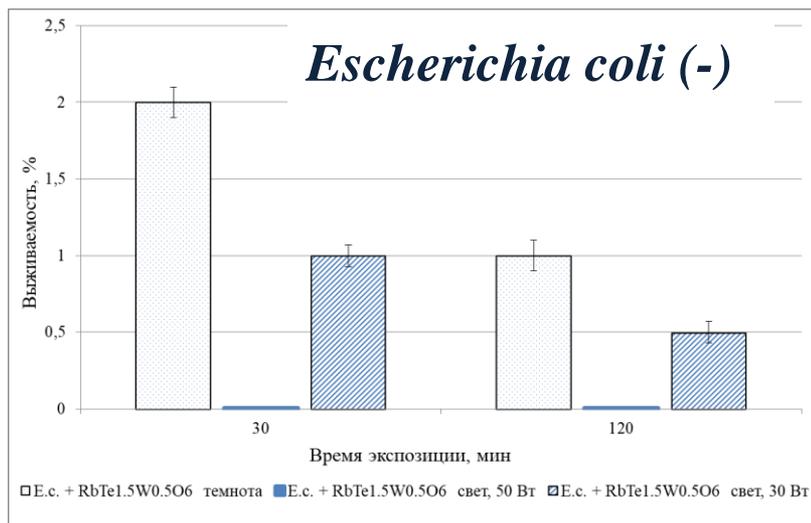
- (1) $x = 1$;
- (2) $x = 0.75$;
- (3) $x = 0.5$;
- (4) $x = 0.25$;
- (5) $x = 0$;
- (6) без фотокатализатора;
- (7) $x = 1$ без источника света

Применение фотокатализатора $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в микробиологии

1. Противогрибковая активность. Выживаемость спор грибов в темноте (Т) и при воздействии источника света 50 Вт (С) а)

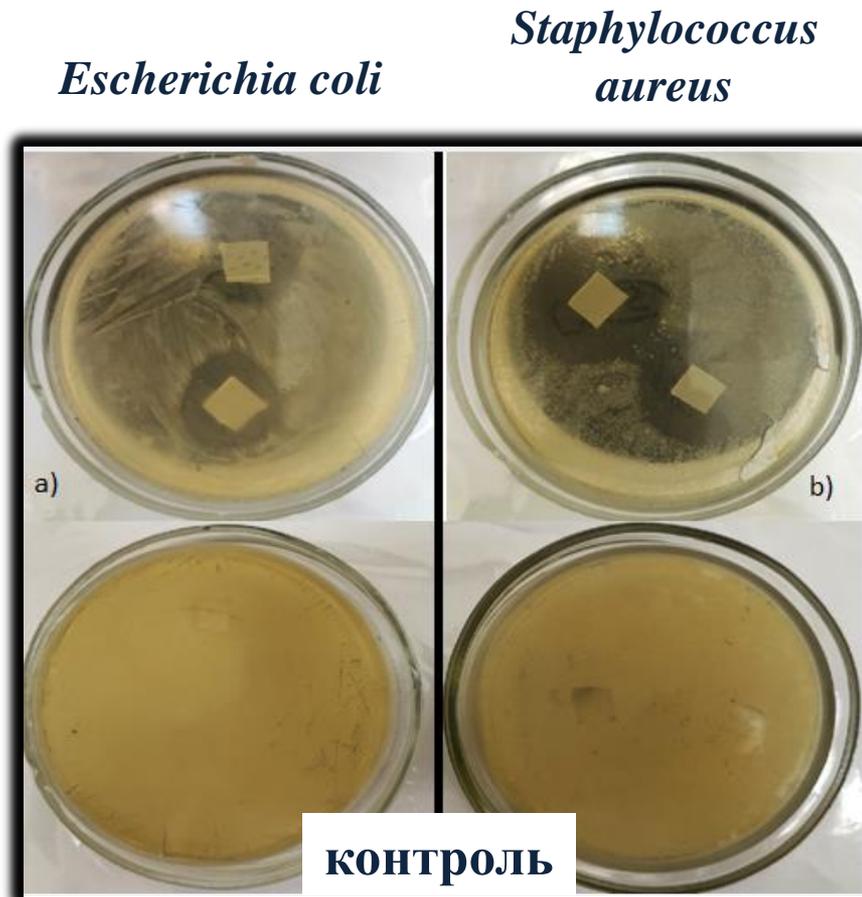
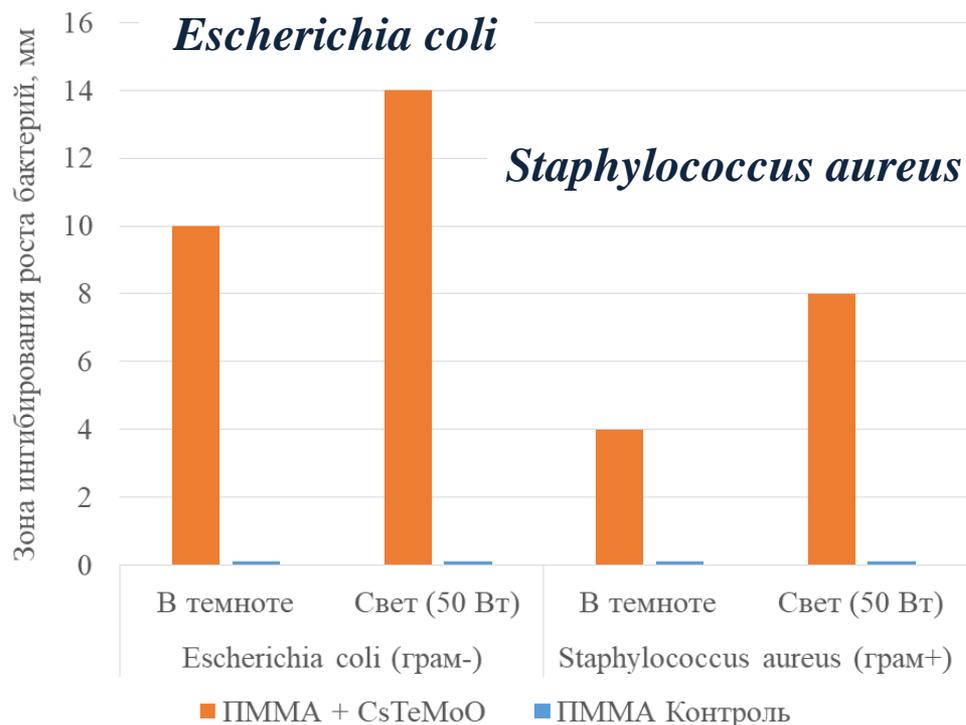


2. Антимикробная активность в условиях действия света (50 и 30 Вт) и темноты



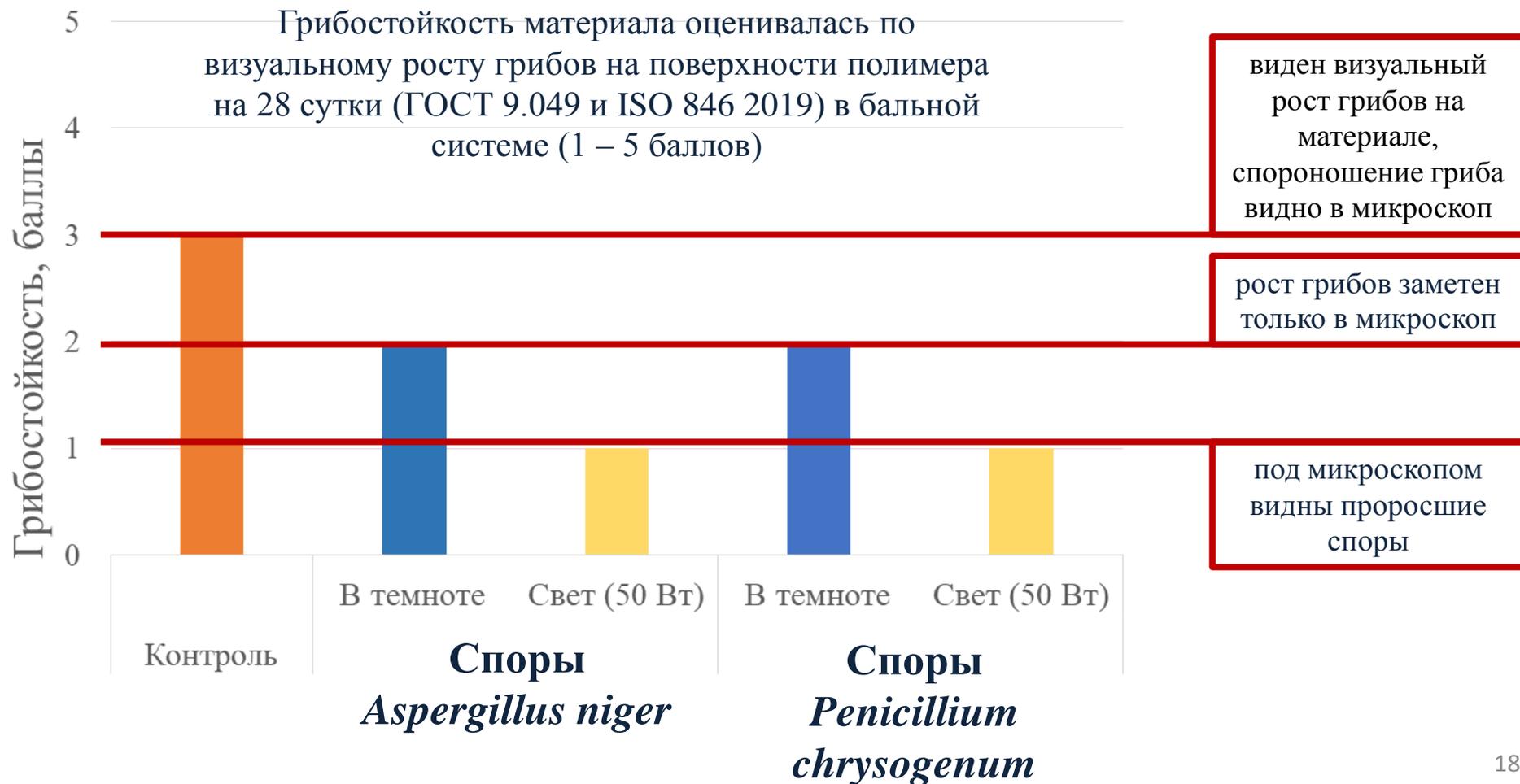
Фотокатализаторы в микробиологии

Антибактериальная активность у образца ПММА, модифицированного частицами CsTeMoO_6 в условиях действия света 50 Вт и темноты (длительность экспозиции 4 ч)



Фотокатализаторы в микробиологии

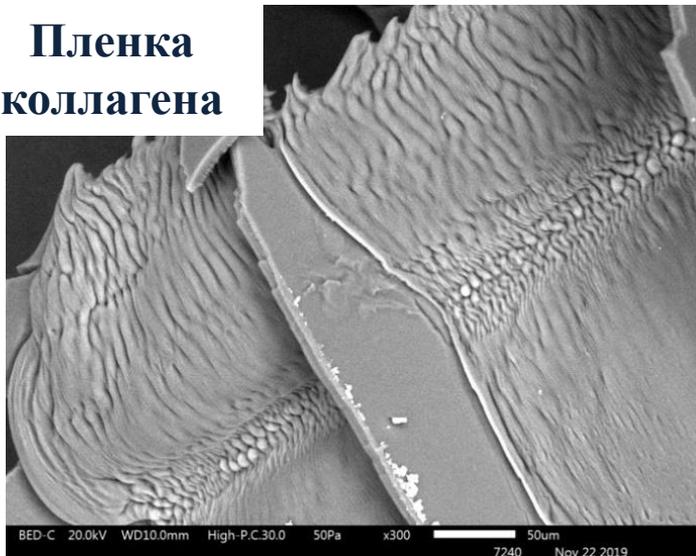
2b. Противогрибковая активность у образца ПММА, модифицированного частицами CsTeMoO_6 , в условиях действия света 50 Вт и темноты (длительность экспозиции 4 ч ежедневно в течение недели)



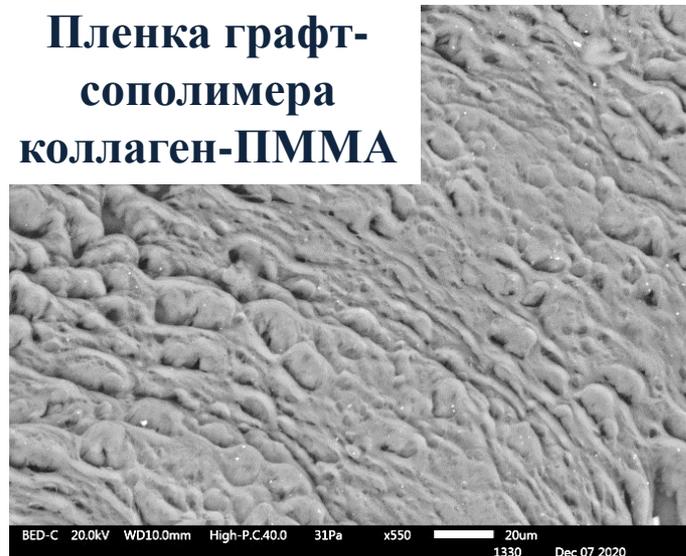
Фотокатализатор $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в органическом синтезе

3. Получение привитого сополимера полиметилметакрилата на рыбный коллаген

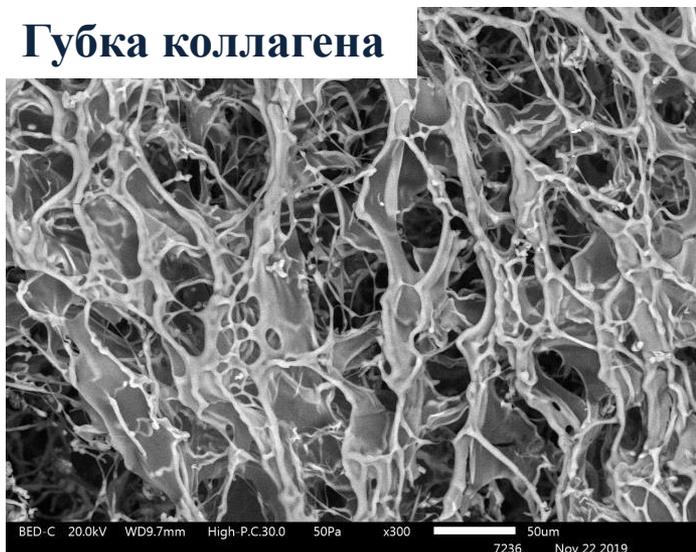
Пленка коллагена



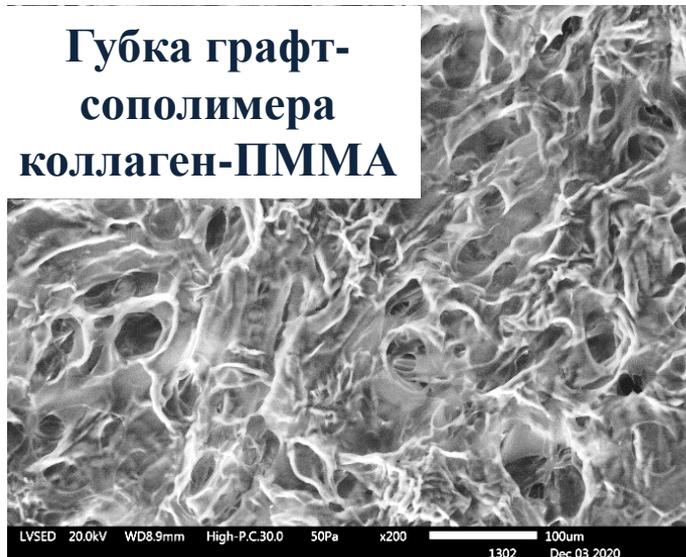
Пленка графт-сополимера коллаген-ПММА



Губка коллагена



Губка графт-сополимера коллаген-ПММА



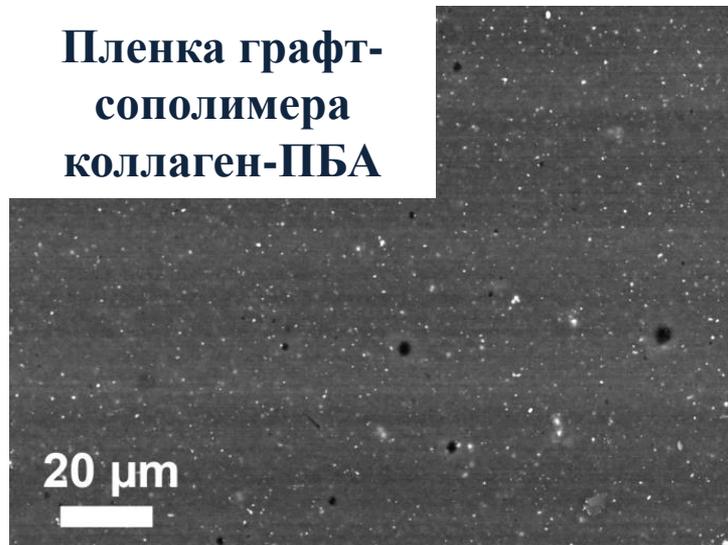
Фотокатализатор $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в органическом синтезе

4. Получение привитого сополимера полибутилакрилата на рыбный коллаген

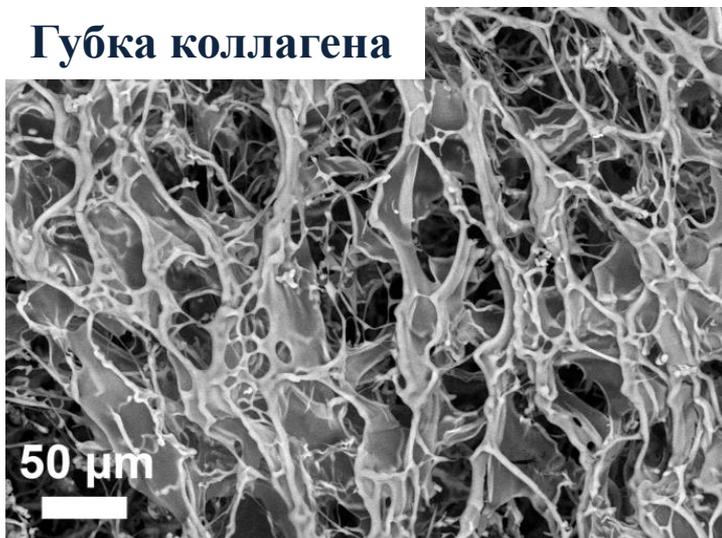
Пленка
коллагена



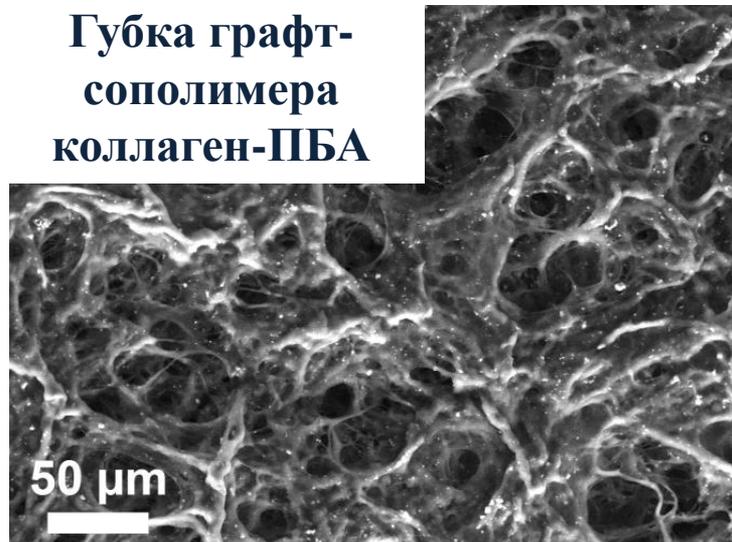
Пленка графт-
сополимера
коллаген-ПБА



Губка коллагена

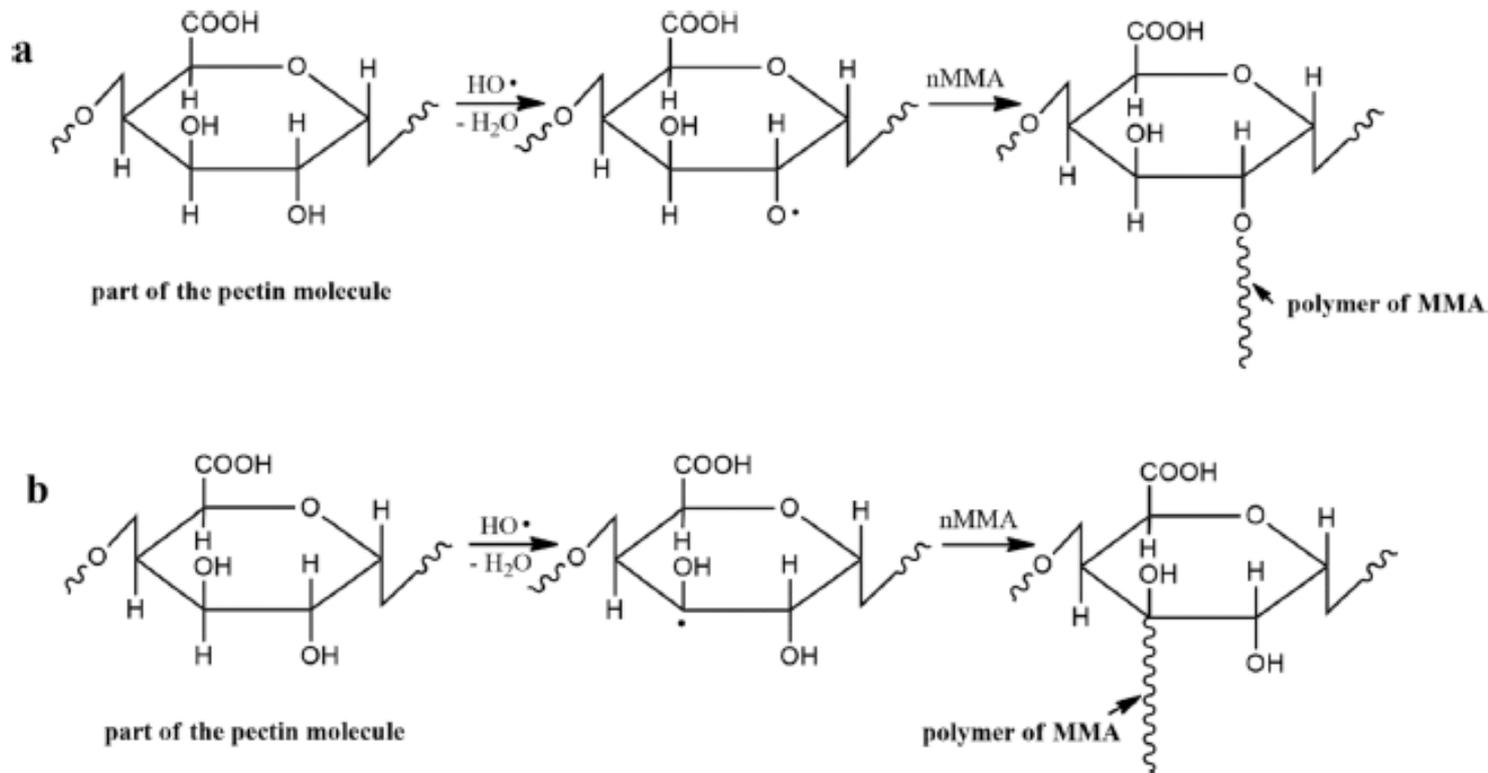


Губка графт-
сополимера
коллаген-ПБА



Фотокатализатор $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в органическом синтезе

2. Прививка MMA к пектину



Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials (2021) 31:3572–3583
<https://doi.org/10.1007/s10904-021-02054-6>



Features of Polymerization of Methyl Methacrylate using a Photocatalyst—the Complex Oxide $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$

Lyudmila Semenycheva¹ · Victoria Chasova¹ · Julia Matkivskaya¹ · Diana Fukina¹ · Andrey Koryagin¹ · Tatiana Belaya¹ · Alexandra Grigoreva¹ · Yuri Kursky² · Evgeny Suleimanov¹

Received: 21 January 2021 / Accepted: 7 June 2021 / Published online: 10 June 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

Наши публикации

Authors	Article Title	Source Title	Year	V.	Issue	Start Page	End Page	Article Number
Fukina, DG; Koryagin, AV; Koroleva, AV; Zhizhin, EV; Suleimanov, EV; Volkova, NS; Kirillova, NI	The role of surface and electronic structure features of the CsTeMoO6 beta-pyrochlore compound during the photooxidation dyes process	JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY	2022	308				122939
Kokorina, MN; Koryttseva, AK; Zaitseva, EV; Budruiev, AV; Karzanov, VV; Suleimanov, EV; Baranchikov, AE	One-Step Synthesis and Electrical Conductivity of CdSe-Based Nanocomposites	INORGANIC MATERIALS	2021	57	12	1221	1233	
Belousov, AS; Suleimanov, EV; Fukina, DG	Pyrochlore oxides as visible light-responsive photocatalysts	NEW JOURNAL OF CHEMISTRY	2021	45	48	22531	22558	
Krashenninnikova, OV; Syrov, EV; Knyazev, AV; Kyashkin, VM; Suleimanov, EV; Titaev, DN; Fukina, DG; Volkova, NS; Lomakin, MS	Synthesis and properties of layered perovskite-like compounds PbBi2Nb2O9 and PbBi3Ti2NbO12	SOLID STATE SCIENCES	2021	121				106730
Lelet, MI; Larina, VN; Silyakova, EO; Suleimanov, EV	Thermodynamic Properties from Adiabatic and Combustion Calorimetry of Two Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Benz[a]anthracene and Chrysene	JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA	2021	66	10	3667	3677	
Lelet, MI; Larina, VN; Petrov, AV; Silyakova, EO; Suleimanov, EV	Benzo[a]pyrene: Standard Thermodynamic Properties from Adiabatic and Combustion Calorimetry and Density Functional Theory	JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA	2021	66	10	3678	3685	
Salomatina, EV; Fukina, DG; Koryagin, AV; Titaev, DN; Suleimanov, EV; Smirnova, LA	Preparation and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with gold or silver nanoparticles	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING	2021	9	5			106078
Belousov, AS; Suleimanov, EV	Application of metal-organic frameworks as an alternative to metal oxide-based photocatalysts for the production of industrially important organic chemicals	GREEN CHEMISTRY	2021	23	17	6172	6204	
Syrov, EV; Krashenninnikova, OV; Knyazev, AV; Fukina, DG; Suleimanov, EV; Volkova, NS; Gorshkov, AP; Smirnov, SM	Synthesis, structure, and properties of new Dion-Jacobson compounds A'LnNaNb(3)O(10) (A' = Cs, Rb, H; Ln = Nd, Pr)	JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS	2021	156				110184
Fukina, DG; Koryagin, AV; Koroleva, AV; Zhizhin, EV; Suleimanov, EV; Kirillova, NI	Photocatalytic properties of beta-pyrochlore RbTe1.5W0.5O6 under visible-light irradiation	JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY	2021	300				122235
Markin, AV; Smirnova, NN; Fukina, DG; Suleimanov, EV	Thermodynamics of caesium niobium molybdenum oxide CsNbMoO6	JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS	2021	160				106492
Fukina, DG; Suleimanov, EV; Boryakov, AV; Zubkov, SY; Koryagin, AV; Volkova, NS; Gorshkov, AP	Structure analysis and electronic properties of ATe(4+)Te-0.5(6+)M-1.5-x(6+)O-x(6) (A=Rb, Cs, M6+=Mo, W) solid solutions with beta-pyrochlore structure	JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY	2021	293				121787
Fukina, DG; Suleimanov, EV; Boryakov, AV; Zubkov, SY; Usanov, DA; Borisov, EV; Lyakaev, DV; Fomina, LD	Solid Solutions Rb0.95NbxMo2-xO6.475-0.5x (x=1.31-1.625) with Orthorhombic beta-Pyrochlore Structure: Thermal Behavior and Electronic Structure of beta-Pyrochlores Compounds Based on [Nb(Ta)/Mo] Octahedral Framework	INORGANIC CHEMISTRY	2020	59	19	14118	14133	
Fukina, DG; Suleimanov, EV; Fukin, GK; Boryakov, AV; Zubkov, SY; Istomin, LA	Crystal structure features of the mixed-valence tellurium beta-pyrochlores: CsTe(1.625)W(0.375)O(6) and RbTe1.5W0.5O6	JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY	2020	286				121267
Fukina, DG; Suleimanov, EV; Nezhdanov, AV; Istomin, LA	The new tellurium compounds: Na1.5Te2Mo0.5O6.25 and K-6(Te94+Te6+)Mo6O42	JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY	2019	277		337	345	
Fukina, DG; Suleimanov, EV; Fukin, GK; Boryakov, AV; Protasova, SG; Ionov, AM; Guseinov, DV; Istomin, LA	Crystal structure and thermal behavior of pyrochlores CsTeMoO6 and RbTe1.25Mo0.75O6	JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY	2019	272		47	54	