

УДК 66.085:[546.05 + 546.783 + 549.514.62]

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АНАТАЗА, ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ ВОЛЬФРАМА

<sup>1</sup>Пячин С.А., <sup>1</sup>Карпович Н.Ф., <sup>1</sup>Зайцев А.В., <sup>1</sup>Бурков А.А.,  
<sup>2</sup>Каминский О.И., <sup>2</sup>Ермаков М.А.

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт материаловедения Хабаровского научного центра  
Дальневосточного отделения РАН», Хабаровск, e-mail: pyachin@mail.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Тихоокеанский государственный университет», Хабаровск, e-mail: kamin\_div@mail.ru

Методом гидротермального синтеза получены наноразмерные частицы диоксида титана, содержащие оксид вольфрама до 10 мол. %. Изучены морфология, структура, состав, оптические и фотокаталитические характеристики синтезированных порошков. Установлено, что кристаллическая структура полученных  $TiO_2-WO_3$  композиций соответствует тетрагональной решетки анатаза. При увеличении концентрации оксида вольфрама граница области оптического поглощения допированного анатаза смещается в красную сторону, а ширина запрещенной зоны уменьшается с 3,15 эВ до 3,05 эВ. Фотокаталитическая активность  $TiO_2-WO_3$  наночастиц при облучении водного раствора метилена синего УФ-видимым светом значительно выше, чем у частиц чистого диоксида титана, полученных аналогичным методом. Скорость фотокаталитического разложения метилена синего максимальна в присутствии  $TiO_2$ -катализатора с 7,5% добавкой  $WO_3$ .

**Ключевые слова:** оксид титана, допирование, гидротермальный синтез, спектроскопия диффузного отражения, ширина запрещенной зоны, фотокаталитическая активность

## HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ANATASE DOPED WITH TUNGSTEN OXIDE

<sup>1</sup>Pyachin S.A., <sup>1</sup>Karpovich N.F., <sup>1</sup>Zaytsev A.V., <sup>1</sup>Burkov A.A.,  
<sup>2</sup>Kaminskiy O.I., <sup>2</sup>Ermakov M.A.

<sup>1</sup>Institute of Materials, Khabarovsk Scientific Center, Far Eastern Branch,  
Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, e-mail: pyachin@mail.ru;

<sup>2</sup>Pacific National University, Khabarovsk, e-mail: kamin\_div@mail.ru

Nanosized particles of titanium dioxide containing tungsten oxide up to 10 mol. % was obtained by hydrothermal synthesis. The morphology, structure, composition, optical and photocatalytic characteristics of synthesized powders were studied. It is established that the crystalline structure of obtained  $TiO_2-WO_3$  compositions corresponds to the tetragonal anatase lattice. When the concentration of the tungsten oxide increases, the edge of the optical absorption region for doped anatase is shifted to the red side, and the band gap decreases from 3,15 eV to 3,05 eV. At the UV-visible irradiation of aqueous solution of methylene blue, photocatalytic activity of  $TiO_2-WO_3$  nanoparticles is significantly higher than that of particles of pure titanium dioxide obtained by the same method. The rate of photocatalytic methylene blue decomposition is higher in the presence of  $TiO_2$  catalyst with 7,5% additive of  $WO_3$ .

**Keywords:** titanium dioxide, doping, hydrothermal synthesis, spectroscopy diffuse reflectance, band gap, photocatalytic activity

Диоксид титана в фазовой модификации анатаза весьма перспективен как недорогого и химически стойкий полупроводниковый фотокатализатор с шириной запрещенной зоны около 3,2 эВ для окисления органических загрязнителей воды при облучении УФ-светом [1]. Создание комплексов на основе  $TiO_2$  с различными металлами позволяет улучшить его каталитические характеристики, а именно, сместить границы области поглощения в видимую область, увеличить частоту межзонных переходов электронов с последующим фотокаталитическим актом окисления или восстановления субстрата, а также уменьшить вероятность рекомбинации носителей зарядов [2, 3]. Среди таких материалов особого внимания заслуживает система  $TiO_2-WO_3$  с областью поглощения света, расширенной до видимого диапазона [4, 5]. В настоящее время получены

$TiO_2-xWO_3$  композиции в форме наночастиц [5–9], пленочных гетероструктур [10, 11], нанотрубок [12]. Исследования показали, что фотоактивность катализаторов  $TiO_2-xWO_3$  значительно выше, чем у чистого диоксида титана. Тем не менее, она зависит от концентрации допирующего элемента. Когда содержание оксида вольфрама в наночастицах допированного анатаза, полученных золь-гель методом, не превышает 3%, они наиболее каталитически активны при УФ-фотооблучении раствора метилена синего [5]. Аналогично высокую реакционную способность показывают композиции  $TiO_2-5\%WO_3$  при разложении азокрасителя Acid Red [13] и трихлорэтилена в воздухе, содержащем водяной пар [9]. При более высоких концентрациях оксида вольфрама в каталитических частицах, скорость фоторазложения органических соединений

снижается. С другой стороны, существуют сведения о том, что концентрация органического красителя родамина В в водном растворе снижается наиболее быстро при УФ-облучении в присутствии  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  наночастиц, в которых молярное соотношение между оксидами равно 1:1 [8]. Таким образом, вопрос о влиянии концентрации  $\text{WO}_3$ -добавки на каталитические характеристики анатаза требует дополнительного изучения.

Одним из способов получения  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  наноразмерных частиц является гидротермальный синтез [8, 9]. Наночастицы, формируемые данным методом, обладают диаметром 10–30 нм, что обеспечивает высокие показатели удельной поверхности и способствует проявлению большой каталитической активности. Цель настоящей работы состояла в синтезе наноразмерных частиц диоксида титана со структурой анатаза, допированного оксидом вольфрама, а также исследовании их оптических и фотокаталитических характеристик в зависимости от концентрации  $\text{WO}_3$ .

### Материалы и методы исследования

В качестве исходных реактивов для гидротермального синтеза наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  были использованы тетраизопротилаат титана  $\text{Ti}[\text{O}(\text{SCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$  (ТИОС) и паравольфрамат аммония  $(\text{NH}_4)_4\text{W}_3\text{O}_{17} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , который растворяли в этаноле и добавляли к ТИОС при постоянном перемешивании в количестве, соответствующем 2,5; 5; 7,5 и 10 мол. % содержанию оксида вольфрама  $\text{WO}_3$ . Полученный раствор заливали в автоклав с тефлоновым вкладышем, который затем помещали в печь и выдерживали 24 ч при температуре 150 °С. После этого составы высушивали в течение 12 ч при 80 °С, а затем отжигали для удаления остатков органического прекурсора при динамическом нагреве до 450 °С в течение 72 ч и дополнительной изотермической выдержке в течение суток.

Размер и форма частиц исследованы с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi SU-70 с приставкой энергодисперсионного элементного анализа UltraDry (центр коллективного пользования «Прикладное материаловедение» Тихоокеанского государственного университета). Фазовый состав определен методом рентгенодифракционного анализа с помощью дифрактометра ДРОН-7 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Шаг дискретизации угла  $2\theta$  при съемке дифрактограмм был равен 0,05°, что обеспечивало ошибку определения межплоскостных расстояний < 0,2% (при угле  $2\theta = 25^\circ$ ) и 0,08% ( $2\theta = 50^\circ$ ). Удельная поверхность синтезированных порошков оценена на анализаторе Sorbi 4.1 методом ВЕТ с погрешностью менее 4%. Спектральный комплекс на базе монохроматора МДР-41 с приставкой диффузного отражения по схеме «падающий луч 0° – отраженный луч 45°» использован для измерения оптических характеристик образцов. Дифракционная решетка – 3000 штр/мм, шаг регистрации спектра – 0,05 нм, источник излучения – дейтериевая лампа. Коэффициент отражения  $R$  был рассчитан как отношение интенсивностей отраженного света исследуемого образца и оксида магния, который исполь-

зовали в качестве непоглощающего стандарта. На основе зависимостей  $R(\lambda)$  была вычислена функция Кубелки – Мунка, которая прямо пропорциональна коэффициенту поглощения  $\alpha$  [14]

$$F(\lambda) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \text{const} \cdot \alpha. \quad (1)$$

Поскольку поглощение УФ-излучения у анатаза обусловлено главным образом непрямыми переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, ширину запрещенной зоны  $E_g$  оценивали согласно известному соотношению [15]

$$(\alpha E)^{1/2} = \text{const}(E - E_g). \quad (2)$$

Значение  $E_g$  соответствует точке пересечения экстраполированного линейного участка графика зависимости  $(\alpha E)^{1/2}$  с осью абсцисс  $E$ .

Фотокаталитическая активность синтезированных порошков была определена по скорости разложения водного раствора метиленового синего (МС) под действием полихроматического света, источником которого служила металл-галогеновая лампа SYLVANIA HSI-TD 150 W Aqua Arc UVS со спектральным максимумом  $\approx 500$  нм. Лампа была расположена на расстоянии 30 см от поверхности раствора, что обеспечивало плотность мощности светового потока около 10 мВт/см<sup>2</sup>. Объем исходного раствора составлял 350 мл при концентрации МС 1,2 мг/л. Масса порошков фотокатализаторов была равна 25 мг. В процессе облучения раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки IKA RO10. Температура реагентов поддерживалась на уровне  $25 \pm 0,2$  °С с помощью водоохлаждающего термостата Julabo F25-ED. Через каждую минуту фотокаталитической реакции определяли оптическую плотность раствора МС по интенсивности прошедшего через него излучения полупроводникового лазера ( $\lambda = 650$  нм,  $P = 5$  мВт). Значение концентрации МС вычисляли с использованием калибровочного уравнения, полученного предварительно по результатам измерений оптической плотности раствора в интервале концентраций МС от 0,15 до 1,5 мг/л.

### Результаты исследования и их обсуждение

СЭМ-исследования синтезированных порошков показали, что частицы имеют форму, близкую к сферической (рис. 1). Диаметр наночастиц лежит в диапазоне 10–30 нм. По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 2) во всех синтезированных композициях оксид титана находится в фазе анатаза с тетрагональной решеткой. Параметры кристаллической решетки указаны в табл. 1. Можно заметить, что наблюдается тенденция в уменьшении значений межплоскостных расстояний  $a$  и  $c$  при росте концентрации  $\text{WO}_3$  в частицах, а также объема элементарной ячейки анатаза по сравнению с недопированным диоксидом титана и аналогичным образцом #21-1272 базы рентгеновских дифракционных данных PDF-2. Аналогичные изменения наблюдались у  $\text{TiO}_2\text{-xWO}_3$  наночастиц, полученных золь-

гель методом в работе [6]. Следует также отметить, что пики дифракционных спектров размыты и имеют относительно малую интенсивность, что говорит о разупорядоченности кристаллической структуры анатаза. С увеличением концентрации допирующего вещества полуширина дифракционных пиков возрастает (табл. 1). Результаты расчета эффективного размера кристаллического блока по известной формуле Шеррера

с учетом полуширины линии (101) анатаза показаны в табл. 2. Там же приведены значения удельной поверхности частиц, измеренной по методу БЕТ. Эффективный размер кристаллитов равен 17 нм для недопированного диоксида титана и уменьшается до 11 нм для  $\text{TiO}_2\text{-}7,5\%\text{WO}_3$  частиц. Тем не менее наиболее развитой поверхностью обладают  $\text{TiO}_2\text{-}2,5\%\text{WO}_3$  частицы, которые образуют меньшее количество агломератов.

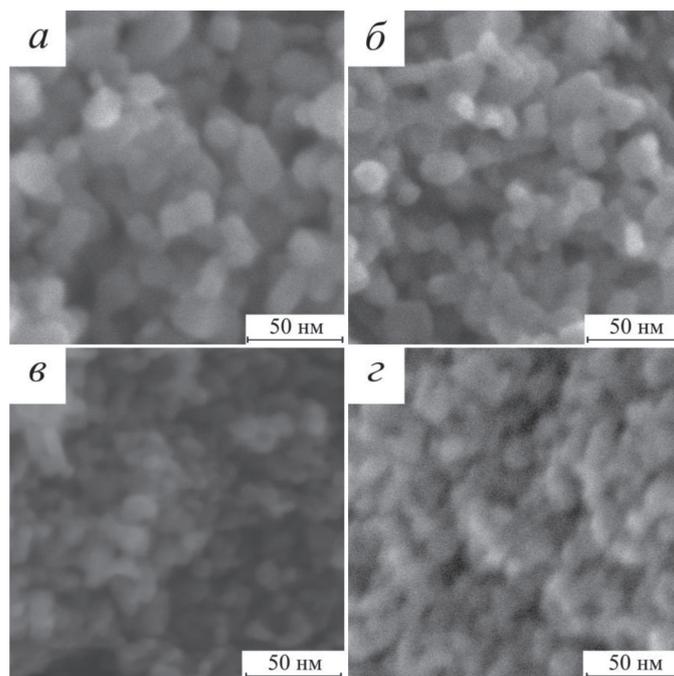


Рис. 1. СЭМ-изображения наночастиц анатаза, допированного вольфрамом: а –  $\text{TiO}_2\text{-}2,5\%\text{WO}_3$ ; б –  $\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{WO}_3$ ; в –  $\text{TiO}_2\text{-}7,5\%\text{WO}_3$ ; г –  $\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{WO}_3$

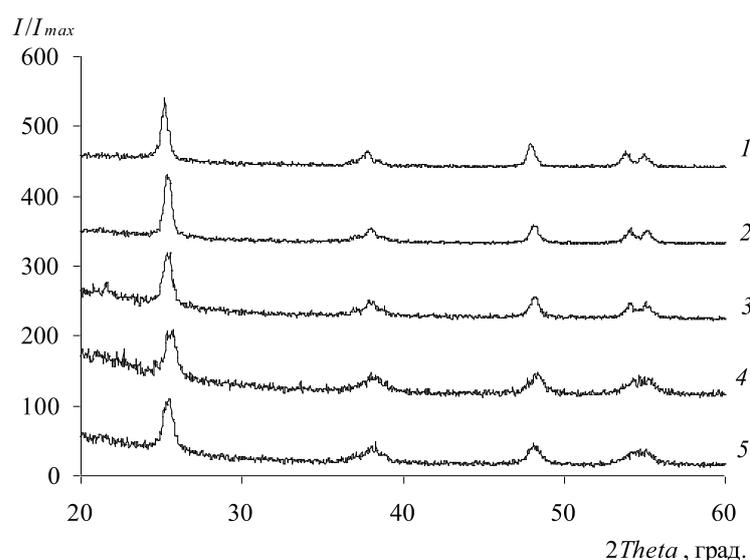


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков: 1 – анатаз; 2 –  $\text{TiO}_2\text{-}2,5\%\text{WO}_3$ ; 3 –  $\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{WO}_3$ ; 4 –  $\text{TiO}_2\text{-}7,5\%\text{WO}_3$ ; 5 –  $\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{WO}_3$

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки (сингония – I41/amd)

Образец	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Полуширина линии (101)*, град.
TiO <sub>2</sub> (анагаз, # 21-1272, PDF-2)	3,785	9,514	136,26	–
TiO <sub>2</sub> (анагаз)	3,789 ± 0,005	9,509 ± 0,019	136,53 ± 0,34	0,484
TiO <sub>2</sub> -2,5%WO <sub>3</sub>	3,783 ± 0,002	9,486 ± 0,008	135,81 ± 0,14	0,536
TiO <sub>2</sub> -5%WO <sub>3</sub>	3,784 ± 0,003	9,485 ± 0,001	135,81 ± 0,22	0,638
TiO <sub>2</sub> -7,5%WO <sub>3</sub>	3,772 ± 0,004	9,444 ± 0,014	134,34 ± 0,26	0,733
TiO <sub>2</sub> -10%WO <sub>3</sub>	3,779 ± 0,004	9,460 ± 0,014	135,10 ± 0,25	0,668

Примечание.  $2\theta = 25,28^\circ$ .

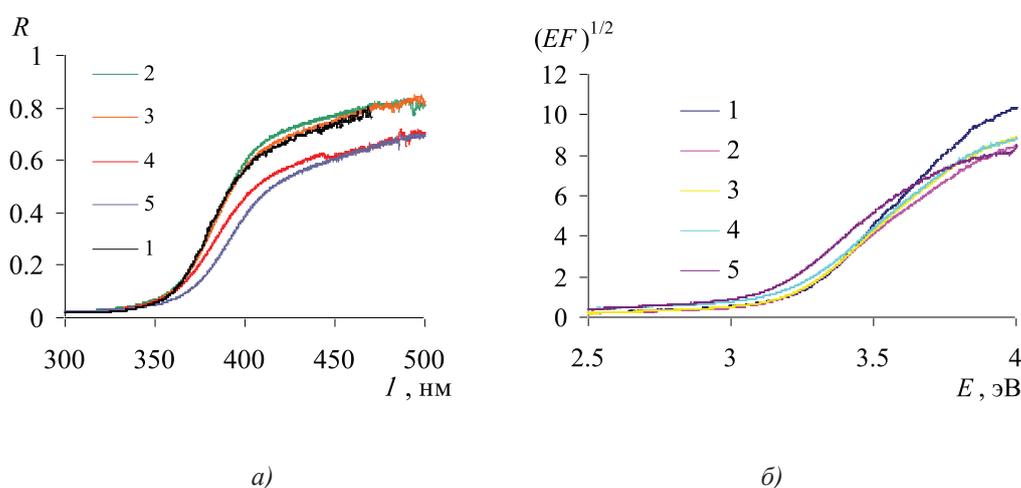


Рис. 3. Спектры диффузного отражения (а) и зависимость  $(EF)^{1/2}$  от энергии фотона (б) для наночастиц анатаза без (1) и с добавками: 2 – 2,5%WO<sub>3</sub>; 3 – 5%WO<sub>3</sub>; 4 – 7,5%WO<sub>3</sub>; 5 – 10%WO<sub>3</sub>

Оптические спектры диффузного отражения полученных порошков показаны на рис. 3, а. Видно, что граница области поглощения допированного анатаза лежит в диапазоне 350–400 нм. Используя данные об отражательной способности порошков TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> и функцию Кубелки – Мунка, были построены графики функции  $(EF)^{1/2}$  от энергии  $E$  (рис. 3, б), а затем по пересечению линейных участков этих зависимостей с осью абсцисс определены значения  $E_g$ , которые представлены в табл. 2. Оценки показали, что для наночастиц анатаза ширина запрещенной зоны совпадает с известными литературными данными [1]. При увеличении концентрации легирующего соединения WO<sub>3</sub> с 2,5 мол. % до 10 мол. % ширина запрещенной зоны уменьшается с 3,15 эВ до 3,05 эВ.

Для оценки фотокаталитической активности TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> порошков были из-

учены кинетические зависимости разложения МС в присутствии катализаторов в темноте и при облучении УФ-видимым светом (рис. 4). Было установлено, что в темноте при комнатной температуре наибольшее снижение концентрации метилена синего до 70 % происходит в присутствии частиц анатаза с 7,5 % и 10 % добавками WO<sub>3</sub>, что, по-видимому, вызвано адсорбцией молекул МС на поверхности наночастиц катализатора. Во время облучения УФ-видимым светом скорость каталитического разложения МС при наличии TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> наночастиц значительно увеличивается. Уменьшение концентрации МС в процессе облучения можно описать с помощью уравнения

$$C(t) = C_0 \exp(-kt), \quad (3)$$

где  $k$  – константа скорости разложения,  $C_0$  и  $C$  – начальная и регистрируемая в мо-

мент времени  $t$  концентрация метиленового синего соответственно. Константы скорости  $k$  были определены посредством нахождения параметров уравнений линейной регрессии для зависимостей  $\ln(C/C_0) = f(t)$ . Полученные значения  $k$  для допированных фотокатализаторов примерно одинаковые и выше более чем в 8 раз по сравнению с частицами анатаза (табл. 2). Максимальная скорость фоторазложения водного раствора МС наблюдается при наличии катализатора  $\text{TiO}_2\text{-}7,5\%\text{WO}_3$ . Концентрация МС в облучаемом растворе уменьшается практически до нуля примерно за полчаса, что свидетельствует об

эффективности синтезированных фотокаталитических частиц.

### Заключение

Гидротермальным синтезом получены наночастицы анатаза, содержащие в качестве добавки оксид вольфрама до 10 мол. %. Показано, что за счет допирования можно уменьшить ширину запрещенной зоны диоксида титана и, как следствие, повысить его фотокаталитическую активность. Наибольшую реакционную способность при разложении водного раствора метиленового синего в процессе облучения УФ-видимым светом проявляют  $\text{TiO}_2\text{-}7,5\%\text{WO}_3$  нанокатализаторы.

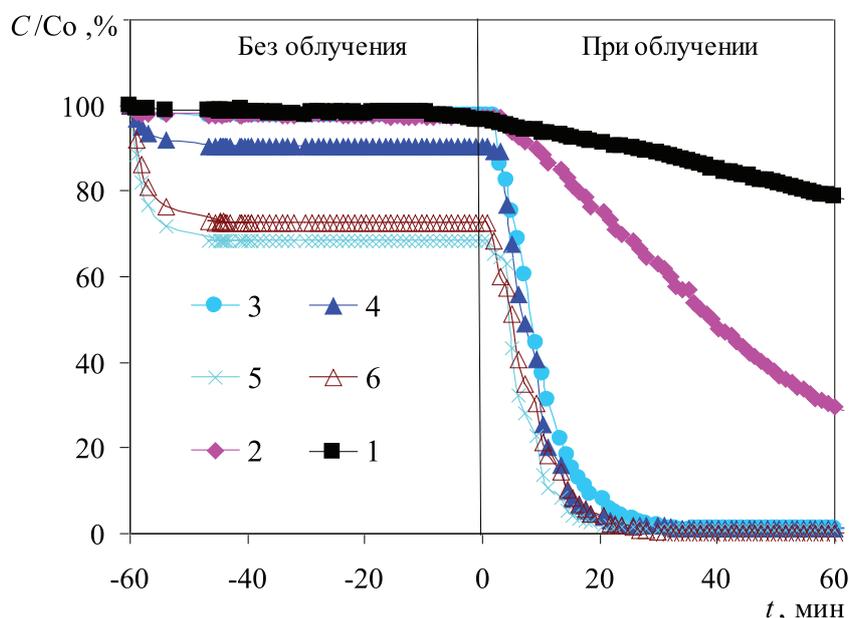


Рис. 4. Кинетика разложения метилена синего при облучении УФ-видимым светом без (1) и в присутствии фотокатализаторов: 2 –  $\text{TiO}_2$ ; 3 –  $\text{TiO}_2\text{-}2,5\%\text{WO}_3$ ; 4 –  $\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{WO}_3$ ; 5 –  $\text{TiO}_2\text{-}7,5\%\text{WO}_3$ ; 6 –  $\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{WO}_3$

Таблица 2

Эффективный диаметр кристаллита, удельная поверхность, ширина запрещенной зоны синтезированных порошков, степень снижения концентрации МС без облучения, скорость разложения МС при облучении

Образец	$d$ , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$E_g$ , эВ	$(C_0 - C)/C_0$ , % без облучения	$k$ , мин <sup>-1</sup> при облучении
$\text{TiO}_2$ (анатаз)	17	$80 \pm 0,1$	3,20	2,9	0,02
$\text{TiO}_2\text{-}2,5\%\text{WO}_3$	15	$129,0 \pm 0,1$	3,15	2,7	0,17
$\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{WO}_3$	13	$103,0 \pm 0,8$	3,15	9,7	0,18
$\text{TiO}_2\text{-}7,5\%\text{WO}_3$	11	$92,2 \pm 1,5$	3,13	31,7	0,23
$\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{WO}_3$	12	$97,6 \pm 2,4$	3,05	27,3	0,18

*Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток» (№ гранта 15-1-4-0040).*

#### Список литературы

1. Lee S.-Y., Park S.-J. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – V. 19. – P. 1761–1769.
2. Zaleska A. Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review // *Recent Patents on Engineering*. – 2008. – V. 2. – Iss. 3. – P. 157–164.
3. Tobaldi D.M., Škapin A.S., Pullar R.C., Seabra M.P., Labrincha J.A. Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: Phase composition, optical properties, and photocatalytic activity // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – Iss. 3. – P. 2619–2629.
4. Chai S. Y., Kim Y. J., Lee W. I. Photocatalytic WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles working under visible light // *Journal of Electroceramic*. – 2006. – V. 17. – № 2–4. – P. 909–912.
5. Li X.Z., Li F.B., Yang C.L., Ge W.K. Photocatalytic activity of WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2001. – V. 141. – P. 209–217.
6. Yang H., Shi R., Zhang K., Hu Y., Tang A., Li X. Synthesis of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites via sol-gel method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 398. – Iss. 1–2. – P. 200–202.
7. H. Yang, D. Zhang, L. Wang, Synthesis and characterization of tungsten oxide-doped titania nanocrystallites // *Materials Letters*. – 2002. – V. 57. – Iss. 3. – P. 674–678.
8. Ke D., Liu H., Peng T., Liu X., Dai K. Preparation and photocatalytic activity of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite particles // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – № 3. – P. 447–450.
9. Puddu V., Mokaya R., Puma G. Novel one step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic activity // *Chemical Communications*. – 2007. – P. 4749–4751.
10. Шаповалов В.И., Лапшин А.Е., Комлев А.Е., Арсентьев М.Ю., Комлев А.А. Кристаллизация и термохромизм в отожженных гетероструктурах, содержащих пленки оксидов титана и вольфрама // *Журнал технической физики*. – 2013. – Т. 83. – Вып. 9. – С. 73–82.
11. Pan J.H., Lee W.I. Preparation of Highly Ordered Cubic Mesoporous WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Films and Their Photocatalytic Properties // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 847–853.
12. Paramasivam I., Nah Y.-C., Das C., Shrestha N.K., Schmuki P. WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Strongly Enhanced Photocatalytic Activity // *Chemistry – A European Journal*. – 2010. – V. 16. – Iss. 30. – P. 8993–8997.
13. Tryba B., Piszcz M., Morawski A.W. Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Composites // *International Journal of Photoenergy*. – 2009. – P. ID 297319.
14. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // *УФН*. – 1965. – Т. 85. – Вып. 2. – С. 365–380.
15. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, – 1977. – 368 с.