

УДК 549.67:543.5

© Кобаса І.М.¹, Цимбалюк В.В.², Панімарчук О.І.³, 2014

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини

³Буковинський державний медичний університет, Чернівці

ЗВ'ЯЗОК МІЖ ФОТОКАТАЛІТИЧНИМИ, КАТАЛІТИЧНИМИ, МАГНІТНИМИ І ЕЛЕКТРИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ СИСТЕМИ TiO_2-WO_3

Синтезовано продукти допування діоксиду титану іонами вольфраму(VI). Вивчено особливості їх фазового складу і знайдено, що продукти, які містять 0,01–5,0 % мас. WO_3 мають структуру анатазу, а продукт з 10 % мас. допанта – структуру рутилу. Установлено, що залежності фотокаталітичної і каталітичної активності, електропровідності і магнітної сприйнятливості від вмісту допанта описуються однотипними кривими з максимумами для зразка з концентрацією WO_3 0,01 % мас. Показано, що зміни фотокаталітичної та каталітичної активності знаходяться в лінійних залежностях від електропровідності і магнітної сприйнятливості. Приведено трактування вказаним залежностям.

Ключові слова: діоксид титану, вольфрам(VI) оксид, фотокаталітична, каталітична активність, електропровідність, магнітна сприйнятливість

Вступ

Серед різноманітних аспектів фотокаталізу важливе місце займають питання взаємозв'язку між фотокаталітичною активністю й іншими властивостями напівпровідникових матеріалів. З'ясування їх важливе для розуміння природи і особливостей фотокаталітичної дії напівпровідників, а також для практичних цілей, зокрема використання відповідних даних під час створення високоефективних фотокаталізаторів з прогнозованим набором фізичних і фізико-хімічних властивостей. Разом з тим, аналіз літератури показує, що ці питання висвітлені недостатньо. Основна увага приділялася зівставленню фотокаталітичних властивостей напівпровідників з їх оптичними і основними електрофізичними параметрами – шириною забороненої зони й енергетичним положенням зони провідності й валентної зони [1], а також зі зміною цих характеристик, які відбуваються при зменшенні розміру напівпровідникових частинок, тобто з квантово розмірними ефектами [2, 3]. Зв'язок фотокаталітичної активності з іншими властивостями, зокрема каталітичною активністю, електропровідністю, магнітною сприйнятливостю в ряді напівпровідникових матеріалів близьких за природою, практично не досліджувався.

У даній роботі проведено дослідження, які включали синтез напівпровідникових фотокаталізаторів, які відрізняються вмістом допанта, визначення їх фізичних і фізико-хімічних характеристик, в тому числі фото-

каталітичної і каталітичної активностей, установлення залежностей цих величин від їх кількісного складу.

Методика експерименту

Досліджувалися препарати діоксиду титану з добавками іонів вольфраму(VI). Синтез зразків TiO_2 включав стадії гідролізу солі титану(IV), допування одержаного гідроксиду іонами вольфраму(VI) і перетворення його в оксид. До розчину $TiCl_4$ при перемішуванні повільно додавали 10 % розчин амоніаку. Осад, що утворився в результаті реакції гідролізу, відмивали методом декантації від амоній хлориду. Після цього до осаду додавали розчинену в мінімальній кількості NH_4OH вольфрамову кислоту. Суміш, що утворилася, перемішували, відмивали дистильованою водою, висушували спочатку при 313 К, а потім, для видалення вологи й амоніаку, при 473 К і, на завершення, прожарювали протягом 6 год при 1073 К [4]. Досліджували також зразки TiO_2-WO_3 , одержані високотемпературним полум'яним гідролізом при 1173–1373 К [5].

Кількісний склад одержаних матеріалів контролювали елементним аналізом з використанням атомно-абсорбційного спектрофотометра С115-М1. Питому поверхню визначали методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією аргону. Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3,0 з використанням CuK_{α} випромінювання. Спектри дифузного відбивання були одержані на

спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda Bio-40 (з інтегруючою сферою) і за допомогою методу Куболки-Мунка [6] трансформовані у спектри поглинання, шляхом розрахунку величин $(1-R^2)/2R$, пропорційних оптичній густині, в яких R – виражене в %, дифузне відбивання при даній довжині хвилі. Магнітну сприйнятливості визначали методом Фарадея, а фотокаталітичну і каталітичну активності – згідно з методиками [7-11]. Електропровідність вимірювали на постійному струмі.

Результати та їх обговорення

Аналіз штрих-діаграм рентгенівських спектрів (рис. 1) показує, що фазовий склад і структура системи $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ відрізняються залежно від співвідношення вихідних компонентів і методу синтезу.

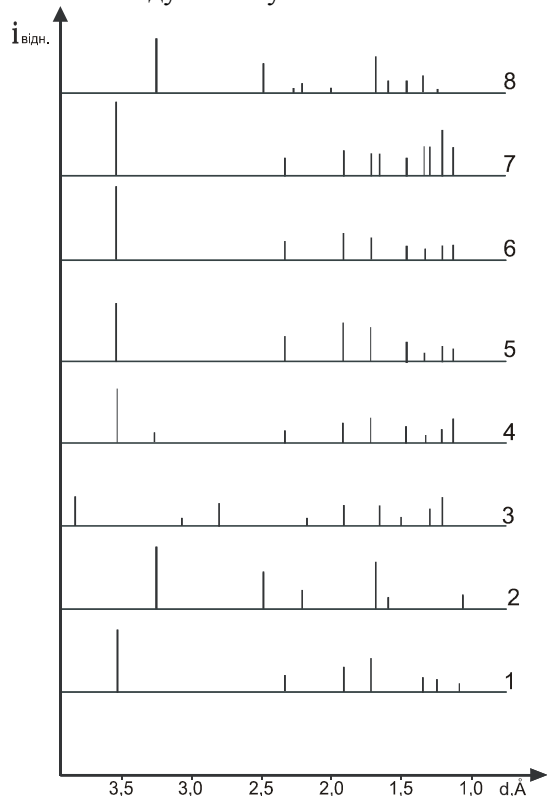


Рис. 1. Схеми рентгенограм TiO_2 анатаз (1); TiO_2 рутил (2); WO_3 (3); систем $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, які містять 0,01 (4); 0,1 (5); 1,0 (6); 5,0 (7); 10,0 (8) % мас. WO_3

Одержані дані про фазовий склад системи $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ можуть бути інтерпретовані на основі проведених нами розрахунків періодів кристалічної ґратки відповідних сполук. Близькість величин іонних радіусів Ti^{4+} і W^{6+} (0,64 Å для Ti^{4+} і 0,65 для W^{6+}) дає підставу вважати, що при певному співвідношенні компонентів у системі будуть утворюватися тверді розчини заміщення [12]. Справді, з

Таблиця 1
Параметри елементарної комірки TiO_2 та системи $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$

Зразок	Вміст WO_3 , % мас.	a, Å	c, Å	c/a
TiO_2 (анатаз)	-	3,788	9,460	2,4974
TiO_2 (рутил)	-	4,597	2,960	0,6449
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	0,01	3,771	0,759	2,5876
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	0,1	3,743	9,812	2,6214
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	1,0	3,776	9,859	2,6182
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	5,0	3,777	9,661	2,5379
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	10,0	4,582	2,971	0,6483

одержаних нами параметрів елементарної комірки TiO_2 та системи $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (табл. 1) видно, що зі збільшенням вмісту вольфраму зростає параметр c і співвідношення параметрів c/a. Це вказує на можливість впровадження іонів вольфраму в міжвузлі щільно упакованої ґратки TiO_2 .

У спектрах досліджуваних зразків, синтезованих спільним осадженням гідроксиду титану та вольфрамової кислоти при малих концентраціях триоксиду вольфраму присутні лінії WO_3 та TiO_2 анатазної модифікації. Зі збільшенням концентрації WO_3 до 5,0 % мас. інтенсивність ліній, що відповідають незв'язаному вольфраму(VI) оксиду, поступово зростає. Однак при вмісті WO_3 в системі до 10,0 % мас. на штрих-діаграмі спостерігаються лінії, що належать діоксиду титану, причому рутильної модифікації, та повністю відсутні лінії, які відповідають триоксиду вольфраму. Встановлено також, що зразки $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, одержані високотемпературним полум'яним гідролізом при 1173–1373 К, мають кристалічну структуру, яка містить фази анатазу і рутилу, незважаючи на те, що температура фазового переходу анатаз – рутил знаходиться в інтервалі 1073–123 К.

Дослідження магнітної сприйнятливості зразків $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, одержаних рідкофазним і полум'яним гідролізом, показало, що вони значно відрізняються один від одного кількістю парамагнітних центрів при одному і тому ж співвідношенні вмісту TiO_2 та WO_3 . Як видно з рис. 2, питома магнітна сприйнятливості (χ_0) TiO_2 , одержаного низькотемпературним гідролізом, суттєво підвищується під час внесення у зразок зовсім незначної кількості вольфраму (0,01 % мас. WO_3 , крива 6). Подальше збільшення вмісту

вольфраму призводить до падіння магнітної сприйнятливості, а у випадку зразків з 10,0 % мас. WO_3 (крива 2) вона нижча, ніж та, що притаманна TiO_2 без домішок. Такий же характер зміни величини χ зі зміною концентрації вольфраму спостерігається для матеріалів, одержаних високотемпературним полум'яним гідролізом. Однак, як видно з порівняння кривих 7, 8 з кривими 6 і 4, χ пірогенних матеріалів більше ніж на порядок перевищує ці величини, зареєстровані для матеріалів, отриманих у результаті гідролізу солей при кімнатній температурі. Це прямо вказує на великий ступінь дефектності продуктів полум'яного гідролізу, на наявність у них значної кількості парамагнітних центрів. Під час зіставлення результатів дослідження магнітної сприйнятливості (рис. 2) з даними про величини параметрів елементарної комірки оксидів (табл. 1) привертає увагу те, що при переході від зразка з 5,0 % мас. WO_3 до зразків з вмістом триоксиду вольфраму 10,0 % мас. відбувається різка зміна як величини χ , так і параметрів a , c та c/a .

Отже, дані рентгенівських спектрів і магнітної сприйнятливості свідчать про те, що в умовах, коли синтез проходить під час використання значної концентрації домішки іонів вольфраму ($[WO_3] = 10,0$ % мас.) утворюється сполука, що містить Ti^{4+} , W^{6+} і діоксид титану рутильної модифікації.

Результати дослідження електропровідності (σ) матеріалів і визначення їх фотокаталітичної (ФА) і каталітичної активності (КА) подано в табл. 2. У ній же наведені дані про питому поверхню.

Одержані дані (рис. 2 і табл. 2) показують, що зразки WO_3 діамагнітні і характеризуються низькими показниками ФА та КА. У систем оксидів TiO_2-WO_3 реєструється парамагнетизм і активність у реакціях при дії світла та в темноті. Величини χ , σ , ФА і КА зі збільшенням вмісту TiO_2 зростають і досягають найвищих значень при $[WO_3] = 0,01$ % мас. Зазначимо, що вони вищі, ніж відповідні величини для недопованого зразка TiO_2 .

Важливу інформацію дають одержані нами спектри дифузного відбивання системи TiO_2-WO_3 та обчислені за методом Куболки-Мунка [6] спектри поглинання (рис. 3 і 4). З останніх видно, що при невисоких рівнях допування розташування смуг біля 220 нм та на ділянці 250–350 нм, притаманні діоксиду титану анатазної модифікації залишаються незмінним.

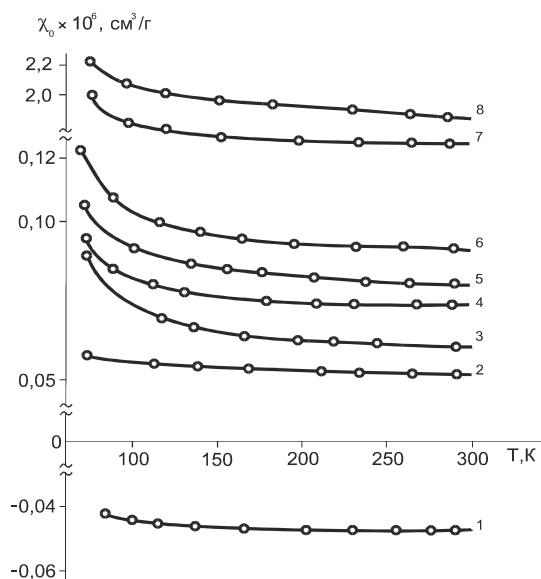


Рис. 2. Температурні залежності питомої магнітної сприйнятливості зразків WO_3 (1); TiO_2 (3); систем TiO_2-WO_3 , які містять 0,01 (6); 0,1 (5); 1,0 (4); 10,0 (2) % мас. WO_3 ; зразків 8, 7 з 0,01 і 1,0 мас. % WO_3 , одержаних полум'яним гідролізом

Таблиця 2
Фізико-хімічні характеристики системи оксидів TiO_2-WO_3

№ зразка	Вміст WO_3 , % мас.	$S_{\text{шт}}$, м ² /г	ФА, мг/(мл·хв·м ²)	КА, %	σ , См/см
1	0	15	0,83	41	$9,6 \cdot 10^{-7}$
2	0,01	14	1,72	64	$5,1 \cdot 10^{-6}$
3	0,1	30	1,46	61	$3,4 \cdot 10^{-6}$
4	1,0	26	1,10	53	$2,3 \cdot 10^{-6}$
5	5,0	25	0,86	44	$9,8 \cdot 10^{-7}$
6	10,0	20	0,54	38	$7,2 \cdot 10^{-7}$
7	99,99	18	0,0001	9	$1,3 \cdot 10^{-7}$
8*	0,01	40	2,26	75	$9,4 \cdot 10^{-6}$
9*	1,0	250	2,10	71	$9,7 \cdot 10^{-6}$

* - зразки, одержані полум'яним гідролізом

Отже, підвищення фотокаталітичної активності, викликане допуванням, не може бути пов'язане з поглинанням світла вольфрамом(VI) оксидом і його, у відповідності з [13], належить віднести на рахунок зміщення потенціалу плоских зон у бік більш негативних значень, внаслідок якого електрони зони провідності набувають властивостей сильніших відновників. Привертає увагу підвищення інтенсивності смуг при внесенні мінімальної концентрації домішки (рис. 4, спектр 2), яке вказує на збільшення сили осцилятора і, отже,

ступеня перекривання хвильових функцій електрона і дірки, яким визначається імовірність електронного переходу. Підвищення рівня допування до $C \geq 5,0$ % мас. призводить до зменшення величин ФА, КА, σ і χ та до суттєвих змін спочатку в області 400–1100 нм (рис. 3), а потім і в УФ області (рис. 4). Визначення ширини забороненої зони речовини, що домінує в зразку з 10,0 % мас. допанта, зроблене за розташуванням краю смуги ($\lambda_{kg} = 415$ нм), дало величину 2,98 еВ,

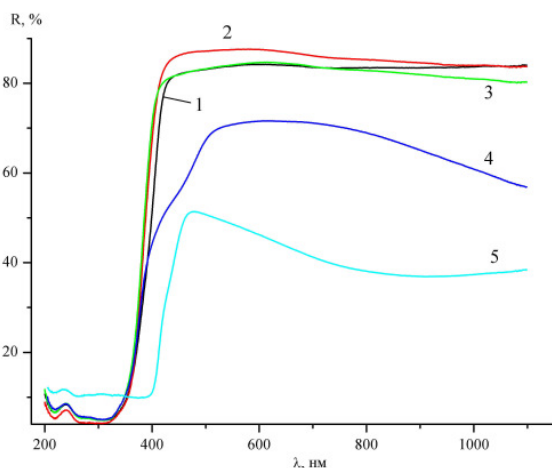


Рис. 3. Спектри дифузного відбивання системи оксидів TiO_2-WO_3 . Вміст вольфраму(VI) в перерахунку на WO_3 , % мас.: 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 1,0; 4 – 5,0; 5 – 10,0

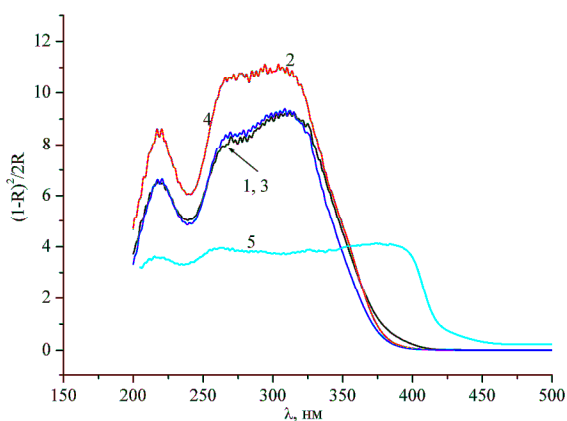


Рис. 3. Спектри поглинання системи оксидів TiO_2-WO_3 , обчислені за методом Куболки-Мунка з даних спектрів дифузного відбиття. Вміст вольфраму(VI) в перерахунку на WO_3 , % мас.: 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 1,0; 4 – 5,0; 5 – 10,0

яка практично збігається з величиною $E_g = 3,02$ еВ, відомою [14] для рутилу. Цей результат цілком узгоджується з тим, що дифрактограма даного зразка містить, в основному, рефлекси діоксиду титану, причому в формі рутилу.

Висновки

Підводячи підсумок дослідженню, відзначимо, що допування діоксиду титану іонами вольфраму(VI) при концентрації останніх 0,01–5,0 % мас. призводить до утворення продуктів зі структурою анатазу, які відрізняються концентрацією дефектів на поверхні кристалів і кількістю осадженої на ній фази WO_3 , а при концентрації $WO_3 = 10$ % мас. одержуються продукти з кристалічною ґраткою рутилу і присутність вольфрам(VI) оксиду не реєструється. Установлено, що каталітична і фотокаталітична активності речовин з концентрацією менше, ніж 10 % мас. знаходяться в лінійних залежностях від зміни їх електропровідності та магнітної сприйнятливості. Здатність продуктів допування виконувати функції фотокаталізаторів і каталізаторів темнових реакцій описується кореляційною залежністю ФКА – КА, яка справджується до тих пір, поки підвищення рівня допування не призводить до одержання продукту з іншою кристалічною структурою та відмітними електрофізичними параметрами, внаслідок чого порушується баланс факторів впливу на фотокаталітичну та каталітичну активності.

Список літератури

1. Крюков А. И. Энергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 69–89.
2. Строук А.Л. Квантовые размерные эффекты в фотонике полупроводниковых наночастиц / А. Л. Строук, А.И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 67–87.
3. Строук А.Л. Квантовые размерные эффекты в фотонике полупроводниковых наночастиц / А. Л. Строук, А.И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 199–218.
4. Кобаса И.М. Материалы на основе TiO_2-WO_3 // Химия и хим. технология. – 2001. – Т.44. – Вып.2. – С.92–95.
5. Mazurkevich Y.S. $TiO_2-Bi_2O_3$ Materials / Y.S. Mazurkevich, I.M. Kobasa // Inorganic materials. – 2002. – Vol. 38, № 5. – P. 522–526.
6. Spectroscopy in Heterogenous Catalysis /

- W.N. Delgass, C.L. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford // Academic Press N.Y., San Francisco, London, 1979. – 341 p.
7. Kobasa I.M. Photocatalysis of Reduction of the Dye Methylene Blue by $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ Nanocomposites / I.M. Kobasa, G.P. Tarasenko // Theoret. and experim. chem. – 2002. – Vol. 38, №4. – S. 255–258.
 8. Kobasa I.M. Products of Ag^+ , Cu^+ and Cu^{2+} Ion Implantation in the Surface of Polycrystalline Cadmium Sulfide as Photocatalysts for the Oxidation–Reduction Reaction of Methylene Blue with Formaldehyde / I.M. Kobasa, G.P. Tarasenko // Theoret. and experim. chem. – 2003. – Vol. 39, №2. – P. 115–118.
 9. Kobasa I.M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cyanine pigment and polyepoxypropylcarbazole // Functional Materials. – 2003.–Vol.10, №2. – P.276–280.
 10. Kobasa I.M. Catalytic Electrolysis-Free Copper Deposition Using Dispersions of Titanium Dioxide with Adsorbed Trespassing Metal Ions // Polish J. Chem. – 2004. – Vol.78. – P.117–123.
 11. Kobasa I.M. Semi-Conductive Materials Based on the Titanium Dioxide Doped with Zinc: Catalytic Activity for Copper Deposition and Effect of UV-Irradiation // Polish J. Chem. – 2004. – Vol.78. – P.553–560.
 12. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М. : Мир, 1975. – 396 с.
 13. Арутюнян В.М. Полупроводниковые электроды для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч.1. – Новосибирск : Наука, 1985. – С. 74–102.
 14. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Под ред. М. Гретцеля. – М. : Мир, 1986. – 632 с.

Summary

Kobasa I. M., Tsymbalyuk V. V., Panimarchuk O. I.

DEPENDENCE BETWEEN THE PHOTOCATALYTIC, CATALYTIC, MAGNET AND ELECTRIC PROPERTIES OF THE SYSTEM $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$

A series of titanium dioxide products doped with the tungsten (VI) ions have been synthesized and their phase compositions were investigated. It was found that the products with 0,01–5,0 wt % of WO_3 reveal the anatase structure while the products with 10 wt % of the doping agent reveal the rutile structure. It was shown that the dependencies of photocatalytic and catalytic activities, electric conductivity and magnet perceptibility on the doping agent content reveal similar patterns with maximum at the doping agent (WO_3) content 0,01 wt %. Both photocatalytic and catalytic activities are in linear dependence on conductivity and magnet perceptibility. Possible explanations for the character of all the dependencies are proposed.

Key words: titanium dioxide, tungsten (VI) oxide, photocatalytic activity, catalytic activity, conductivity, magnet perceptibility