

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.527.5

УФ-ИНДУЦИРОВАННОЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО В ПРИСУТСТВИИ ФОТОХРОМНЫХ ЗОЛЕЙ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

© 2020 г. Д. А. Козлов^{a, b, *}, Т. О. Козлова^{a, b}, А. Б. Щербаков^c, Е. О. Анохин^a,
О. С. Иванова^b, А. Е. Баранчиков^{a, b}, В. К. Иванов^{a, b}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^cИнститут микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины,
ул. Академика Заболотного, 154, Киев, 03680 Украина

*e-mail: van@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 26.02.2020 г.

Принята к публикации 28.02.2020 г.

Несмотря на широкое применение нанодисперсного оксида вольфрама (от фото- и электрохромных устройств до материалов биомедицинского назначения), его физико-химические свойства недостаточно изучены. В настоящей работе выполнен сравнительный анализ фотохромных и фотокаталитических свойств стабилизированных поливинилпирролидоном наночастиц оксида вольфрама, синтезированных методом ионного обмена и осаждения из раствора вольфрамата натрия. Продемонстрировано обратимое УФ-индуцированное восстановление красителя метиленового синего в присутствии фотохромного золя оксида вольфрама, а также установлена зависимость фотохромных свойств золь оксида вольфрама от концентрации катионов натрия в растворе.

Ключевые слова: оксид вольфрама, поливинилпирролидон, фотохромизм, метиленовый синий

DOI: 10.31857/S0044457X20070132

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время функциональные материалы на основе наночастиц оксида вольфрама, стабилизированных органическими макромолекулами, находят широкое применение в фото- и электрохромных устройствах [1–3], гетерогенном катализе [4–7], сенсорике [8, 9], биологии и медицине [10–13]. Несмотря на многочисленные исследования микрокристаллических оксидов вольфрама, физико-химические свойства наночастиц WO_3 до сих пор остаются малоизученными [14–16].

За счет возможности обратимого восстановления вольфрама до степени окисления +5 в структуре WO_3 материалы на основе оксида вольфрама обладают выраженными фото- и электрохромными свойствами. Эти свойства, как правило, являются следствием интеркаляции катионов щелочных металлов или протонов в структуру оксида вольфрама [17–20].

Для получения наночастиц оксида вольфрама используют как непосредственное подкисление растворов солей вольфраматов [21, 22], так и ионный обмен [11, 12, 19]. В результате ионного обме-

на происходит эффективное удаление из реакционной смеси катионов щелочных металлов, за счет чего формируется гидратированная вольфрамовая кислота, постепенно трансформирующаяся в оксид вольфрама, частицы которого склонны к агрегации. Для стабилизации наночастиц оксида вольфрама размером < 10 нм, как правило, используют различные макромолекулы, такие как поливинилпирролидон (ПВП) [11, 12, 19] или полианилин [23]. Стабилизация наночастиц оксида вольфрама предотвращает образование крупных агрегатов и способствует формированию стабильных золь.

Несмотря на то, что ионообменная методика обеспечивает получение золь оксида вольфрама, демонстрирующих фотохромизм, а также фотоиндуцированную и рН-чувствительную цитотоксичность [11, 12], ее использование значительно снижает концентрацию катионов щелочных металлов в растворе, что может негативно сказаться на фотохромном эффекте, который в значительной степени обусловлен интеркаляцией щелочных металлов в структуру оксида. В связи с этим основной целью настоящей работы стала разработка методов получения наночастиц оксида

вольфрама, стабилизированных поливинилпирролидоном, а также сравнительный анализ фотохромных и фотокаталитических свойств полученных золей в присутствии катионов натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы оксида вольфрама, стабилизированные ПВП, синтезировали из вольфрамата натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \geq 99\%$, Sigma-Aldrich) по двум схожим методикам. В первой методике раствор вольфрамата натрия в режиме динамического ионного обмена обрабатывали предварительно протонированной ионообменной смолой (Amberlite IR120). Ионообменную смолу загружали в стеклянную колонку объемом 200 мл, затем через колонку пропускали по каплям 100 мл 0.05 М раствора вольфрамата натрия. После первого цикла ионного обмена значение pH раствора вольфрамата натрия уменьшилось с 8.1 до 3.5, после второго цикла величина pH изменилась незначительно (до 3.2).

После ионного обмена в полученные растворы добавляли 4 г ПВП (PVP K-30, средняя молярная масса 40.000 г/моль), переносили в стеклянный стакан и перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 ч при 80°C.

По второй методике золь WO_3 @ПВП был синтезирован без использования ионообменной смолы. К 100 мл 0.05 М раствора вольфрамата натрия добавляли 4 г ПВП, после чего, добавляя по каплям 0.1 М раствор HCl, pH смеси доводили до 3. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 ч при 80°C.

Исследование методом рентгеновской дифрактометрии проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга–Брентано) с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучения и графитового монохроматора. Параметры работы генератора рентгеновского излучения: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток накала катода 250 мА. Съемку дифрактограмм проводили с высушенных пленок золя на ориентированных в направлении [510] кремниевых подложках в интервале углов $2\theta = 1.5^\circ$ – 80° с шагом 0.02° и временем накопления 6 с в точке.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием электронного микроскопа Libra 200 MC (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Захват микрофотографий ПЭМ производили на CCD-камеру (Gatan, США) с размером матрицы 4096×4096 пикселей.

Анализ фотохромных и фотокаталитических свойств полученных образцов оксида вольфрама выполняли на измерительной установке проточного типа. Предварительно разбавленный в ди-

стиллированной воде или водном растворе NaCl золь (концентрация 0.2 г/л) облучали электромагнитным излучением УФ-диапазона погруженной в раствор цилиндрической ртутной лампы высокого давления мощностью 5.5 Вт. В экспериментах по фотокаталитическому восстановлению в качестве модельного красителя использовали метиленовый синий с концентрацией 25 мг/л. Во время эксперимента производили непрерывный отбор проб при помощи перистальтического насоса и перекачивали раствор через U-образную кювету, в которой каждые 3 с измеряли спектр оптического поглощения. Спектры регистрировали при помощи спектрофотометра Ocean Optics QE65000, ксеноновой лампы HRX-2000 мощностью 500 Вт и системы световодов Ocean Optics.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлено ПЭМ-изображение композита WO_3 @ПВП, полученного после одного цикла ионного обмена. Согласно результатам микроскопии, композит состоит из наночастиц размером <3 нм. На картине электронной дифракции (рис. 1б) отсутствуют рефлексы кристаллических фаз, следовательно, можно сделать вывод, что образец является аморфным. Таким образом, несмотря на формирование обособленных частиц, предположительно оксида вольфрама, они не имеют кристаллической структуры. Ранее подобные материалы были рассмотрены в работах [19, 24], где методом ИК-спектроскопии было показано, что по своему химическому составу образец является гидратированным оксидом вольфрама, заключенным в матрице ПВП.

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов WO_3 @ПВП, синтезированных методом ионного обмена и подкислением раствора вольфрамата натрия. Для сравнения на рисунке представлена также дифрактограмма поливинилпирролидона. По данным рентгеновской дифракции можно сделать вывод, что формирование наночастиц оксида вольфрама приводит к появлению интенсивного пика рассеяния в интервале углов $2\theta = 3^\circ$ – 7° , что может соответствовать рассеянию на частицах оксида вольфрама, так как подобный пик отсутствует на дифрактограмме индивидуального ПВП. По данным рентгеновской дифракции можно также сделать вывод об аморфности полученных образцов, что подтверждает результаты ПЭМ.

На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения исходного золя WO_3 @ПВП, полученного после одного цикла ионного обмена, до и после облучения электромагнитным излучением УФ-диапазона. Из приведенных данных следует, что под действием УФ-излучения интенсивность оптического поглощения при $\lambda > 500$ нм значительно увеличивается, что связано с изменением

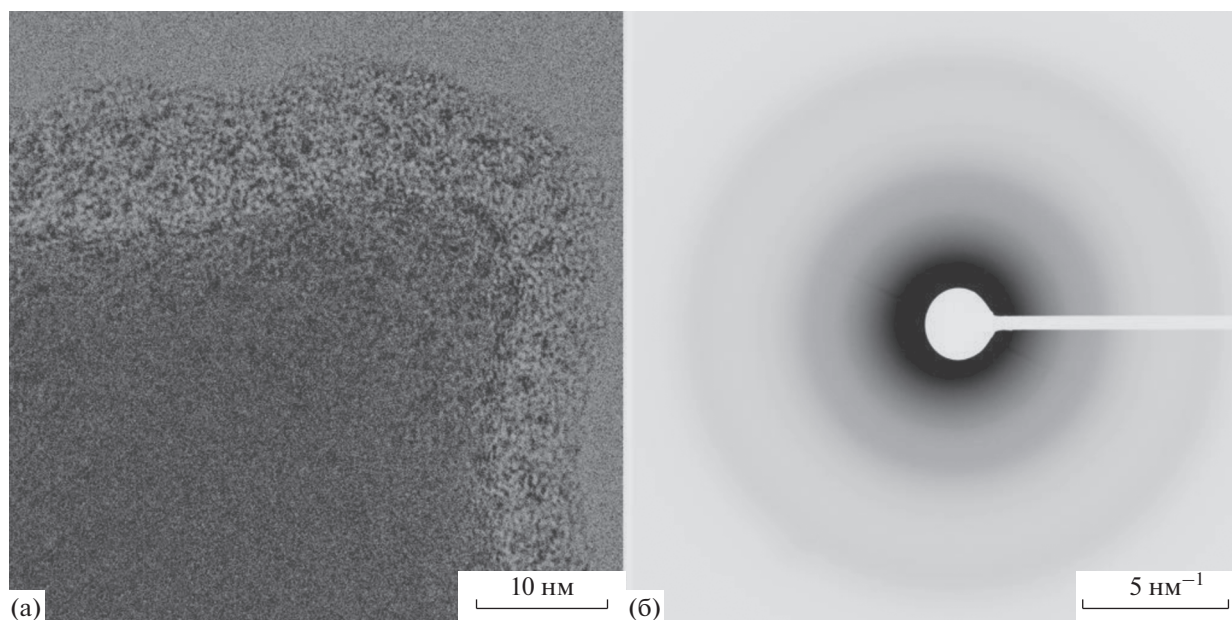
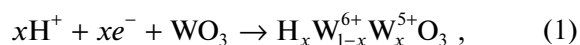


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а) и картина электронной дифракции (б) наночастиц WO_3 в матрице поливинилпирролидона, полученных после одного цикла ионного обмена.

степени окисления оксида вольфрама в результате интеркаляции катионов натрия или протонов из раствора и переносом электрона с ПВП [17]:



После выключения УФ-лампы спектр оптического поглощения образцов WO_3 @ПВП становится идентичным исходному, что указывает на обратимость редокс-процесса. Окисление вольфрамовых бронз до оксида вольфрама может сопровождаться как восстановлением ПВП до исходного состояния, так и восстановлением растворенного кислорода с образованием заряженного кислородного радикала [18]:

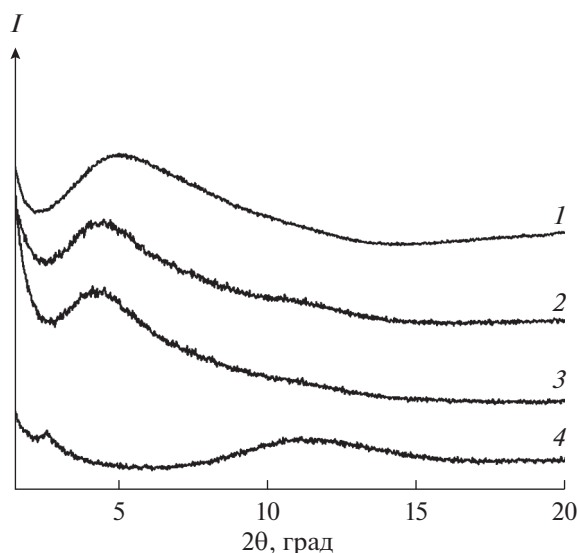
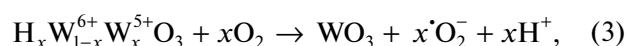


Рис. 2. Дифрактограммы образцов WO_3 @ПВП, синтезированных разными методами: 1 — осаждение из раствора; 2 — после одного цикла ионного обмена; 3 — после двух циклов ионного обмена; 4 — ПВП.

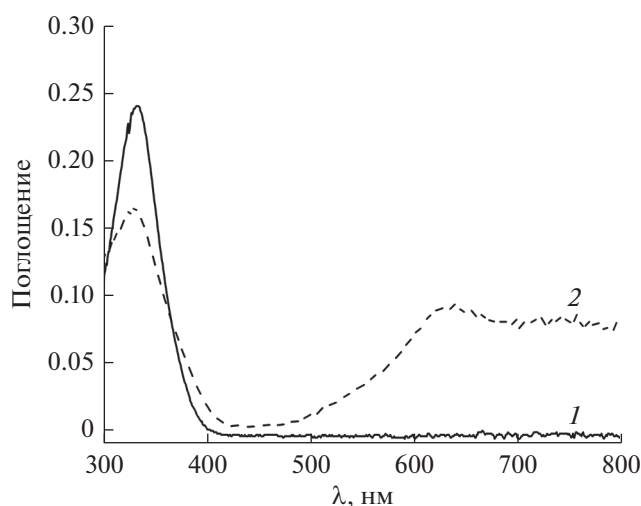


Рис. 3. Спектры оптического поглощения образца WO_3 @ПВП, полученного после одного цикла ионного обмена: 1 — исходный; 2 — после УФ-облучения.

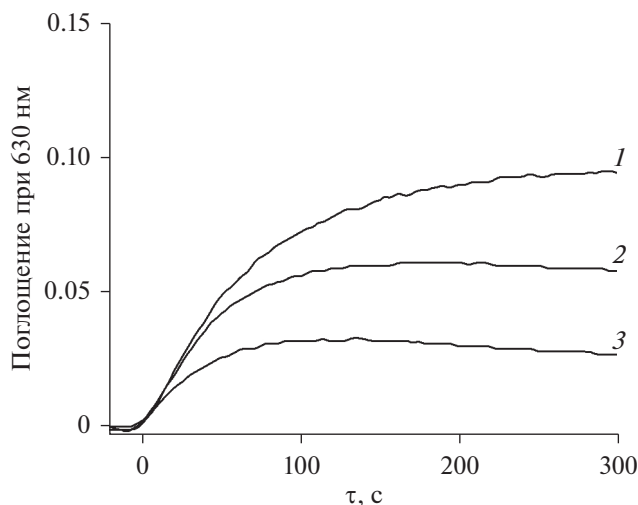


Рис. 4. Временные зависимости показателя оптического поглощения фотохромных золей $\text{WO}_3\text{@ПВП}$, синтезированных различными методами: 1 — осаждение из раствора; 2 — после одного цикла ионного обмена; 3 — после двух циклов ионного обмена.

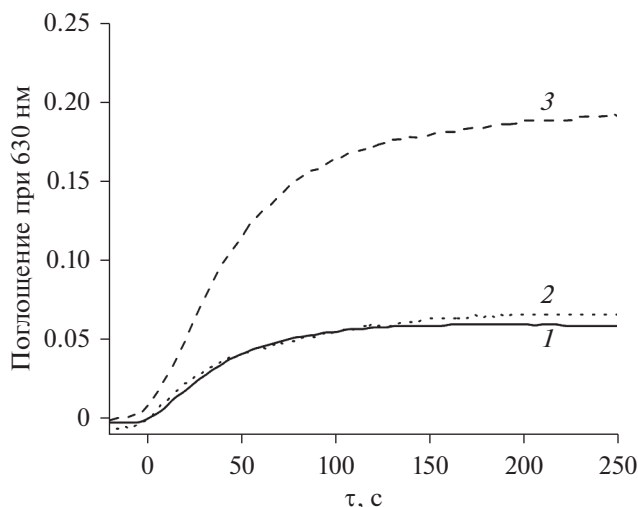
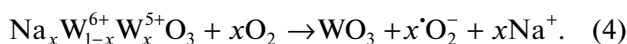


Рис. 5. Временные зависимости показателя оптического поглощения фотохромного золя $\text{WO}_3\text{@ПВП}$, полученного после одного цикла ионного обмена, в водных растворах с различной концентрацией NaCl : 1 — дистиллированная вода; 2 — 0.1 М NaCl ; 3 — 1 М NaCl .



На рис. 4 представлены зависимости показателя оптического поглощения при 630 нм от времени в ходе УФ-облучения золя. При одинаковой концентрации оксида вольфрама фотохромный отклик выше у образца, полученного осаждением из раствора, и уменьшается при увеличении количества циклов ионного обмена. Эта тенденция может быть обусловлена различной концентрацией катионов натрия в растворе. Катионы натрия способны интеркалироваться в структуру оксида вольфрама с образованием Na_xWO_3 , при этом их стабильность может быть выше по сравнению с H_xWO_3 , в результате чего доля восстановленного W^{5+} также может быть выше, на что указывает большая интенсивность поглощения при 630 нм.

Для установления роли катионов натрия в проявлении фотохромных свойств золей $\text{WO}_3\text{@ПВП}$ были проведены эксперименты по УФ-облучению золей с различной концентрацией NaCl . На рис. 5 представлены временные зависимости показателя поглощения фотохромного золя $\text{WO}_3\text{@ПВП}$, полученного после одного цикла ионного обмена, в водных растворах с различной концентрацией NaCl . Увеличение концентрации катионов натрия до 1 М приводит к значительному увеличению фотохромного отклика, что подтверждает ожидаемое влияние катионов натрия на фотовосстановительные свойства золей $\text{WO}_3\text{@ПВП}$.

Поскольку вероятный механизм обесцвечивания золей $\text{WO}_3\text{@ПВП}$ включает образование кис-

лородного радикала (уравнения (3) и (4)), эти процессы могут быть использованы при фотокаталитическом восстановлении. Для исследования фотокаталитической активности фотохромных золей оксида вольфрама применяли органический краситель метиленовый синий, обладающий способностью обратимо восстанавливаться [25, 26]. На рис. 6а представлены спектры оптического поглощения золей $\text{WO}_3\text{@ПВП}$ в ходе фотокаталитического восстановления метиленового синего. Для определения скорости реакции зависимость величины оптического поглощения метиленового синего от времени описывали уравнением первого порядка. Для золя $\text{WO}_3\text{@ПВП}$, синтезированного без использования ионного обмена, скорость фотокаталитического обесцвечивания составила $3.6 \text{ с}^{-1} \text{ г}^{-1}$, тогда как для золей, полученных по ионообменной методике, — 2.0 и $1.6 \text{ с}^{-1} \text{ г}^{-1}$ после одного и двух циклов ионного обмена соответственно. Полученные результаты коррелируют с фотохромными свойствами золей, что также подтверждает положительное влияние катионов натрия на фотовосстановительные свойства золей $\text{WO}_3\text{@ПВП}$.

На рис. 6б представлена временная зависимость величины оптического поглощения метиленового синего от времени в ходе фотокаталитического восстановления в присутствии $\text{WO}_3\text{@ПВП}$. На начальном этапе под действием УФ-излучения происходит восстановление метиленового синего, что сопровождается уменьшением интенсивности поглощения в диапазоне 500–700 нм. Метиленовый синий переходит в восстановлен-

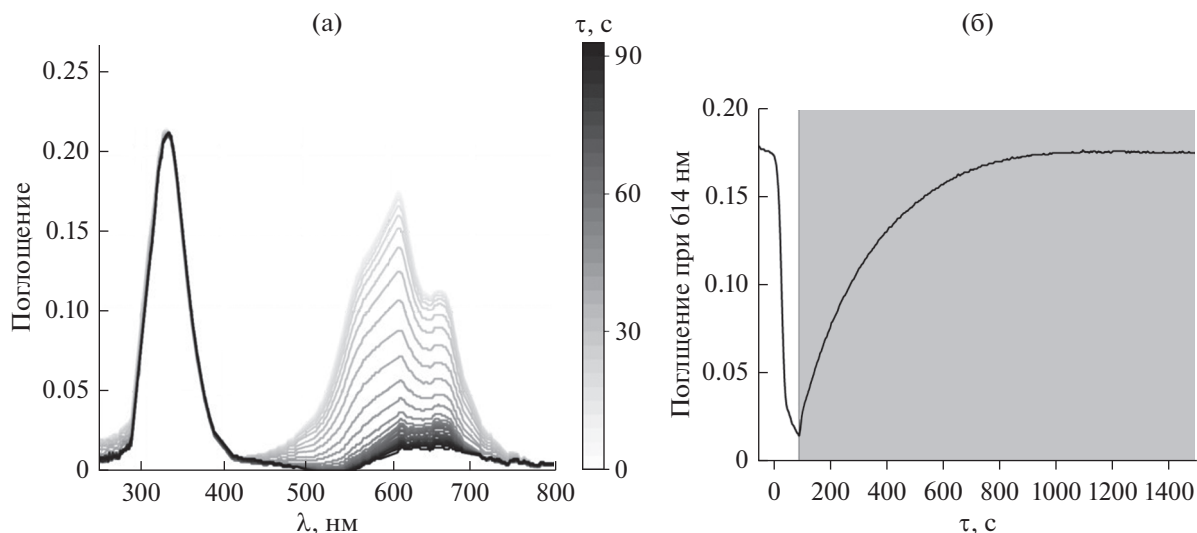


Рис. 6. Спектры оптического поглощения фотохромного золя $\text{WO}_3\text{@ПВП}$, полученного после одного цикла ионного обмена, в эксперименте по фотокалитическому восстановлению метиленового синего (а); временная зависимость показателя оптического поглощения метиленового синего (б): светлая область соответствует включенной УФ-лампе, темная — выключенной.

ную форму, не имеющую полос поглощения в видимой части спектра. После выключения УФ-лампы метиленовый синий окисляется растворенным в реакционной смеси кислородом, и концентрация окисленной формы метиленового синего увеличивается вплоть до исходной, это указывает на то, что разложение метиленового синего не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы образцы фотохромных золь оксида вольфрама, стабилизированного ПВП, синтезированные методом ионного обмена и подкислением раствора вольфрамата натрия. Показано, что концентрация катионов натрия в золях влияет на их фотохромные и фотовосстановительные свойства. Увеличение концентрации катионов натрия способствует формированию Na_xWO_3 при УФ-облучении, что увеличивает фотохромный отклик. Проанализированные в реакции с метиленовым синим фотовосстановительные свойства золь WO_3 также показали, что образцы, полученные без использования ионного обмена, демонстрируют более высокие значения фотокалитической активности. Обратимость изменения окраски метиленового синего указывает на обратимость фотодеградация красителя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 18-73-10150).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huanga R., Shena Yi., Zhao Li. *et al.* // *Adv. Powder Technol.* 2012. V. 23. № 2. P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2011.02.009>
- Evdokimova O.L., Kusova T.V., Ivanova O.S. *et al.* // *Cellulose.* 2019. V. 26. P. 9095. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02716-2>
- Wei J., Jiao X., Wang T. *et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 43. P. 29713. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10620>
- Szilágyi I.M., Fórizsa B., Rosseler O. *et al.* // *J. Catal.* 2012. V. 294. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.013>
- Petrov L.A., Shishmakov A.B., Vakarin S.V. *et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 1. P. 7. [Петров Л.А., Шишмаков А.Б., Вакарин С.В. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2014. Т. 59. № 1. С. 72.] <https://doi.org/10.1134/S0036023614010124>
- Dong P., Hou G., Xi X. *et al.* // *Environ.-Sci. Nano.* 2017. V. 4. № 3. P. 539. <https://doi.org/10.1039/C6EN00478D>
- Lebedev V.A., Sudin V.V., Kozlov D.A. *et al.* // *Nanotechnol. Russia.* 2016. V. 11. P. 20. [Лебедев В.А., Судин В.В., Козлов Д.А. и др. // *Рос. нанотехнологии.* 2016. Т. 11. № 1–2. С. 27.] <https://doi.org/10.1134/S1995078016010092>
- Haiduk Yu.S., Savitsky A.A., Khort A.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 6. P. 717. [Гайдук Ю.С., Савицкий А.А., Хорт А.А. // *Журн. неорганической химии.* 2019. Т. 64. № 6. С. 594.] <https://doi.org/10.1134/S003602361906007X>

9. Yang L., Marikutsa A., Rumyantseva M. et al. // *Sensors*. 2019. V. 19. № 15. P. 3405.
<https://doi.org/10.3390/s19153405>
10. Popov A.L., Ermakov A.M., Shekunova T.O. et al. // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2019. V. 10. № 1. P. 92.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-1-92-101>
11. Popov A.L., Zholobak N.M., Balko O.I. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2018. V. 178. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.11.021>
12. Popov A.L., Han B., Ermakov A.M. et al. // *Mater. Sci. Eng., C*. 2020. V. 108. P. 110494.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110494>
13. Han B., Popov A.L., Shekunova T.O. et al. // *J. Nanomater.* 2019. V. 2019. № 5384132. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2019/5384132>
14. Kozuyukhin S.A., Bedin S.A., Rudakovskaya P.G. et al. // *Semiconductors*. 2018. V. 52. № 7. P. 885. [Козюхин С.А., Бедин С.А., Рудаковская П.Г. и др. // *Физика и техника полупроводников*. 2018. Т. 52. № 7. С. 745.]
<https://doi.org/10.1134/S1063782618070114>
15. Han B., Khoroshilov A.V., Tyurin A.V. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09345-z>
16. Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Yaprntsev A.D. et al. // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 1758.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1668-3>
17. Liu B., Wang J., Wu J. et al. // *Mater. Lett.* 2013. V. 91. P. 334.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.018>
18. He Y., Wu Z., Fu L. et al. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 21. P. 4039.
<https://doi.org/10.1021/cm034116g>
19. Kozlov D.A., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al. // *Molecules*. 2020. V. 25. № 1. P. 154.
<https://doi.org/10.3390/molecules25010154>
20. Li R., Zhou Y., Shao Z. et al. // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. № 33. P. 9817.
<https://doi.org/10.1002/slct.201902068>
21. Supothina S., Seeharaj P., Yoriya S. et al. // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. № 6. P. 931.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.02.007>
22. Peresypkina E.V., Virovets A.V., Adonin S.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. № 2. P. 295. [Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Адонин С.А. и др. // *Журн. структур. химии*. 2014. V. 55. № 2. P. 315.]
<https://doi.org/10.1134/S0022476614020152>
23. Wei H., Yan X., Wu S. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 47. P. 25052.
<https://doi.org/10.1021/jp3090777>
24. Popov A.L., Savintseva I.V., Popova N.R. et al. // *Nano-systems: Phys. Chem. Math.* 2019. V. 10. № 2. P. 199.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-199-205>
25. Galagan Y., Su W.F. // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2008. V. 195. № 2-3. P. 378.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.11.005>
26. Zhao X.X., Liu L.W., Lia Y.F. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 7. P. 439.
<https://doi.org/10.1134/S1070328418070060>