

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05:546.78-31:546.73:544.526.5

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ОКСИДА ВОЛЬФРАМА, ДОПИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

© 2023 г. Г. С. Захарова<sup>а</sup>\*, Н. В. Подвальная<sup>а</sup>, Т. И. Горбунова<sup>б</sup>, М. Г. Первова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

<sup>б</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Гидротермальным методом синтеза получен твердый раствор внедрения на основе триоксида вольфрама гексагональной сингонии общей формулы  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , где  $0.01 \leq x \leq 0.09$ . Установлено, что область гомогенности по иону-допанту зависит от pH рабочего раствора. Установлено, что при pH 2.3 образуются твердые растворы внедрения с максимальным содержанием  $\text{Co}^{2+}$ . Наибольшей удельной поверхностью, равной  $38.6 \text{ м}^2/\text{г}$ , обладает  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  с морфологией, подобной нитям диаметром  $\sim 40 \text{ нм}$ , полученный при pH 2.3. Показано, что ключевым параметром, определяющим стабильность кристаллической структуры  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , является наличие ионов аммония в гексагональных каналах кристаллической решетки. Использование синтезированных образцов в качестве фотокатализаторов окисления 1,2,4-трихлорбензола под действием УФ-облучения характеризуется высокой конверсией хлорарена и низкой селективностью с образованием широкого круга органических соединений, в том числе безхлорных.

*Ключевые слова:* оксид вольфрама, допирование, кобальт, гидротермальное синтез, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044457X22602127, EDN: FMYUIV

ВВЕДЕНИЕ

Оксид вольфрама(VI) как полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны 2.6–3.25 эВ [1] привлекает внимание исследователей благодаря уникальной химической инертности в широком диапазоне pH, низкой токсичности, плотности ( $19.3 \text{ г}/\text{см}^3$ ), сопоставимой с плотностью золота ( $19.32 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Стехиометрический  $\text{WO}_3$  существует в нескольких полиморфных модификациях, область существования которых определяется температурой: моноклинная фаза II  $\epsilon\text{-WO}_3$  ( $< -43^\circ\text{C}$ ), триклинная фаза  $\delta\text{-WO}_3$  ( $-43\text{--}17^\circ\text{C}$ ), моноклинная фаза I  $\gamma\text{-WO}_3$  ( $17\text{--}330^\circ\text{C}$ ), орторомбическая фаза  $\beta\text{-WO}_3$  ( $330\text{--}740^\circ\text{C}$ ), тетрагональная фаза  $\alpha\text{-WO}_3$  ( $>740^\circ\text{C}$ ), кубическая фаза  $c\text{-WO}_3$  ( $>900^\circ\text{C}$ ) и метастабильная гексагональная фаза  $h\text{-WO}_3$  [2, 3]. Триоксид вольфрама, являясь полифункциональным материалом, может быть использован в качестве электродного материала химических источников тока и суперконденсаторов, высокочувствительного газосенсорного материала, фотопротектора, стекло с управляемой прозрачностью (smart windows) [4–8]. Высокая адсорбционная способность в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, фото- и термостабильность обу-

словливают возможность использования  $\text{WO}_3$  как фотокатализатора [9, 10]. Однако стехиометрический триоксид вольфрама проявляет низкую фотокаталитическую активность. Это объясняется низкой эффективностью фотогенерированных электронов, присутствующих в зоне проводимости  $\text{WO}_3$ , восстанавливать адсорбированные молекулы кислорода с образованием свободных радикалов супероксидного аниона  $\text{O}_2^{\cdot-}$  [11, 12]. Действительно, значение края зоны проводимости  $\text{WO}_3$ , равное примерно +0.5 В относительно потенциала нормального водородного электрода, по сравнению с потенциалом восстановления кислорода ( $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-} = -0.33 \text{ В}$  относительно потенциала нормального водородного электрода) имеет более положительный редокс-потенциал. Это приводит к агрегации генерируемых электронов на поверхности полупроводника  $\text{WO}_3$ , увеличению скорости рекомбинации генерируемых электронно-дырочных пар и, как следствие, низкой эффективности фотолиза. Очевидно, что главной задачей, решение которой позволит повысить фотокаталитические характеристики  $\text{WO}_3$ , является изменение электронной структуры соединения,

препятствующей высокой скорости рекомбинации генерируемых носителей заряда, а также повышающей край зоны проводимости.

Одним из подходов в модификации электронной структуры и улучшения фотокаталитических свойств соединения является допирование матрицы хозяина ионами переходных металлов [13–15]. Допирование ионами переходных металлов приводит к генерированию множества кислородных вакансий, выполняющих роль ловушек носителей заряда [16]. Из-за близости ионных радиусов  $\text{Co}^{2+}$  (0.79 Å) и  $\text{W}^{6+}$  (0.74 Å) [17] наиболее предпочтительным среди ионов переходных металлов является кобальт [18–20]. Так, при использовании  $\text{WO}_3$ , допированного 5%  $\text{Co}^{2+}$ , фотокаталитическая деградация метилового красного  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$  под действием видимого света увеличивается до 90% по сравнению с недопированным  $\text{WO}_3$  [18].  $\text{WO}_3$ , допированный  $\text{Co}^{2+}$ , может быть получен гидротермальным [21, 22], сольватермальным [23], микроволновым [24, 25] методами, а также методами спрей-пиролиза [26] и электроспиннинга [27].

Целью настоящей работы является определение условий синтеза  $\text{WO}_3$ , допированного  $\text{Co}^{2+}$ , позволяющего увеличить область гомогенности по иону-допанту, а также изучение влияния степени допирования на структурные, морфологические, оптические и фотокаталитические свойства продукта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали паравольфрамат аммония тетрагидрат  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , хлорид кобальта гексагидрат  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки “х. ч.” и 1 М раствор соляной кислоты  $\text{HCl}$ . Для получения оксида вольфрама, допированного ионами кобальта состава  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  ( $0.01 \leq x \leq 0.09$ ), использовали гидротермальный метод синтеза. Для этого готовили реакционные растворы в молярном соотношении в пересчете на металл  $\text{Co} : \text{W} = (0-0.1) : 1$ , затем при перемешивании по каплям добавляли 1 М раствор соляной кислоты до установления pH раствора 1–2.5. Реакционную смесь помещали в автоклав Parr 4744 (Parr Instrument Company), нагревали до 180°C, выдерживая при давлении ~9 атм. в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры.

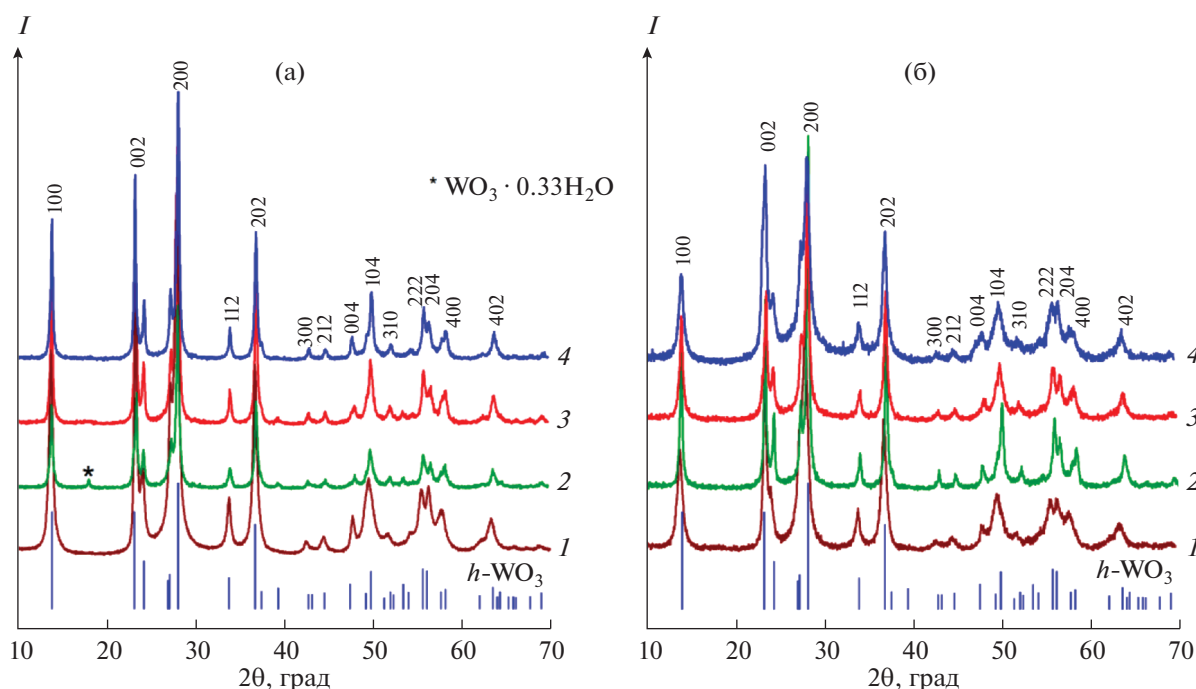
Идентификацию фазового состава выполняли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418$  Å). Содержание кобальта в конечном продукте определяли с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TI-TAN (Bruker AXS). Морфологию порошков изу-

чали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6390 LA, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One B (Perkin–Elmer) в пасте с вазелиновым маслом. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре in Via Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532-08 с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. Спектры поглощения в видимой и УФ-области спектра регистрировали на спектрометре UV-2600 (Shimadzu). Текстульные характеристики (площадь удельной поверхности, пористость) соединений измеряли на анализаторе низкотемпературной адсорбции азота Gemini VII (Micromeritics).

Фотокаталитическую активность синтезированных образцов изучали на примере реакции окисления 1,2,4-трихлорбензола (1,2,4-ТХБ) (99%, Alfa Aesar). Для этого в кварцевый реактор, расположенный на расстоянии 10 см от ртутно-кварцевой лампы ДРТ-240 (240 Вт, 70 В,  $\lambda = 240-320$  нм) и снабженный водным холодильником для конденсации низкокипящих продуктов фотодегradации, вносили 5 ммоль 1,2,4-ТХБ в 50 мл метанола и 0.5 ммоль порошка  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ . Для количественной оценки полноты протекания фотокаталитической реакции проводили отбор проб из реактора через каждые 25 ч. Для установления отсутствия фотокаталитической деструкции без облучения образцы синтезированных катализаторов с добавлением 1,2,4-ТХБ в метаноле помещали в темноту на 100 ч. Идентификацию продуктов фотолиза осуществляли с помощью газового хроматографа – масс-спектрометра Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение фазового состава образцов, допированных ионами кобальта, было выполнено с помощью метода РФА (рис. 1). Первоначально было определено значение pH реакционного раствора, при гидротермальной обработке которого формируется однофазный  $h\text{-WO}_3$ , являющийся веществом-“хозяином”. Установлено, что образование  $\text{WO}_3$  гексагональной сингонии (ICDD 85-2460) наблюдается в интервале pH 1.6–2.3. При pH < 1.6 в продуктах гидротермальной обработки в качестве примеси фиксируется  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  (ICDD 87-1203), а при pH > 2.3 не наблюдается формирования какого-либо осадка (рис. S1). Поэтому гидротермальный синтез  $\text{WO}_3$ , допированного ионами кобальта, проводили обработкой реакционных растворов при пограничных значениях pH 1.6 и 2.3.



**Рис. 1.** Дифрактограммы порошков  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , синтезированных при pH 1.6 (а), где  $x = 0$  (1), 0.05 (2), 0.06 (3), 0.08 (4), и pH 2.3 (б), где  $x = 0$  (1), 0.01 (2), 0.06 (3), 0.09 (4). Вертикальными линиями указаны позиции брегговских пиков для  $h\text{-WO}_3$  (ICDD 85-2460).

Согласно РФА, при использовании реакционной смеси с pH 1.6 образуется твердый раствор внедрения на основе гексагональной модификации триоксида вольфрама состава  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , где  $x \geq 0.06$  (рис. 1а). С уменьшением содержания кобальта в реакционной смеси ( $x < 0.06$ ) в продуктах автоклавной обработки появляется в качестве примеси  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ . Гидротермальный синтез с использованием реакционной смеси при pH 2.3 приводит к образованию твердого раствора внедрения состава  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , где  $x \geq 0.01$  (рис. 1б). При этом методом РФА не удалось корректно установить верхнюю границу области гомогенности  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  по ионам кобальта. Только исследование зависимостей изменения параметров кристаллической решетки для синтезированных соединений позволило уточнить положение верхних границ областей гомогенности по внедряемому катиону (рис. 2). Области существования твердого раствора внедрения состава  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , полученного гидротермальной обработкой реакционных растворов при pH 1.6 и 2.3, определены как  $0.06 \leq x \leq 0.08$  и  $0.01 \leq x \leq 0.09$  соответственно. Вероятно, кислотность реакционного раствора является ключевым параметром, определяющим область гомогенности по иону-допанту в твердых растворах внедрения на основе  $h\text{-WO}_3$ . При этом уменьшение кислотности рабочего раствора позволяет синтезировать  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  с более широкой концен-

трационной областью существования твердого раствора.

С использованием уравнения Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , полученных обработкой реакционных смесей при pH 1.6 и 2.3. Установлено, что средний размер кристаллитов  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , синтезированного гидротермальной обработкой реакционных растворов при pH 1.6, практически не зависит от содержания кобальта в конечном продукте и равен 25–30 нм. Тогда как для  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , полученного из реакционных растворов с pH 2.3, средний размер кристаллитов уменьшается с ростом содержания кобальта в образцах от 30 до 15 нм. Полученные результаты согласуются с литературными данными и свидетельствуют о влиянии легирования ионами кобальта на процесс структурообразования соединения [20].

По данным СЭМ, морфология  $\text{WO}_3$ , допированного  $\text{Co}^{2+}$ , определяется кислотностью рабочего раствора, подвергающегося автоклавной обработке. Соединение  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , синтезированное при pH 1.6, в пределах установленной области гомогенности по кобальту, образовано частицами стержневой морфологии длиной до 400 нм и диаметром ~50 нм, агломерированными в шарообразные ансамбли диаметром 4–5 мкм (рис. 3а). Увеличение pH реакционной смеси до 2.3 (независимо от содержания кобальта в образцах) при-

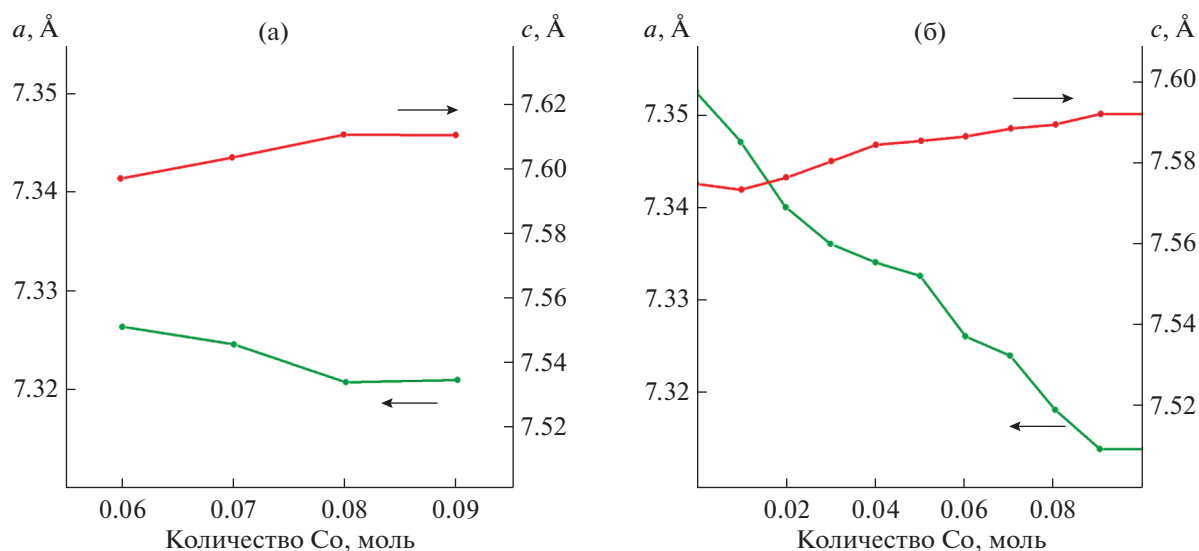


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки для  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , синтезированного при pH 1.6 (а) и 2.3 (б).

водит к формированию конечного продукта в виде нанонитей диаметром  $\sim 40$  нм, свернутых в клубки диаметром 8–10 мкм (рис. 3б). Чистота синтезированных продуктов и отсутствие каких-либо посторонних примесей подтверждены энергодисперсионным рентгеновским микроанализом на примере образца  $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ , синтезированного при pH 2.3 (рис. 3в).

На рис. 4 представлены результаты исследования удельной поверхности и пористости образцов  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  с максимальным содержанием кобальта, синтезированных гидротермальной обработкой реакционного раствора при pH 1.6 и 2.3. Полученные изотермы сорбции относятся к IV типу с петлей гистерезиса H3 [28]. Такое поведение характерно для образцов, состоящих из плоскопараллельных частиц, имеющих щелевидные поры. Согласно результатам исследования низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность образцов  $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$  (pH 1.6) и  $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$  (pH 2.3) равна 11.7 и 38.6 м<sup>2</sup>/г соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с размером кристаллитов указанных соединений. Для всех образцов  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  наблюдается мономодальное распределение пор с преобладанием микропор размером до 5 нм.

Для подтверждения чистоты и наличия функциональных групп, а также для определения локальной структуры полученных продуктов была использована ИК- и КР-спектроскопия. ИК-спектры образцов  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , синтезированных при pH 1.6 и 2.3, в сравнении с  $h\text{-WO}_3$  представлены на рис. 5а. Для  $h\text{-WO}_3$  при 804 см<sup>-1</sup> наблюдается характерная интенсивная полоса поглощения, описывающая колебания мостиковых валентных ко-

лебаний связей W–O–W. Допирование  $h\text{-WO}_3$  ионами кобальта приводит к уширению указанной полосы и появлению дополнительных максимумов в интервале частот 567–871 см<sup>-1</sup>, положение и форма полос которых хорошо согласуются с литературными данными [18, 20]. Мы полагаем, что такая трансформация ИК-спектров обусловлена искажениями кристаллической решетки, возникающими в результате допирования. Слабое плечо при 1404 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  обусловлено деформационными колебаниями связей N–H и свидетельствует о наличии  $\text{NH}_4^+$ -групп в решетке  $\text{WO}_3$ . Для образца  $h\text{-WO}_3$  указанная полоса поглощения практически не идентифицируется, поскольку она налагается на уширенную полосу поглощения вазелинового масла. Валентные колебания связей N–H отчетливо проявляются только для недопированного триоксида вольфрама поглощением при 3220 см<sup>-1</sup>.

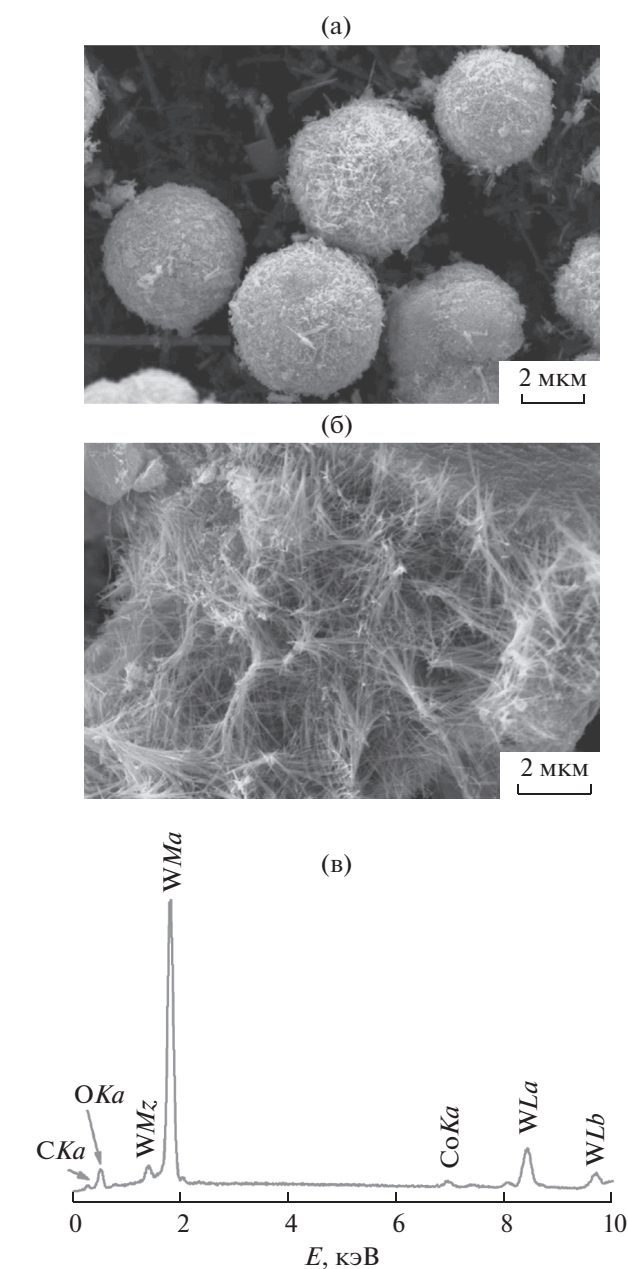
Очевидно, что катионы  $\text{NH}_4^+$ , аналогично  $h\text{-MoO}_3$  [29], играют ключевую роль в стабилизации гексагональной структуры триоксида вольфрама.

При удалении катионов  $\text{NH}_4^+$  нагреванием  $h\text{-WO}_3$  при температуре выше 500°C наблюдается перестройка кристаллической решетки образца с образованием  $\text{WO}_3$  моноклинной модификации [30]. Слабые пики при 3442–3490 см<sup>-1</sup> и 1605–1611 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным и деформационным колебаниям следовых количеств воды, адсорбируемой на поверхности образцов. КР-спектры образцов  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , полученных при различных значениях pH рабочего раствора, в пределах областей гомогенности по кобальту подобны

(рис. 5б). Сильный пик при  $766\text{ см}^{-1}$  описывает валентные колебания связей  $\text{W-O-W}$  [31]. Интенсивный пик при  $950\text{--}954\text{ см}^{-1}$  обусловлен валентными колебаниями кратных связей  $\text{W=O}$  [32]. Слабые полосы в интервале частот  $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям связей  $\text{W-O}$ . Анализ полученных КР-спектров, хорошо согласующихся с данными для  $h\text{-WO}_3$  [31, 32], подтверждает получение образцов  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  гексагональной сингонии.

Исследование оптических свойств  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  позволяет оценить его в качестве потенциального фотокатализатора. На рис. 6а приведены спектры поглощения  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , синтезированного гидро-термальной обработкой реакционного раствора при pH 1.6 и 2.3 и содержащего максимальное количество иона-допанта. Спектры указанных соединений демонстрируют длинноволновое смещение максимума поглощения (красное смещение) по сравнению с  $h\text{-WO}_3$ . Интенсивная полоса поглощения описывает перенос заряда из валентной зоны  $\text{O}2p$  в зону проводимости  $\text{W}5d$  ( $\text{O}2p \rightarrow \text{W}5d$ ) в октаэдрах  $[\text{WO}_6]$ . Измерения спектральных характеристик в УФ- и видимой областях спектра позволили определить край полосы поглощения, формирующегося непрямыми разрешенными переходами, и рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны синтезированных образцов (рис. 6б). Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны  $h\text{-WO}_3$ ,  $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$  и  $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$  составляет 2.89, 1.86 и 1.79 эВ соответственно. Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны обусловлено появлением дополнительных дефектов (дислокация, дефекты упаковки, кислородные вакансии и др.) при допировании кристаллической решетки  $\text{WO}_3$  ионами кобальта [18]. Очевидно, что допирование  $h\text{-WO}_3$  является универсальным подходом для получения эффективного фотокатализатора.

В качестве объекта фотокаталитической деструкции в присутствии катализаторов  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  использовали 1,2,4-ТХБ в метаноле. Поскольку для 1,2,4-ТХБ характерен максимум оптического поглощения в УФ-области [33], исследования фотодеградаций указанного хлорарена проводили в диапазоне длин волн  $240\text{--}320\text{ нм}$ , для которого данные по фотолизу с использованием соединений на основе оксида вольфрама отсутствуют. 1,2,4-ТХБ выбран в качестве репрезентативного хлорарена, поскольку он широко используется для производства гербицидов, пигментов и красителей, а также в качестве технологического растворителя и диэлектрической жидкости [34]. 1,2,4-ТХБ часто встречается в питьевой воде, накапливается в почве и подземных водах в результате промышленных загрязнений [34–37]. Использование в качестве растворителя метанола обусловлено хо-



**Рис. 3.** СЭМ-изображения порошков  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , синтезированных при pH 1.6 (а), 2.3 (б), и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа для  $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$  (в). Дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца.

рошей растворимостью в нем 1,2,4-ТХБ, что является необходимым условием для снятия кинетических затруднений при взаимодействии молекул хлорарена с поверхностью твердого катализатора. Кроме того, метанол при УФ-облучении легко распадается на радикальные частицы, что потенциально способствует гидродеchlorированию (восстановлению) и разрушению хлораренов до безхлорных соединений.



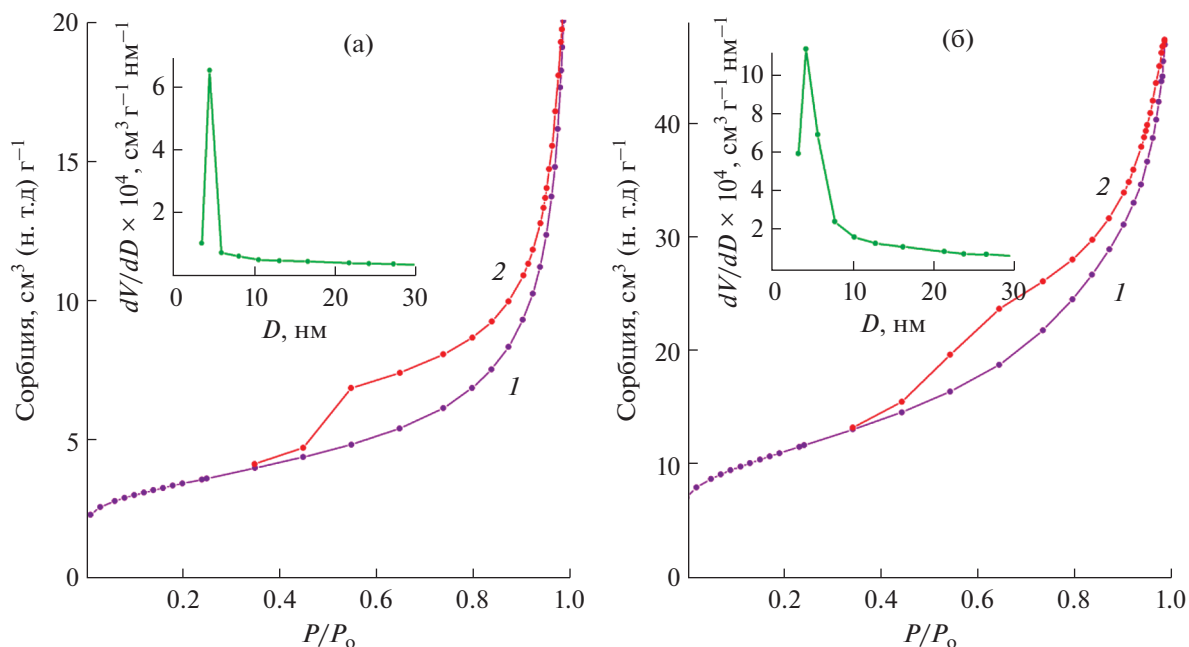


Рис. 4. Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки)  $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$  (а) и  $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$  (б), полученных при pH 1.6 и 2.3 соответственно.

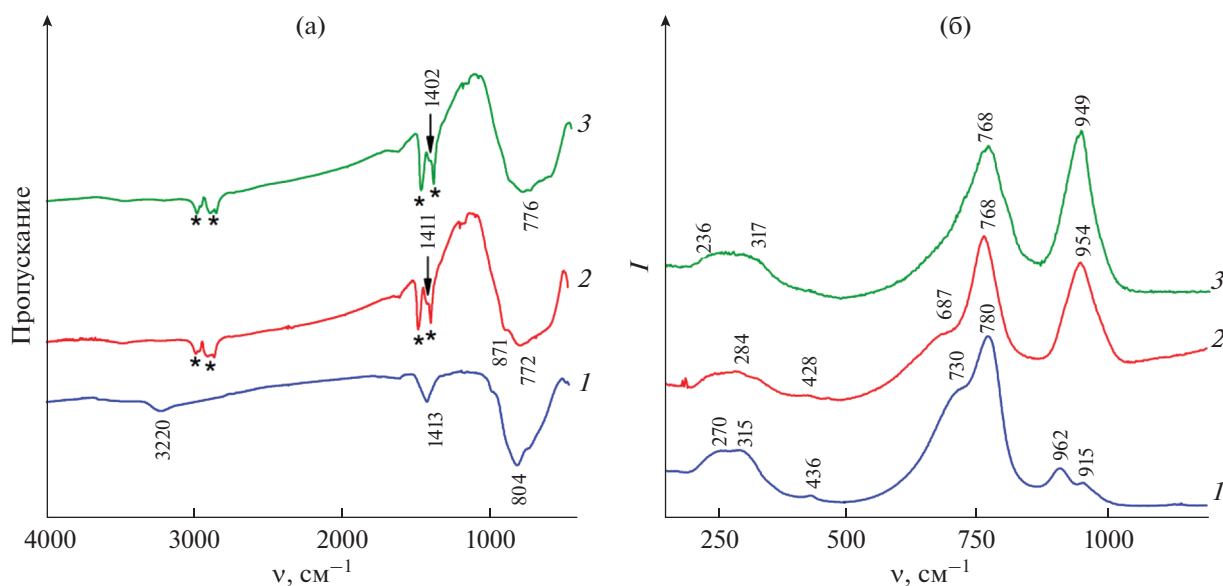
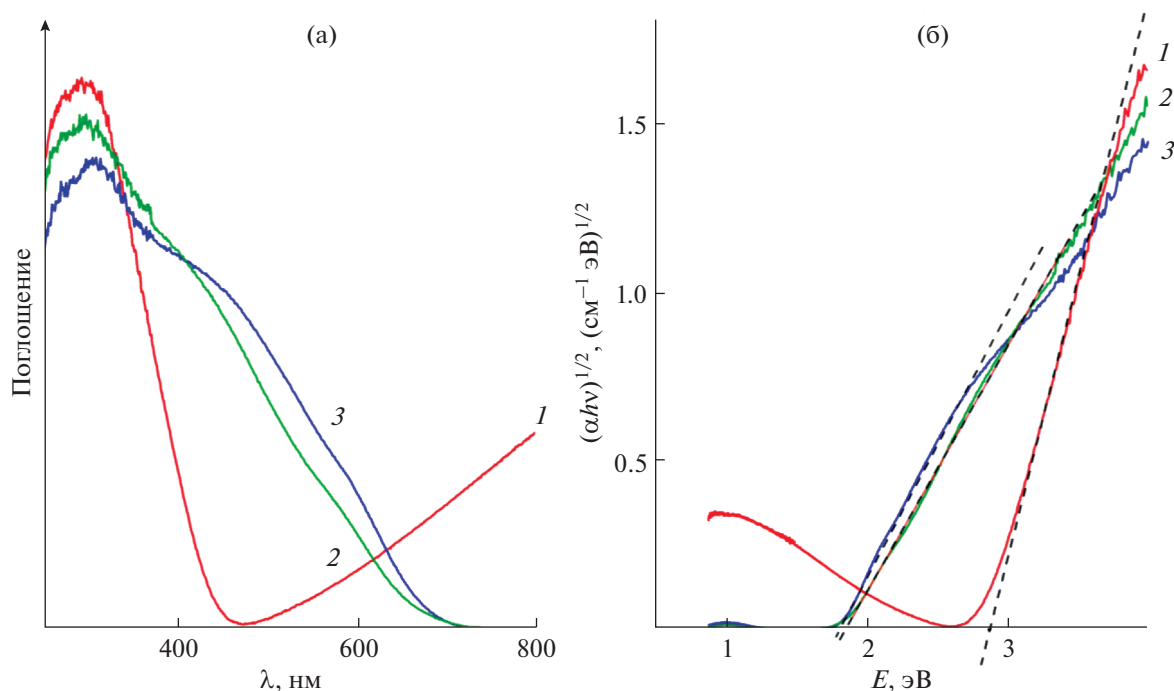


Рис. 5. ИК- (а) и КР-спектры (б) образцов  $h\text{-WO}_3$  (1) и  $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$  (2),  $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$  (3), синтезированных при pH 1.6 и 2.3 соответственно. Полосы вазелинового масла обозначены символом \*.

В табл. 1 представлены результаты УФ-фотолиза 1,2,4-ТХБ в присутствии  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  в сравнении с  $h\text{-WO}_3$ . Анализ экспериментальных данных показывает, что фотодegradация 1,2,4-ТХБ в присутствии исследуемых катализаторов протекает примерно с одинаковой скоростью. Во всех слу-

чаях фотораспад 1,2,4-ТХБ характеризуется низкой селективностью и образованием большого числа соединений разных классов (табл. S1). Основным продуктом фотолиза является 1,4-дихлорбензол (~60%), что свидетельствует о меньшей прочности связи  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-meta-Cl}$  в условиях



**Рис. 6.** Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах (а) и зависимость  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  от энергии фотона ( $E$ ) в области края поглощения (б) для образцов  $h\text{-WO}_3$  (1) и  $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$  (2),  $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$  (3), синтезированных при pH 1.6 и 2.3 соответственно.

фотолиза по сравнению с  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-ortho-Cl}$  (1,3-дихлорбензол, ~5%) и  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-para-Cl}$  (1,2-дихлорбензол, ~0.5%). Установлено, что количество безхлорных соединений, образующихся в результате фотолиза, зависит от степени допирования  $\text{WO}_3$  ионами кобальта. Наименьшее количество безхлорных соединений получено при тестировании катализатора  $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ . Кроме того, в присутствии  $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$  количество образовавшихся полихлорбифенилов, относящихся к стойким органическим загрязнителям, является минимальным по сравнению с  $h\text{-WO}_3$  и  $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ . Преимуществом синтезированных катализаторов является их высокая стабильность. Несмотря на высокоокислотную среду реакционной массы практически на всем

протяжении фотолиза, структурные и морфологические свойства синтезированных образцов  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  после фотолиза не изменялись (рис. S2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальным методом синтезирован твердый раствор внедрения на основе триоксида вольфрама гексагональной сингонии общей формулы  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , где  $0.01 \leq x \leq 0.09$ . Автоклавная обработка реакционного раствора при pH 1.6 приводит к формированию агломерированных в микросферы частиц  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  с морфологией, подобной стержням, и удельной поверхностью  $11.7 \text{ м}^2/\text{г}$ . Наиболее развитую удельную поверхность ( $38.6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) демонстрирует  $\text{Co}_x\text{WO}_3$ , синтезированный при pH 2.3, частицы которого имеют нитевидную морфологию. Фотокаталитическая активность синтезированных  $h\text{-WO}_3$  и  $\text{Co}_x\text{WO}_3$  в УФ-области по отношению к 1,2,4-ТХБ не зависит от их морфологических особенностей и является практически одинаковой по показателям: скорость протекания фотолиза, уровень фотодегradации хлоарена, состав и количество продуктов фотодеструкции.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН АААА-А19-119031890025-9.

**Таблица 1.** Конверсия 1,2,4-ТХБ (%) в результате фотолиза в присутствии катализаторов на основе  $\text{WO}_3$  в зависимости от времени УФ-облучения

| Фотокатализатор                        | Время УФ-облучения, ч |      |      |      |
|--|-----------------------|------|------|------|
|  | 25                    | 50   | 75   | 100  |
| $h\text{-WO}_3$ (pH 2.3)               | 66.9                  | 89.3 | 97.2 | 99.2 |
| $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (pH 2.3) | 65.5                  | 89.0 | 96.7 | 99.0 |
| $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (pH 1.6) | 63.9                  | 86.7 | 95.9 | 98.6 |

Фотохимические исследования проведены в рамках госзадания (№ АААА-А19-119012290113-8) с использованием оборудования ЦКП “Спектроскопия и анализ органических соединений”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Дифрактограммы порошков  $WO_3$ , синтезированных при pH 1.5 (1), 1. (2), 2 (3), 2.3 (4). Вертикальными линиями указаны позиции брегговских пиков для  $h-WO_3$  (ICDD 85-2460).

Рис. S2. Дифрактограмма и СЭМ-изображение порошка  $Co_{0.09}WO_3$  после фотолиза.

Таблица S1. Продукты фотодеградации 1,2,4-трихлорбензола (%) в присутствии катализаторов на основе оксида вольфрама в зависимости от времени УФ-облучения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng H., Ou J.Z., Strano M.S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 12. P. 2175. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>
- Huang Z.-F., Song J., Pan L. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 36. P. 5309. <https://doi.org/10.1002/adma.201501217>
- Бушкова Т.М., Егорова А.А., Хорошилов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 470.
- Bently J., Desai S., Bastakoti B.P. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 36. P. 9241. <https://doi.org/10.1002/chem.202100649>
- Lei G., Lou C., Liu X. et al. // Sens. Actuators B Chem. 2021. V. 341. № 15. P. 129996. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129996>
- Purushothaman K.K., Muralidharan G., Vijayakumar S. // Mater. Lett. 2021. V. 296. P. 129881. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129881>
- Zheng F., Xi C., Xu J. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 772. P. 933. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.085>
- Филиппова А.Д., Румянцев А.А., Баранчиков А.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 706.
- Murillo-Sierra J.C., Hernández-Ramírez A., Hinojosa-Reyes L. et al. // Chem. Eng. J. Adv. 2021. V. 5. P. 100070. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100070>
- Dong P., Hou G., Xi X. et al. // Environ. Sci.: Nano. 2017. V. 4. № 3. P. 539. <https://doi.org/10.1039/c6en00478d>
- Dutta V., Sharma S., Raizada P. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 1. P. 105018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105018>
- Razali N.A.M., Salleh W.N.W., Aziz F. et al. // J. Clean. Prod. 2021. V. 309. P. 127438. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127438>
- Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A. et al. // J. Environ. Manag. 2017. V. 198. № 2. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099>
- Jacob K.A., Peter P.M., Jose P.E. et al. // Mater. Today: Proc. 2022. V. 49. № 2. P. 1408. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.104>
- Song H., Li Y., Lou Z. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 166–167. № 5. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.020>
- Solarska R., Alexander B.D., Braun A. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 26. P. 7780. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.016>
- Shannow R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Mehmood F., Iqbal J., Jan T. et al. // Vib. Spectr. 2017. V. 93. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.09.005>
- Sun S., Chang X., Li Z. // Mater. Charact. 2012. V. 73. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.08.005>
- Sivakarthik P., Thangaraj V., Parthibavarman M. // J. Mater. Sc.: Mater. Electron. 2017. V. 28. № 8. P. 5990. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6274-7>
- Liu Z., Liu B., Xie W. et al. // Sens. Actuators B Chem. 2016. V. 235. P. 614. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.140>
- Shen K., Sheng K., Wang Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 501. P. 144003. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144003>
- Lim J.-C., Jin C., Choi M.S. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 20956. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.095>
- Hariharan V., Aroulmoji V., Prabakaran K. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.136>
- Kumar R.D., Karuppachamy S. // J. Alloys Compd. 2016. V. 674. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.074>
- Dalenjan F.A., Bagheri-Mohagheghi M.M., Shirpay A. // J. Solid State Electrochem. 2022. V. 22. № 2. P. 401. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-05076-9>
- Jia Q., Ji H., Gao P. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2015. V. 26. № 8. P. 5792. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3138-5>
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Moura J.V.B., Silveira J.V., da Silva Filho J.G. et al. // Vib. Spectrosc. 2018. V. 98. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.07.008>



30. *Szilágyi I.M., Wang L., Gouma P.-I. et al.* // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 3. P. 505.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.08.003>
31. *Szilágyi I.M., Madarász J., Pokol G. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 12. P. 4116.  
<https://doi.org/10.1021/cm800668x>
32. *Mohamed M.M., Salama T.M., Hegazy M.A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 10. P. 4724.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.218>
33. *ThOny A., Rossi M.J.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 104. № 1–3. P. 25.
34. *van Wijk D., Cohet E., Gard A. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 62. № 8. P. 1294.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.010>
35. *Zolezzi M., Cattaneo C., Tarazona J.V.* // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. № 9. P. 2920.  
<https://doi.org/10.1021/es049214x>
36. *Horikoshi S., Minami D., Ito S. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 217. № 1. P. 141.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.10.001>
37. *Dong W.H., Zhang P., Lin X.Y. et al.* // Sci. Total Environ. 2015. V. 505. P. 216.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.002>