

Синтез та дослідження структурних, оптичних і фотокаталітичних характеристик V_2O_5/TiO_2 наноконкомпозитів

Т.О. Халявка^{1,*}, С.В. Камішан¹, М.М. Ціба¹, С.М. Щербаков²

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. генерала Наумова, 13, 03164 Київ, Україна

² Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України, вул. Терещенківська, 2, МСП-1, 01601 Київ, Україна

(Отримано 22.02.2016; у відредагованій формі – 09.06.2016; опубліковано online 21.06.2016)

Мезопоруваті V_2O_5/TiO_2 наноконкомпозити отримано за допомогою цитратного методу. Синтезовані матеріали досліджено з використанням РФА, СЕМ, ЕДС, ТЕМ, БЕТ та УФ і видимої спектроскопії. Встановлено, що підвищення вмісту V_2O_5 у композитах призводить до збільшення розмірів кристалітів, параметрів решітки, середнього радіусу пор та до зменшення питомої поверхні і середнього об'єму пор. Ізотерми композитів відповідають типу IV класифікації ІЮПАК для мезопоруватих матеріалів з H1 типом петлі гістерезису. У спектрах поглинання наноконкомпозитів спостерігається батохромний зсув, їх ширина забороненої зони зменшується. Композитні матеріали виявили підвищену фотокаталітичну активність у деструкції родаміну при УФ опроміненні у порівнянні з чистим TiO_2 .

Ключові слова: Оксид ванадію, Діоксид титану, Наноконкомпозити, СЕМ, ЕДС, ТЕМ, БЕТ, РФА, Спектроскопія, Фотокаталіз.

DOI: 10.21272/jnep.8(2).02035

PACS numbers: 82.50.m, 82.65. + r

1. ВСТУП

На сьогоднішній день актуальною проблемою є пошук систем на основі широкозонних напівпровідників з можливістю широкого їх практичного застосування, зокрема, у вирішенні проблем захисту навколишнього середовища, перетворення світлової сонячної енергії в хімічну та електричну, створення сенсорів і пристроїв нанофотоніки.

Найбільш відомим з широкозонних напівпровідників вважається діоксид титану (TiO_2). Його фотохімічна активність лежить в УФ-області спектра (ширина забороненої зони TiO_2 близько 3,2 eV), що обмежує можливості його застосування. Появи поглинання у видимому діапазоні світла можна досягти шляхом отримання композитних матеріалів типу діоксид титану – напівпровідник. Відносно низьку ширину забороненої зони (близько 2,5 eV) має оксид ванадію (V_2O_5), що дає можливість його використання для синтезу композитів. Крім того, ванадійвмісні матеріали широко використовують у каталізі [1-3].

Для отримання композитів на основі оксидів ванадію та титану використовують методи хімічної конденсації парів [4], ультразвуковий [5], золь-гель [6] та інші.

Метою нашої роботи було отримання нанорозмірних композитів V_2O_5/TiO_2 за допомогою простого та легкодоступного цитратного методу та дослідження їх характеристик з використанням РФА, СЕМ, ЕДС, ТЕМ, БЕТ та УФ і видимої спектроскопії.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Наноконкомпозитні матеріали на основі оксидів титану та ванадію було синтезовано цитратним методом. Для цього приготовлено вихідні суміші: полімер тетрабутоксид титан (IV) (Aldrich) (3 г), лимонна кислота, гліцерин, а також добавки оксиду ванадію – 0,1 г, 0,2 г, 0,3 г, 0,5 г і 0,7 г, отримані зразки позна-

чено як $0,1V_2O_5/TiO_2$, $0,2V_2O_5/TiO_2$, $0,3V_2O_5/TiO_2$, $0,5V_2O_5/TiO_2$ та $0,7V_2O_5/TiO_2$ відповідно. Для отримання чистого діоксиду титану брали таку ж суміш, але без добавок оксиду ванадію. Суміші прожарювали при 500 °C протягом 2 годин в присутності кисню повітря в муфельній печі. Після охолодження отримані порошки ретельно розтирали до отримання однорідної маси. Крім того, для порівняння оксид ванадію також було прожарено в аналогічних умовах. Такий метод синтезу дозволяє легко варіювати співвідношеннями компонентів в зразках.

Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі «ДРОН-4-07» (Росія) при $CuK\alpha$ -випромінюванні (з мідним анодом та нікелевим фільтром) у відображеному пучку та геометрії реєстрації по Бреггу-Брентано ($2\theta = 10-70^\circ$). Дифрактограми усіх зразків реєстрували в ідентичних умовах. Розміри кристалітів D_{hkl} було розраховано по уширенню найінтенсивнішої смуги з використанням рівняння Дебая-Шеррера [7]: $D = 0,9\lambda/\Delta\cos\theta$, де 0,9 – константа, $\lambda = 0,154$ нм – довжина хвилі, нм, Δ – кутове уширення піків, виміряне із дифрактограми, θ – кут Брегга з дифрактограми. Міжплощинну відстань (d , нм) було розраховано за допомогою рівняння Вульфа-Брегга: $n\lambda = 2d\sin\theta$, де $n = 1$ – порядок відображення, $\lambda = 0,154$ нм – довжина хвилі, нм, d – міжплощинна відстань, нм, θ – кут відображення, град. Таким чином, $d = n\lambda/2\sin\theta$.

Електронні знімки поверхні порошоків, а також їх елементний аналіз було здійснено за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ; SEM JSM +6490 LV, JEOL, Японія) з інтегрованою системою електроннозондового аналізу INCA Energy на базі енерго-і хвильодисперсійних спектрометрів (EDS + WDS, OXFORD, Велика Британія) з системою HKL Channel (OXFORD). З використанням сигналів вторинних електронів отримано топографічні зображення поверхні, а з використанням відбитих електронів – відомості про

* takhalyavka@ukr.net

склад поверхні та її неоднорідність.

Просвічуюча електронна мікроскопія (ТЕМ) для отриманих матеріалів була проведена на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1200 EX (фірма JEOL, Японія).

Величини питомої поверхні зразків ($S_{\text{пит}}$), а також розподіл пор було визначено за допомогою приладу Quantachrom NovaWin2. Питому поверхню зразків ($S_{\text{пит}}$) визначали методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) за ізотермами сорбції-десорбції азоту [8]. Радіус пор ($R_{\text{сер}}$), а також об'єм пор ($V_{\text{сер}}$) обраховували за десорбційними гілками ізотерм за методом Баррета-Джойнера-Галенди [9].

Спектри поглинання композитів реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 у діапазоні хвиль 200-1000 нм. Значення ширини забороненої зони E_g оцінювалося із залежностей $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$ при екстраполяції лінійної ділянки спектру до перетину з віссю абсцис, тобто при $(ah\nu) = 0$.

Фотокаталітичну активність вивчали на прикладі модельної реакції деструкції катіонного барвника родаміну (РД) у водних розчинах при вмісті нанокompозиту 2 г/л. Родамін є моделлю барвників, що забруднюють водні стоки в текстильному виробництві, виробництві барвників, тощо.

Мірою фотокаталітичної активності зразків було обрано константу швидкості (k_d) реакції, яка була обрахована з використанням кінетичного рівняння першого порядку. Опромінення проводили ртутною лампою БУВ-30 (Росія) з максимумом випромінювання при 254 нм при кімнатній температурі в циліндричному кварцовому реакторі, забезпеченому мішалкою. Зміну концентрації барвника контролювали спектрофотометрично (Shimadzu UV-2450, Японія). Перед опроміненням проводили сорбцію РД на досліджуваних зразках протягом двох годин до встановлення сорбційної рівноваги.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Структурні дослідження зразків

Дослідження складу отриманих композитних матеріалів V_2O_5/TiO_2 за допомогою рентгеноспектрального аналізу на основі методу енергетичної дисперсії електронів показало, що у спектрі характеристичного рентгенівського випромінювання, що виникає при взаємодії електронного зонду з поверхнею зразку присутні піки титану, ванадію та оксигену (рис. 1).

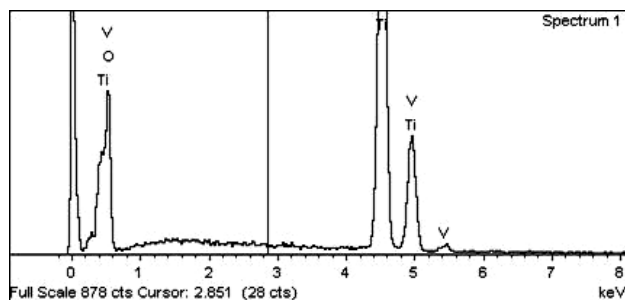


Рис. 1 – Енерго-дисперсійний спектр композиту $0,3V_2O_5/TiO_2$

На енерго-дисперсійній карті розподілу елементів видно, що вони розташовуються рівномірно (рис. 2).

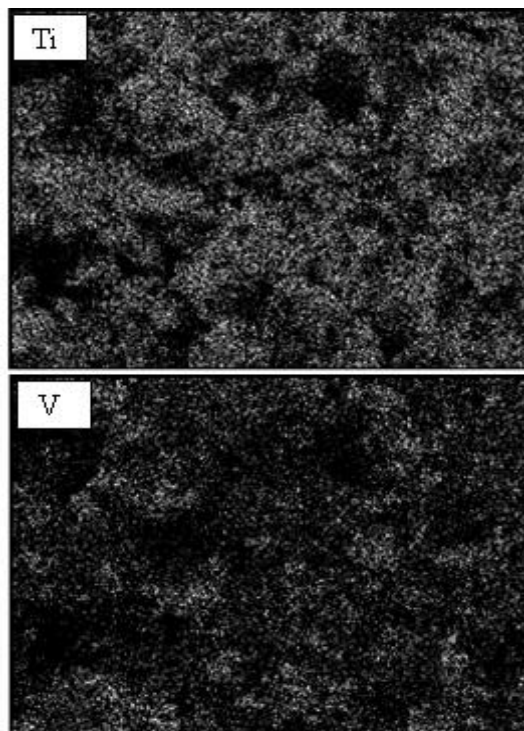


Рис. 2 – Енерго-дисперсійна карта розподілу елементів Ti та V (на прикладі $0,2V_2O_5/TiO_2$)

Композити являють собою агломерати сферичної форми розмірами близько 1 мкм з однорідним складом поверхні, що підтверджується СЕМ-знімками, отриманими з використанням сигналів вторинних та відбитих електронів (рис. 3). Це поруваті матеріали, бо на зображенні присутні пори (темні плями).

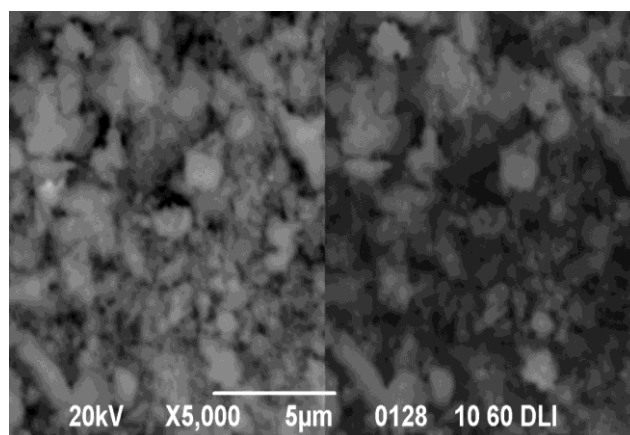


Рис. 3 – СЕМ-знімки композиту $0,5V_2O_5/TiO_2$ в режимі вторинних електронів (ліворуч) та відбитих електронів (праворуч)

З використанням просвічуючої електронної мікроскопії було встановлено, що агломерати сформовані із часток розмірами близько 10 нм у випадку діоксиду титану та близько 20-25 нм для композитних зразків.

Дослідження порошоків за допомогою рентгенофа-

зового аналізу вказує на отримання висококристалізованих матеріалів (рис. 4). На дифрактограмі чистого діоксиду титану (рис. 4а) присутні інтенсивні піки при $2\theta = 25,4; 37,8; 48,0; 55,3$, які відносять до фази анатазу та при $2\theta = 27,4; 41,2; 54,2$, що характерні для фази рутилу.

Для всіх композитних зразків також виявлено піки при $2\theta = 25,4; 37,96; 48,16; 55,24; 62,84; 75,16$, що відносять до фази анатазу, та піки при $2\theta = 27,56; 54,0; 68,96; 70,4$, характерні для фази рутилу (рис. 4б). Значних перетворень піків анатазу та рутилу з появою та підвищенням кількості оксиду ванадію не спостерігається, що свідчить про те, що змін фаз діоксиду титану в композитних порошках не відбувається.

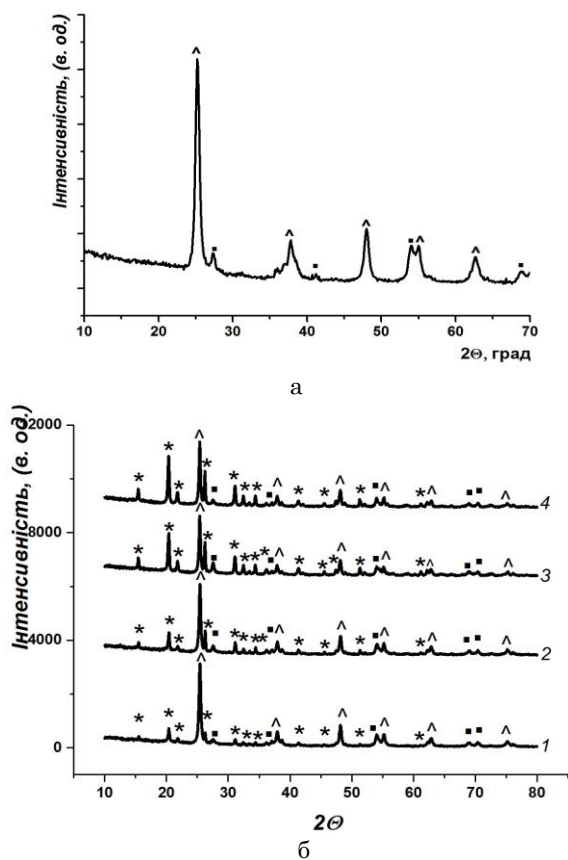


Рис. 4 – Дифрактограми деяких отриманих зразків: а: TiO₂, б: 1 – 0,1V₂O₅/TiO₂, 2 – 0,2V₂O₅/TiO₂, 3 – 0,5V₂O₅/TiO₂, 4 – 0,7V₂O₅/TiO₂ (* – V₂O₅, ^ – анатаз, ■ – рутил)

В усіх композитних зразках виявлено піки, характерні для V₂O₅ ($2\theta = 15,44; 20,4; 21,8; 26,24; 31,08; 32,48; 33,44; 34,36; 36,2; 41,4; 45,56; 47,44; 48,92; 51,32$ та $62,2$), інтенсивність яких зростає зі збільшенням кількості оксиду ванадію у порошку. Піків, характерних для фази брукіту, не виявлено.

Розміри кристалітів в агломератах діоксиду титану, розраховані за допомогою рівняння Дебая-Шеррера, складають для чистого діоксиду титану: анатаз (А) – 11,68 нм, рутил (Р) – 7,67 нм (табл. 1).

Розміри кристалітів у композитних зразках у порівнянні з TiO₂ зростають, що добре узгоджується з результатами просвічуючої електронної мікроскопії та літературними даними [10].

Таблиця 1 – Рентгенографічні параметри зразків

Зразок	Фаза	Параметри компірки, Å	<i>d</i> , нм	<i>D</i> _{hkl} , нм
			<i>hkl</i>	
TiO ₂	А	<i>a</i> = 3,7774 <i>c</i> = 9,2034	0,353 (101)	11,68 (101)
	Р	<i>a</i> = 4,5740 <i>c</i> = 2,9577	0,327 (110)	7,67 (110)
0,1V ₂ O ₅ /TiO ₂	А	<i>a</i> = 3,9593 <i>c</i> = 9,1388	0,350 (101)	21,06 (101)
	Р	<i>a</i> = 4,6089 <i>c</i> = 2,9251	0,325 (110)	6,61 (110)
	V ₂ O ₅	<i>a</i> = 6,0366 <i>c</i> = 3,6308	0,350 (010)	21,14 (010)
0,2V ₂ O ₅ /TiO ₂	А	<i>a</i> = 3,8949 <i>c</i> = 9,2448	0,350 (101)	23,54 (101)
	Р	<i>a</i> = 4,6081 <i>c</i> = 2,9221	0,324 (110)	12,28 (110)
	V ₂ O ₅	<i>a</i> = 6,0359 <i>c</i> = 3,6275	0,435 (010)	24,91 (010)
0,5V ₂ O ₅ /TiO ₂	А	<i>a</i> = 3,7908 <i>c</i> = 9,3877	0,350 (101)	24,27 (101)
	Р	<i>a</i> = 4,6189 <i>c</i> = 2,9336	0,323 (110)	16,78 (110)
	V ₂ O ₅	<i>a</i> = 6,8624 <i>c</i> = 3,2626	0,435 (010)	24,82 (010)
0,7V ₂ O ₅ /TiO ₂	А	<i>a</i> = 3,7959 <i>c</i> = 9,3822	0,351 (101)	26,34 (101)
	Р	<i>a</i> = 4,6166 <i>c</i> = 2,9356	0,324 (110)	10,72 (110)
	V ₂ O ₅	<i>a</i> = 6,8657 <i>c</i> = 3,2659	0,436 (010)	27,44 (010)

Так, зі збільшенням кількості оксиду ванадію у композитних зразках розміри кристалітів анатазу зростають від 21,06 нм до 26,34 нм, при цьому змінюються міжплощинна відстань від 0,350 до 0,351 нм та параметри решітки: значення *a* зменшується від 3,95925 до 3,79590 Å, а значення *c* збільшується від 9,13882 до 9,38219 Å.

У ряду від 0,1V₂O₅/TiO₂ до 0,7V₂O₅/TiO₂ розміри кристалітів рутилу також зростають від 6,61 нм до 10,72 нм, при цьому міжплощинна відстань зменшується від 0,325 до 0,324 нм, а параметри решітки збільшуються: величина *a* зростає від 4,60888 до 4,61662 Å, а *c* – від 2,92513 до 2,93561 Å.

При збільшенні розмірів кристалітів оксиду ванадію від 21,14 нм до 27,44 нм міжплощинна відстань зростає від 0,350 до 0,436 нм, величина *a* зростає від 6,03661 до 6,86565 Å, а *c* зменшується від 3,63081 до 3,26599 Å.

3.2 Текстульні дослідження композитів

Дослідження отриманих при 20 °С ізотерм сорбції-десорбції азоту для синтезованих зразків показало наявність петлі гістерезису (рис. 5), що свідчить про мезопорувату структуру порошків [11] та узгоджується з даними скануючої електронної мікроскопії (рис. 3). Ізотерми відповідають типу IV класифікації ІЮПАК для мезопоруватих матеріалів з N1 типом петлі гістерезису [12].

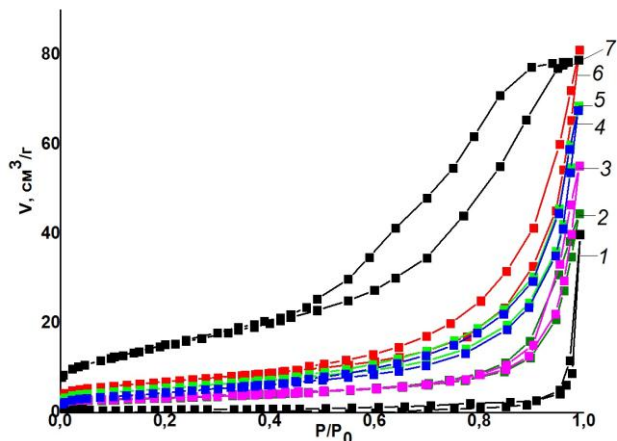


Рис. 5 – Ізотерми сорбції-десорбції азоту, отримані при 20 °С для досліджуваних зразків: 1 – V₂O₅, 2 – 0,7V₂O₅/TiO₂, 3 – 0,5V₂O₅/TiO₂, 4 – 0,3V₂O₅/TiO₂, 5 – 0,2V₂O₅/TiO₂, 6 – 0,1V₂O₅/TiO₂, 7 – TiO₂

Область розподілу пор для діоксиду титану, оксиду ванадію та композитів представлена на рис. 6. Для чистого діоксиду титану характерне переважання пор розміром до 10 нм, а для композитів – до 25 нм (рис. 7).

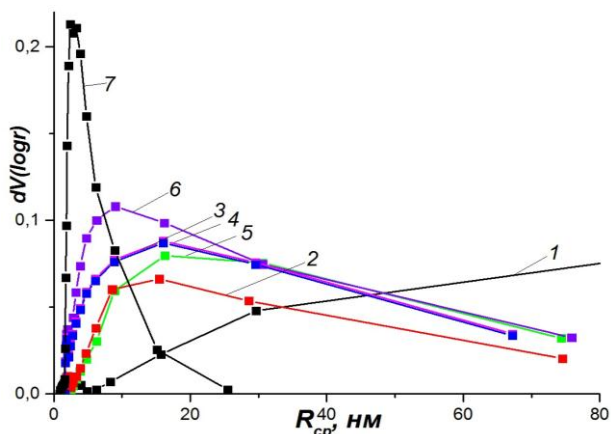


Рис. 6 – Розподіл пор за розмірами для V₂O₅ (1), TiO₂ (7) та композитних зразків (2 – 0,7V₂O₅/TiO₂, 3 – 0,2V₂O₅/TiO₂, 4 – 0,3V₂O₅/TiO₂, 5 – 0,5V₂O₅/TiO₂, 6 – 0,1V₂O₅/TiO₂)

Питома поверхня композитів зростає у порівнянні з оксидом ванадію та зменшується порівняно з діоксидом титану. Зі збільшенням кількості V₂O₅ у зразку питома поверхня зменшується від 24,65 до 11,51 м²/г (табл. 2).

Ці результати погоджуються з ПЕМ та рентгенографічними даними, так як при підвищенні кількості оксиду ванадію збільшуються розміри кристалітів для усіх фаз, а це призводить до зменшення питомої поверхні зразків. Середній об'єм пор менше, ніж у TiO₂, та більше, ніж у V₂O₅. Середній радіус пор композитних зразків більше, ніж діоксиду титану та оксиду ванадію (табл. 2).

Таким чином, у ряду зразків від 0,1V₂O₅/TiO₂ до 0,7V₂O₅/TiO₂ питома поверхня та середній об'єм пор зменшується, а середній радіус пор збільшується.

Таблиця 2 – Текстурні характеристики й ширина забороненої зони зразків

Зразок	S _{питг} , м ² /г	V _{сер} , см ³ /г	R _{сер} , нм	E _г , eV
TiO ₂	43,9	0,14	5,83	3,48
V ₂ O ₅	3,65	0,06	3,37	2,5 (літературні дані)
0,1V ₂ O ₅ /TiO ₂	24,65	0,13	10,2	2,65
0,2V ₂ O ₅ /TiO ₂	20,19	0,11	10,5	2,59
0,3V ₂ O ₅ /TiO ₂	15,62	0,09	12,4	2,50
0,5V ₂ O ₅ /TiO ₂	12,28	0,08	13,9	2,34
0,7V ₂ O ₅ /TiO ₂	11,51	0,07	11,9	2,29

3.3 Оптичні дослідження

За допомогою спектрофотометричного аналізу було досліджено спектри поглинання композитів (рис. 7) та визначено їх величини ширини забороненої зони (табл. 2).

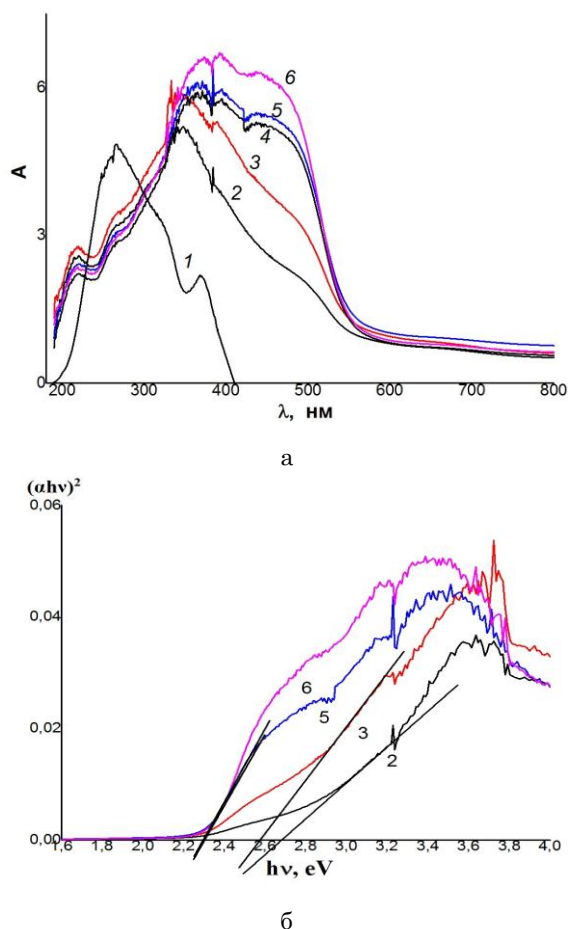


Рис. 7 – Спектри поглинання зразків: 1 – TiO₂, 2 – 0,1V₂O₅/TiO₂, 3 – 0,2V₂O₅/TiO₂, 4 – 0,3V₂O₅/TiO₂, 5 – 0,5V₂O₅/TiO₂, 6 – 0,7V₂O₅/TiO₂ (а) та залежності (αhv)² від hv (б)

Ширина забороненої зони композитних матеріалів зменшується в порівнянні з шириною забороненої зони чистого діоксиду титану (табл. 2), але близька до величини E_г, характерної для оксиду ванадію. У ряду від 0,1V₂O₅/TiO₂ до 0,7V₂O₅/TiO₂ величини E_г зменшуються від 2,65 до 2,3. У спектрах пог-

линання наноккомпозитів спостерігається батохромний зсув у порівнянні зі смугою поглинання чистого TiO_2 (рис. 7), що може бути наслідком формування нових електронних рівнів [13].

3.4 Фотокаталітичні властивості

При опроміненні водного розчину РД УФ світлом відбувається фотохімічна реакція деструкції барвника з константою швидкості $0,17 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (рис. 8, зразок 1). У присутності фотокаталізаторів швидкість реакції значно збільшується та залежить від складу та структури каталізатора (рис. 8, зразки 2-7).

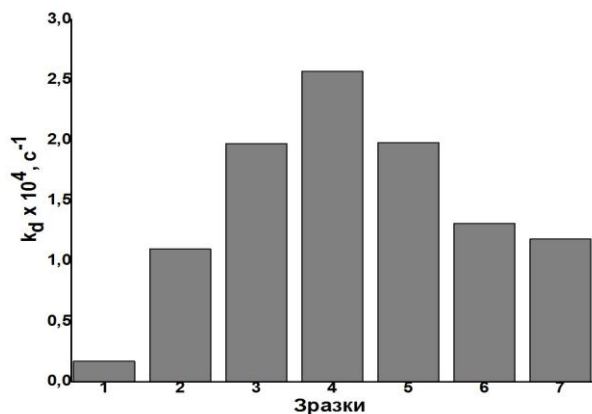


Рис. 8 – Фотокаталітична активність композитів: 1 – без композиту, 2 – TiO_2 , 3 – $0,1V_2O_5/TiO_2$, 4 – $0,2V_2O_5/TiO_2$, 5 – $0,3V_2O_5/TiO_2$, 6 – $0,5V_2O_5/TiO_2$, 7 – $0,7V_2O_5/TiO_2$

Опромінення водного розчину РД у присутності фотокаталізаторів призводить до зникнення смуг поглинання барвника без появи нових (рис. 9).

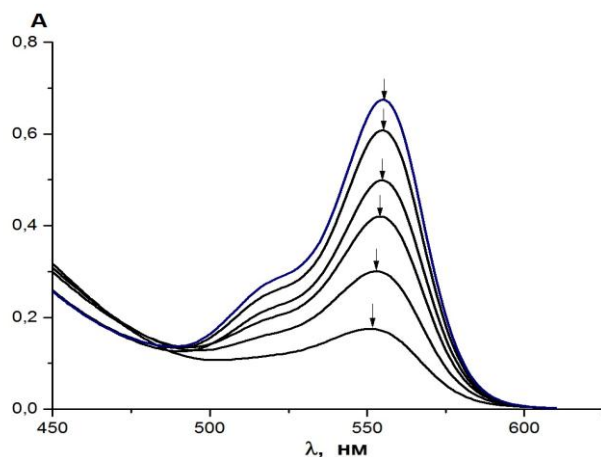


Рис. 9 – Зміна спектрів поглинання водного розчину РД у присутності $0,2V_2O_5/TiO_2$

Розклад РД супроводжується незначним зсувом (4 нм) максимуму смуги поглинання в короткохвильову область (рис. 9). Згідно [14], таке зміщення відповідає деетилуванню молекули барвника переважно на поверхні каталізатора, а процес деградації хромофору відбувається переважно в розчині. Далі відбувається доокиснення напівпродуктів [15].

Композитні зразки проявили підвищену фотокаталітичну активність у порівнянні з діоксидом тита-

ну ($k_d = 1,1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$). У ряду від $0,1V_2O_5/TiO_2$ до $0,2V_2O_5/TiO_2$ величина константи швидкості реакції зростає від $1,97 \times 10^{-4}$ до $2,57 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Далі зі збільшенням вмісту оксиду ванадію значення k_d зменшується від $2,57 \times 10^{-4}$ до $1,18 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Таким чином, найбільшою активністю характеризувався зразок $0,2V_2O_5/TiO_2$. Оксид ванадію не виявив фотокаталітичної активності у досліджуваній реакції. Підвищення фотоактивності композитних зразків можна пов'язати зі зменшенням ширини забороненої зони [6], з появою гетеропереходів між фазами, які викликають розділення зарядів, та збільшенням часу їхнього життя шляхом зниження швидкості рекомбінації електронів і дірок.

Підвищення кількості оксиду ванадію (більше 0,2 г) у композиті призводить до зменшення його активності, бо в цьому випадку V_2O_5 може слугувати центрами рекомбінації електронів та дірок.

Таким чином, композитні матеріали є перспективними фотокаталізаторами, які можна використовувати в екологічному фотокаталізі для очистки промислових стоків від різних органічних забруднювачів, зокрема, стійких в оточуючому навколишньому середовищі барвників.

4. ВИСНОВКИ

За допомогою цитратного методу синтезовано V_2O_5/TiO_2 наноккомпозити, які складаються з однорідних агломератів сферичної форми. Рентгеноспектральний аналіз на основі методу енергетичної дисперсії електронів вказує на присутність елементів титану, ванадію і кисню, рівномірно розподілених у композитних матеріалах.

Дослідження зразків за допомогою рентгенофазового аналізу вказує на отримання високотришарованих матеріалів та на присутність фаз анатазу, рутилу й оксиду ванадію. Піків, характерних для фази брукіту, не виявлено.

Міжплощинна відстань композитів зменшується, а параметри решітки та розміри кристалітів збільшуються у порівнянні з чистим діоксидом титану.

Ізотерми отриманих наноккомпозитів відповідають типу IV класифікації ІЮПАК для мезопоруватих матеріалів з H1 типом петлі гістерезису.

Питома поверхня композитів зростає у порівнянні з оксидом ванадію та зменшується порівняно з діоксидом титану, що узгоджується з рентгенографічними даними та ПЕМ, так як при підвищенні кількості оксиду ванадію збільшуються розміри кристалітів для усіх фаз, а це призводить до зменшення питомої поверхні зразків. Середній об'єм пор композитів менше, ніж у TiO_2 , та більше, ніж у V_2O_5 , а середній радіус пор більше, ніж діоксиду титану та оксиду ванадію. Для композитів характерне переважання пор розміром до 25 нм.

У спектрах поглинання наноккомпозитів спостерігається батохромний зсув у порівнянні зі смугою поглинання чистого TiO_2 , що може бути наслідком формування нових електронних рівнів. Ширина забороненої зони композитних матеріалів зменшується у порівнянні з шириною забороненої зони чистого діоксиду титану, але близька до величини E_g , характерної для оксиду ванадію.

Композитні матеріали виявили підвищену фотокаталітичну активність у деструкції родаміну при УФ опроміненні у порівнянні з чистим TiO_2 що може бути пов'язано зі зменшенням ширини забороненої зони, з появою гетеропереходів між фазами, які викликають розділення зарядів, та збільшенням часу їхнього жит-

тя шляхом зниження швидкості рекомбінації електронів і дірок. Підвищення кількості оксиду ванадію (більше 0,2 г) у композиті призводить до зменшення його активності, позаяк у цьому випадку V_2O_5 може слугувати центрами рекомбінації електронів та дірок.

Synthesis and Study of the Structural, Optical and Photocatalytic Characteristics of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Nanocomposites

T.A. Khalyavka¹, S.V. Camyshan¹, N.N. Tsyba¹, S.N. Scherbakov²

¹ Institute for sorption and problems of endoecology, NAS of Ukraine, 13, General Naumov St., 03164 Kyiv, Ukraine

² M.G. Kholodny Institute of Botany, NAS of Ukraine, 2, Tereshenkiuska St., MSP-1, 01601 Kyiv, Ukraine

Mesoporous $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ nanocomposites were obtained by citrate method. The prepared materials were characterized by XRD, SEM, EDS, TEM, BET and UV-Vis spectroscopy. The composites presented typical IUPAC IV isotherms with type H1 hysteresis loops, revealing the mesoporous structure. It was observed that increasing of V_2O_5 in composites leads to an increase of crystallite size, lattice parameters, the average pore radius and reduces the specific surface area and average pore volume. A red shift of the absorption edge and the reduced band gap were observed for $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ nanocomposites. Composite samples showed enhancement of the photocatalytic activity in the destruction of rhodamine under UV irradiation as compared to pure TiO_2 .

Keywords: Vanadium oxide, Titanium dioxide, Nanocomposites, SEM, TEM, EDS, BET, XRD, UV-Vis Spectroscopy, Photocatalysis.

Синтез и исследование структурных, оптических и фотокаталитических характеристик $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ нанокompозитов

Т.А. Халявка¹, С.В. Камышан¹, Н.Н. Цыба¹, С.Н. Щербаков²

¹ Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. генерала Наумова, 13, 03164 Киев, Украина

² Институт ботаники им. Н.Г. Холодного НАН Украины, ул. Терещенковская, 2, МСП-1, 01601 Киев, Украина

Мезопористые $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ нанокompозиты получены с помощью цитратного метода. Синтезированные материалы исследованы с использованием РФА, СЭМ, ЭДС, ТЭМ, БЭТ, УФ и видимой спектроскопии. Изотермы композитов соответствуют типу IV классификации ИЮПАК для мезопористых материалов с H1 типом петли гистерезиса. Установлено, что повышение содержания V_2O_5 в композитах приводит к увеличению размеров кристаллитов, параметров решетки, среднего радиуса пор и к уменьшению удельной поверхности и среднего объема пор. В спектрах поглощения нанокompозитов наблюдается bathochromic сдвиг, их ширина запрещенной зоны уменьшается. Композитные материалы проявили повышенную фотокаталитическую активность в деструкции родамина при УФ облучении по сравнению с чистым TiO_2 .

Ключевые слова: Оксид ванадия, Диоксид титана, Нанокompозиты, СЭМ, ТЭМ, ЭДС, БЭТ, РФА, Спектроскопия, Фотокатализ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- V.A. Zazhigalov, E.A. Diyuk, V.V. Sidorchuk, T.I. Mironyuk, *Kinet. Catal.* **50**, 587 (2009).
- M. Aslam, I.M.I. Ismail, T. Almeelbi, N. Salah, S. Chandrasekaran, A. Nameed, *Chemosphere* **117**, 115 (2014).
- A.W. Lothongkum, P. Sethapokin, P. Ouraipryvan, *J. Indust. Engin. Chem.* **25**, 288 (2014).
- W. Cha, S. Chin, E. Park, S.-T. Yun, J. Jurng, *Powder Technol.* **258**, 352 (2014).
- C. Zhao, S. Feng, W. Chen, X. Li, Y. Song, J. Cao, *Phys. Proc.* **48**, 38 (2013).
- M. Gurulakshmi, M. Selvaraj, A. Selvamani, P. Vijayan, N.R. Sasi Rekha, K. Shanthi, *Appl. Catal. A* **449**, 31 (2012).
- A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie* (Dunot: Paris: 1956).
- S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
- V. Houskova, V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1623 (2008).
- S. Lowell, J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity* (Chapman & Hall: London: 1998).
- K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
- F.E. Oropeza, B. Davies, R.G. Palgrave, R.G. Egdell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7882 (2011).
- H. Sung-Suh, J. Choi, H. Hah, S. Koo, Y. Bae, *J. Photochem. Photobiol. A* **163**, 37 (2004).
- Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, H. He, Z. Wang, *J. Haz. Mater.* **162**, 1477 (2009).