

16. Романкевич О. В. Изотерма абсорбции при образовании сольватов сорбат – полимер / О. В. Романкевич // Доп. НАН України. – 2006. – № 4. – С. 148–151.
17. Кричевский Г. Е. Химическая технология текстильных материалов / Г. Е. Кричевский, М. В. Корчагин, А. В. Сенахов. – М. : Легпромбытиздат, 1985. – 640 с.
18. Multilayer Thin Films / ed. G. Decher, J. B. Schlenoff. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 524 p.
19. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984. – 306 с.

Романкевич О. В., Редько Я. В.

## СОРБЦІЯ НАНОЧАСТИНОК ПРИ ОСАДЖЕННІ ШАРІВ

Статтю присвячено вивченню процесу самоорганізації шару поліанілінових наночастинок при гетерокоагуляції на поліамідних волокнах. Показано, що розподіл за розмірами дисперсії поліаніліну, одержаної окиснювальною конденсацією аніліну, є нормальним з максимумом при 150 нм. Встановлено, що опір багатошарових волоконних матеріалів з поліаніліновим покриттям, одержаним методом *layer-by-layer*, залежить від кількості шарів і типу ПАР. Процес гетерокоагуляції поліанілінових частинок на поліамідних волокнах описано за допомогою квазіхімічної моделі реакції. Показано, що в цих умовах виникають структури з обмеженою тривалістю існування і з подальшою самоорганізацією.

**Ключові слова:** волоконні матеріали з провідністю, поліанілін, гетерокоагуляція, самоорганізація наночастинок.

Матеріал надійшов 11.01.2016

УДК 544.526.5+549.514.6.352.26

Халявка Т. О., Камішан С. В.

## МЕЗОПОРУВАТІ НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

Отримано мезопоруваті нанорозмірні композитні матеріали на основі оксидів цинку, олова, ванадію та титану за допомогою цитратного методу. За допомогою рентгенофазового аналізу в усіх композитах виявлено фази анатазу та рутилу. Встановлено, що композити складаються з агрегатів округлої форми величиною близько 2 мкм, а розміри їхніх кристалітів у порівнянні з  $\text{TiO}_2$  зростають від 9,5 до 21,4 нм. Виявлено, що в спектрах поглинання  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  та  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  спостерігається батохромний зсув, а у  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  – гіпсохромний. Ширина забороненої зони композитів зменшується в порівнянні з чистим діоксидом титану. Нанокompозитні зразки виявили підвищену фотокаталітичну активність у реакції деструкції органічного барвника сафраніну Т у водних розчинах при УФ-опроміненні в порівнянні з чистими оксидами титану, цинку та ванадію.

**Ключові слова:** нанокompозити, оксиди титану, цинку, ванадію, олова, фотокаталіз.

### Вступ

При фотокаталітичному способі очищення водних розчинів від токсичних речовин

у більшості випадків використовують діоксид титану, який є дешевим та нетоксичним каталізатором [1, с. 34; 2, с. 1627]. Крім того, після закінчення реакції його можна легко відділити від

розчину фільтруванням або центрифугуванням. Однак у чистому напівпровіднику спостерігається високий ступінь рекомбінації фотогенерованих електронів та дірок [3, с. 74; 4, с. 298], що суттєво знижує його фотокаталітичну активність. Збільшенню часу життя пари електрон – дірка може сприяти інтенсивне опромінення або сильне поглинання фотонів, кількість центрів рекомбінації на фотокаталізаторі, якими можуть виступати різні домішки [5, с. 94].

Одним зі шляхів підвищення фотокаталітичної активності діоксиду титану є отримання подвійних систем: діоксид титану – напівпровідник. У таких фотокаталізаторах спостерігається продуктивніший розподіл зарядів та збільшення часу їхнього життя шляхом міжфазового переносу зарядів. Перспективними матеріалами, які можна було б використати для отримання подвійних систем, є оксиди цинку, ванадію та олова, які використовують у каталітичних системах [6, с. 10; 7, с. 627; 8, с. 44].

Таким чином, метою нашої роботи було отримання та дослідження характеристик, а також фотокаталітичної та сорбційної активності чистого діоксиду титану та комбінованих зразків  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  та  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ .

### Експериментальна частина

Для отримання нанокompозитних зразків використовували полімер тетрабутоксититан (IV) (Aldrich), лимонну кислоту, гліцерин, а також добавки хлориду олова та оксидів цинку і ванадію в кількості 10 % від вмісту титану, відповідно, отримані зразки було позначено як  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  та  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ . Для отримання чистого діоксиду титану брали таку ж суміш, але без добавок. Суміші прожарювали при 500 °C протягом 2 годин у присутності кисню повітря в муфельній печі. Після охолодження отримані порошки ретельно розтирали до отримання однорідної маси. Крім того, для порівняння оксиди ванадію та цинку, які було використано для синтезу, також прожарили в аналогічних умовах. Такий метод синтезу дозволяє легко варіювати співвідношення компонентів у зразках.

Спектри поглинання отриманих матеріалів 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 спектра до перетину з віссю абсцис, тобто при  $(ah\nu) = 0$ .

СЕМ-знімки зразків було отримано за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) (SEM JSM + 6490 LV, JEOL, Японія).

Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі «ДРОН-4-07» (Росія) при  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні (з мідним анодом та нікелевим фільтром) у відображеному пучку та геометрії реєстрації за Бреггом – Brentano ( $2\Theta = 10\text{--}70^\circ$ ). Дифрактограми всіх зразків реєстрували в ідентичних умовах. Розміри кристалітів  $D_{hkl}$  розраховано за уширенням найінтенсивнішої смуги з використанням рівняння Дебая – Шеррера [9]:  $D = 0,9\lambda/\Delta\cos\Theta$ , де 0,9 – константа;  $\lambda = 0,154$  нм – довжина хвилі, нм;  $\Delta$  – кутове уширення піків, виміряне з дифрактограми;  $\Theta$  – кут Брегга з дифрактограми.

Величини питомої поверхні зразків ( $S_{\text{num}}$ ), а також розподіл пор було визначено за допомогою приладу Quantachrom NovaWin2. Питому поверхню зразків ( $S_{\text{num}}$ ) визначали методом Брунауера – Еммета – Теллера (БЕТ) за ізотермами сорбції-десорбції азоту [10]. Радіус пор ( $R_{\text{cep}}$ ), а також об'єм пор ( $V_{\text{cep}}$ ) обраховували за десорбційними гілками ізотерм за методом Баррета – Джойнера – Галенди [11].

Фотокаталітичну активність вивчали на прикладі модельної реакції деструкції катіонного барвника сафраніну Т (СФ) у водних розчинах при вмісті фотокаталізатора 2 г/л. Мірою фотокаталітичної активності зразків було обрано константу швидкості ( $k_d$ ) реакції. Опромінення проводили ртутною лампою БУВ-30 (Росія) з максимумом випромінювання при 254 нм за кімнатної температури в циліндричному кварцовому реакторі, забезпеченому мішалкою. Зміну концентрації барвника контролювали спектрофотометрично (Lambda 35, Perkin-Elmer Instruments). Перед опроміненням проводили сорбцію барвника на досліджуваних зразках до встановлення сорбційної рівноваги. Визначали відсоток сорбованого барвника ( $a$ , %).

### Результати та обговорення

Дослідження отриманих зразків за допомогою рентгенофазового аналізу вказує на отримання висококристалізованих матеріалів. На дифрактограмі як чистого діоксиду титану, так і композитів наявні інтенсивні піки при  $2\Theta = 25,4; 37,8; 48,0$ , які відносять до фази анатазу, та при  $2\Theta = 27,4; 41,2; 54,2; 56,7$ , характерні для фази рутилу (рис. 1). Піків, характерних для фази брукіту, не виявлено.

Для композита  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  виявлено піки при  $2\Theta = 36,2; 56,6$ , характерні для фази цинкіту, для

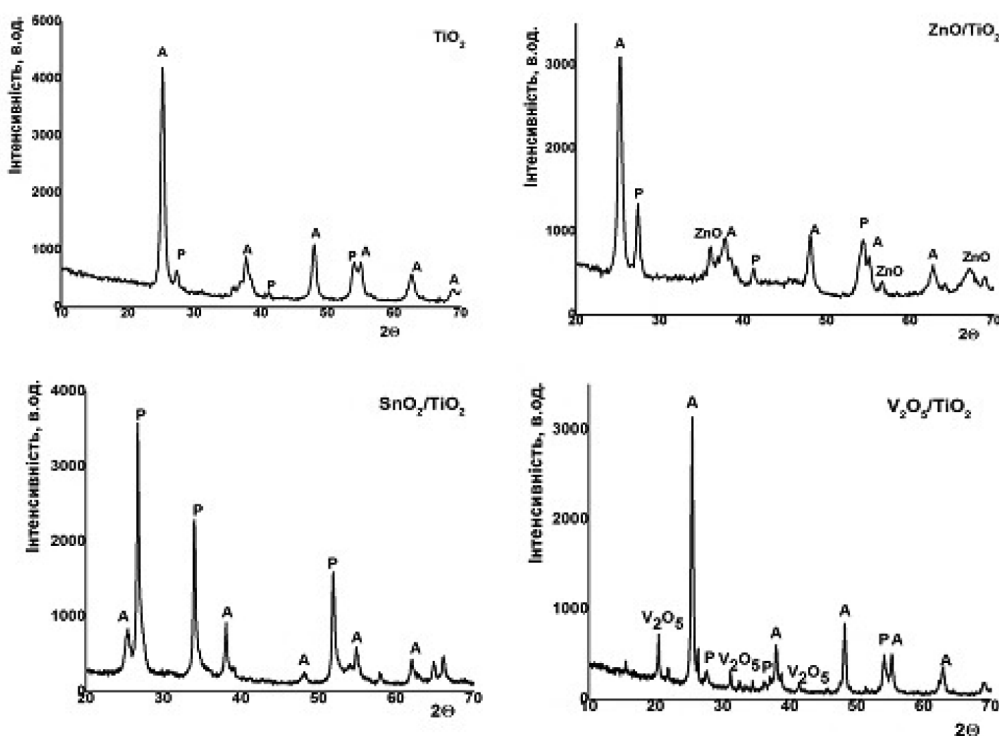


Рис. 1. Дифрактограми отриманих зразків

$V_2O_5/TiO_2$  виявлено піки, характерні для  $V_2O_5$  ( $2\theta = 15,44, 20,4, 21,8, 26,24, 31,08, 32,48, 33,44, 34,36, 36,2, 41,4, 45,56, 47,44, 48,92, 51,32$  та  $62,2$ ), для  $SnO_2/TiO_2$  спостерігається зсув піків рутилу  $TiO_2$  у бік менших кутів  $2\theta$ , тобто в бік рутилу  $SnO_2$ .

Аналіз СЕМ-знімків зразків показав, що вони складаються з агломератів округлої форми розмірами близько 2 мкм (рис. 2).

Розміри кристалітів в агломератах для зразка діоксиду титану, розраховані за допомогою рівняння Дебая – Шеррера, становлять 9,5 нм, у випадку цинковмісного зразка їхня величина зростає до 21,1 нм, олововмісного – 21,4 нм, ванадійовмісного – 24,3 нм, що узгоджується з літературними даними [12, с. 1627], позаяк наявність добавок прискорює кристалізацію діоксиду титану та призводить до збільшення розмірів кристалітів.

Дослідження отриманих при 20 °С ізотерм сорбції-десорбції азоту для синтезованих зразків показало наявність петлі гістерезису (рис. 3), що свідчить про мезопорувату структуру порошків [13, с. 55].

Текстурні характеристики зразків представлено в таблиці 1. Питома поверхня діоксиду титану збільшується в системах  $ZnO/TiO_2$  і  $SnO_2/TiO_2$  та зменшується у випадку  $V_2O_5/TiO_2$ . Середній об'єм пор збільшується в системі, що містить олово, а середній радіус пор – у системах з наявністю ванадію та олова.

Ширина забороненої зони композитних матеріалів зменшується в порівнянні з шириною забороненої зони чистого діоксиду титану (табл. 1). Величини  $E_g$  композитів  $ZnO/TiO_2$  та  $V_2O_5/TiO_2$  близькі до величин  $E_g$ , характерних для оксидів цинку й ванадію.

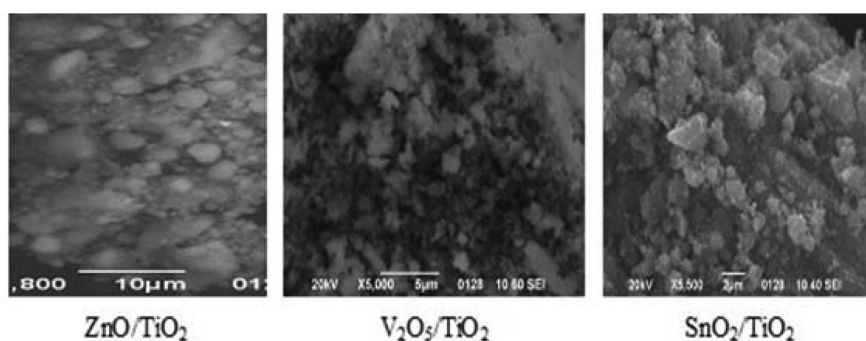


Рис. 2. СЕМ-знімки зразків

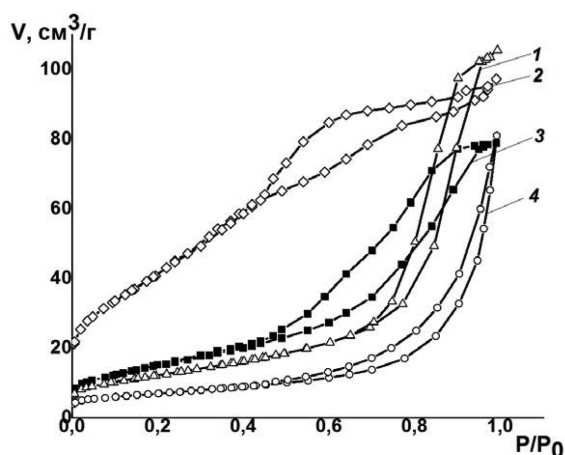


Рис. 3. Ізотерми сорбції-десорбції азоту, отримані при 20 °С для досліджуваних зразків: 1 –  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ; 2 –  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ ; 3 –  $\text{TiO}_2$ ; 4 –  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

Таблиця 1. Текстурні характеристики та ширина забороненої зони зразків

Зразок	Питома поверхня, $S_{\text{шт}}, \text{м}^2/\text{г}$	Середній об'єм пор, $V_{\text{ср}}, \text{см}^3/\text{г}$	Середній радіус, $R_{\text{ср}}, \text{нм}$	Ширина забороненої зони зразків, $E_g, \text{eV}$
$\text{TiO}_2$	43,9	0,14	5,8	3,48
$\text{ZnO}/\text{TiO}_2$	80,0	0,14	0,14	3,35
$\text{ZnO}$	5,2	0,07	3,47	3,36 (літературні дані)
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	47,6	0,17	7,3	3,33
$\text{SnO}_2$	—	—	—	3,54 (літературні дані)
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	12,3	0,09	13,9	2,34
$\text{V}_2\text{O}_5$	3,7	0,062	3,37	2,5 (літературні дані)

У спектрах поглинання нанокompозитів  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  та  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  спостерігається батхромний зсув у порівнянні зі смугою поглинання чистого  $\text{TiO}_2$ , що може бути наслідком формування нових електронних рівнів [14, с. 7887]. Для композита  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  виявлено гіпсхромний зсув смуги поглинання.

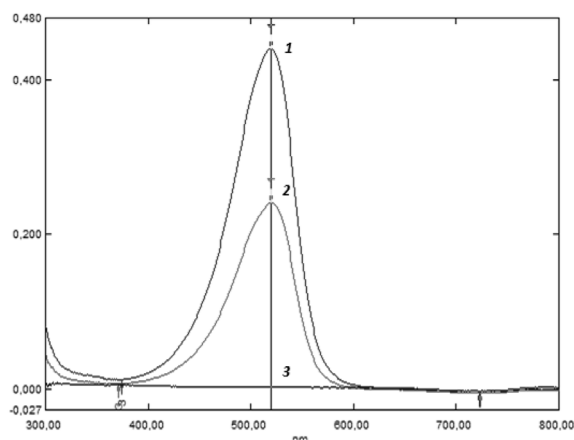


Рис. 4. Зміна спектрів поглинання водного розчину СФ у присутності  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ : 1 – вихідний розчин після встановлення сорбційної рівноваги; 2 – 30 хв опромінення; 3 – 60 хв опромінення

Сорбційна рівновага в системі композит – СФ встановлювалась за 2 години. При опроміненні водного розчину барвника протягом однієї години за відсутності фотокаталізаторів не відбувалося змін у смугах поглинання розчину. Додавання ж порошків призводить до зникнення смуг поглинання барвника (рис. 4).

Фотокаталітична реакція задовільно описується кінетичним рівнянням першого порядку. Оксиди ванадію та цинку не виявили високої фотокаталітичної активності в досліджуваній реакції (табл. 2).

Композитні зразки виявилися фотокаталітично активнішими в порівнянні з діоксидом титану, що можна пов'язати зі зменшенням ширини забороненої зони [8, с. 42; 14, с. 7888–7890], з появою гетеропереходів між фазами, які спричиняють

Таблиця 2. Фотокаталітична активність зразків при УФ-опроміненні в реакції деструкції СФ

Зразок	Адсорбція, $a, \%$	Константа швидкості деструкції, $k_d \times 10^{-4}, \text{с}^{-1}$
—	—	0,3
$\text{TiO}_2$	76,5	2,9
$\text{ZnO}$	3	0,4
$\text{ZnO}/\text{TiO}_2$	38,5	4,7
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	35,02	5,8
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,5	0,08
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	18,3	0,7

розділення зарядів, та збільшенням часу їхнього життя шляхом зниження швидкості рекомбінації електронів і дірок. Найактивнішими виявилися зразки  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  та  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ . Залежності величин константи швидкості деструкції СФ від кількості сорбованого барвника не виявлено.

## Висновки

Таким чином, за допомогою цитратного методу синтезу було отримано мезопоруваті нанокompозитні матеріали на основі оксидів

титану, цинку, ванадію та олова. Дослідження за допомогою рентгенофазового аналізу довели наявність фотокаталітично активних фаз анатазу та рутилу в усіх зразках. Розміри кристалітів наноккомпозитів зростають у порівнянні з чистим діоксидом титану, а ширина забороненої зони зменшується. Композитні зразки виявили підвищену фотокаталітичну

активність у реакції деструкції сафраніну Т у водних розчинах при УФ-опроміненні. Отже, отримані наноккомпозитні матеріали є перспективними фотокаталізаторами, які можна використовувати в екологічному фотокаталізі для очищення промислових стоків від різних органічних забруднювачів, зокрема стійких у навколишньому середовищі барвників.

#### Список літератури

1. Decomposition of perfluorooctanoic acid photocatalyzed by titanium dioxide: Chemical modification of the catalyst surface induced by fluoride ions / M. Sansotera, F. Persico, C. Pirola [et al.] // *Applied Catalysis. B : Environmental*. – 2014. – Vol. 148–149, № 27. – P. 29–35.
2. Photocatalytic degradation of benzenesulfonate on colloidal titanium dioxide / E. Szabó-Bárdos, O. Markovics, O. Horváth [et al.] // *Water Research*. – 2011. – Vol. 45, № 4. – P. 1617–1628.
3. Bard A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors / A. J. Bard // *Journal of Photochemistry*. – 1979. – Vol. 10. – P. 59–75.
4. Kamat P. V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces / P. V. Kamat // *Chemical Review*. – 1993. – Vol. 93. – P. 267–300.
5. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann // *Chemical Review*. – 1995. – Vol. 95. – P. 69–96.
6. Yin H. ZnO nanorod composite with quenched photoactivity for UV protection application / H. Yin, P. S. Casey // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 121. – P. 8–11.
7. Preparation, characterization and visible-light photocatalytic performances of composite films prepared from polyvinyl chloride and SnO<sub>2</sub> nanoparticles / Q. Luo, L. Wang, D. Wang [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 3, № 2. – P. 622–629.
8. Enhanced visible-light photocatalytic activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/STiO<sub>2</sub> nanocomposites / M. Gurulakshmi, M. Selvaraj, A. Selvamani [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 449. – P. 31–46.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 604 с.
10. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – Vol. 60, № 2. – P. 309–319.
11. Barrett E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Vol. 73, № 3. – P. 373–380.
12. Photoactive materials prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide: Part 2 – TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites / V. Houskova, V. Štengl, S. Bakardjiev, N. Murafa // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – Vol. 69, № 7. – P. 1623–1631.
13. Lowell S. Powder Surface Area and Porosity / S. Lowell, J. E. Shields. – London: Chapman & Hall, 1998. – 262 p.
14. Electronic basis of visible region activity in high area Sn-doped rutile TiO<sub>2</sub> photocatalysts / F. E. Oropeza, B. Davies, R. G. Palgrave, R. G. Egdel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13, № 17. – P. 7882–7891.

T. Khalyavka, S. Camyshan

### MESOPOROUS NANOCOMPOSITES BASED ON TITANIUM DIOXIDE AS PERSPECTIVE MATERIALS FOR WATER PURIFICATION

*Mesoporous nanoscale composite materials based on oxides of zinc, tin, vanadium and titanium were obtained by using the citrate method. Analysis of nitrogen sorption-desorption isotherms for the synthesized samples proved the presence of a hysteresis loop, which is the evidence for the mesoporous structure of the powders. X-ray analysis revealed a photocatalytically active phase of anatase and a phase of rutile in all the composites. It was found out that composites consist of agglomerates of a roundish shape about 2 μm in diameter, the size of their crystallites increasing from 9.5 nm to 21.4 nm as compared to TiO<sub>2</sub>. A specific surface area of the composite systems ZnO/TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> increased, whereas in the case of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> it decreased. The mean pore volume increased in the tin-containing system; the mean pore radius increased in systems with vanadium and tin. Hypsochromic shift of absorption spectra was observed for ZnO/TiO<sub>2</sub> and bathochromic one for V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, as compared to pure TiO<sub>2</sub>, which may be due to the formation of new electron states. A band gap of composites decreased as compared to pure TiO<sub>2</sub>. E<sub>g</sub> values of ZnO/TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> are close to the E<sub>g</sub> values typical of zinc and vanadium oxides. UV irradiation of aqueous solution of safranin T in the presence of photocatalysts leads to total disappearance of the dye absorption bands without emerging of new ones. Photocatalytic reaction is described satisfactorily by the first-order kinetic equation. Nanocomposite samples showed a higher photocatalytic activity in the destruction of safranin T dye under UV irradiation as compared to pure titanium, zinc, and vanadium oxides, which may be attributed to the narrowing of the band gap width and heterojunctions of two phases which act as a trap for photogenerated electrons and increase the rate of electron-hole recombination.*

**Keywords:** nanocomposites, oxides of titanium, zinc, vanadium, tin, photocatalysis.

Матеріал надійшов 10.01.2016