



UDK: 546.48'82:535

Ayapbergen SHIKNAZAROV,

O'zbekiston-Yaponiya yoshlar innovatsiya markazi tayanch doktoranti

E-mail: ashiknazarov@gmail.com

Shukur G'OFUROV,

O'zbekiston-Yaponiya yoshlar innovatsiya markazi tayanch doktoranti

Xusnida BOLTAYEVA,

O'zbekiston-Yaponiya yoshlar innovatsiya markazi

Gulnara CHIMBERGENOVA,

O'zbekiston Milliy universiteti magistranti

O'zbekiston-Yaponiya yoshlar innovatsiya markazi

Zuxra KADIROVA,

O'zbekiston-Yaponiya yoshlar innovatsiya markazi

Oksana ISMAILOVA,

O'zbekiston-Yaponiya yoshlar innovatsiya markazi Toshkent Turin politexnika universiteti proffessori

Toshkent Mendeleyev nomidagi Rossiya kimyo-texnologiya instituti professor

O'zMU professori, k.f.d Sh.Daminova taqrizi asosida

SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF BiVO_4 SAMPLES SYNTHESIZED BY THE HYDROTHERMAL METHOD

Annotation

This study investigates the crystal phase and structural properties of BiVO_4 (bismuth vanadate) samples synthesized via hydrothermal method at different temperatures. Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy were employed to analyze vibrational modes and phase composition. The FTIR spectra ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) revealed characteristic vibrational peaks associated with VO_4^{3-} groups. Raman analysis confirmed the formation of the monoclinic phase of BiVO_4 . Increasing the synthesis temperature led to enhanced crystallinity and more intense spectral features. The results highlight the importance of phase control in BiVO_4 to optimize its photocatalytic performance.

Key words: Bismuth vanadate (BiVO_4), Hydrothermal synthesis, Crystallinity, IR and Raman spectra, Photocatalysis.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ BiVO_4 СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Аннотация

В данной статье представлены результаты спектроскопического исследования образцов BiVO_4 (висмут ванадат), синтезированных гидротермальным методом при различных температурах. С помощью инфракрасной спектроскопии Фурье (FTIR) и спектроскопии Рамана были проанализированы структурные и фазовые характеристики материалов. В FTIR-спектрах ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) были идентифицированы характерные колебания ионных групп VO_4^{3-} . Раман-спектры подтвердили наличие моноклинной фазы BiVO_4 . С повышением температуры наблюдается рост кристалличности и увеличение интенсивности спектральных пиков. Полученные данные подчеркивают важность контроля фазового состава BiVO_4 для повышения его фотокаталитической активности.

Ключевые слова: Висмут ванадат (BiVO_4), Гидротермальный синтез, Кристалличность, ИК и Раман спектры, Фотокатализ.

GIDROTHERMAL USULDA SINTEZ QILINGAN BiVO_4 NAMUNALARINING SPEKTROSKOPIK TAHLILI

Annotatsiya

Ushbu maqolada gidrotermal usulda haroratni o'zgartirish orqali sintez qilingan BiVO_4 (vismut vanadat) namunalarining kristallik darajasi va fazaviy holati Fourier-o'zgaruvchan infraqizil (FTIR) va Raman spektroskopiyasi yordamida o'rganildi. FTIR spektrlari $400\text{--}4000\text{ sm}^{-1}$ diapazonida tahlil qilinib, VO_4^{3-} guruhlariga tegishli asosiy vibratsion cho'qqilar aniqlangan. Raman tahlili esa sintez qilingan namunalarda monoklinik fazaning mavjudligini isbotladi. Harorat oshishi bilan kristallik oshgani va spektral cho'qqilarning intensivligi ortgani kuzatildi. Olingan natijalar BiVO_4 ning fotokatalitik faolligini boshqarish uchun kristall fazasini nazorat qilish muhimligini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: Bismut vanadat (BiVO_4), Gidrotermal sintez, Kristallik darajasi, IR va Raman spektrlari, Fotokataliz.

Kirish. So'nggi yillarda fotokatalitik materiallarga bo'lgan qiziqish keskin oshdi, chunki ular ekologik toza energiyaga o'tishda muhim rol o'ynaydi. Ayniqsa, quyosh nuri yordamida suvni parchalaydigan (fotokatalitik suv elektrolizi) materiallar ichida vismut vanadat (BiVO_4) alohida e'tiborga loyiq [1-2]. BiVO_4 nisbatan tor energiya bo'shlig'i ($\sim 2.4\text{ eV}$), barqaror kimyoviy tuzilma, yuqori fotostabilitet va ko'rish yorug'ligiga nisbatan yaxshi sezuvchanligi bilan ajralib turadi. Shu xususiyatlari sababli u quyosh yorug'ligini samarali o'zlashtira oladi va fotoelektrokimyoviy hujayralar, fotokatalizatorlar hamda sensor qurilmalarda keng qo'llanilmoqda [3-4].

Biroq, BiVO_4 ning samaradorligi ko'p jihatdan uning kristall tuzilmasi, faza kompozitsiyasi va zarralar o'lchamiga bog'liq. Ayniqsa, monoklinik fazadagi BiVO_4 yuqori fotokatalitik faollikka ega deb hisoblanadi. Shu sababli, sintez qilingan BiVO_4

namunalarining tarkibi va fazasini chuqur o'rganish, ularning strukturaviy xususiyatlarini aniqlash juda muhim hisoblanadi. Mazkur ishda gidrotermal usulda har xil haroratlarda sintez qilingan BiVO_4 namunalarining IQ va Raman spektroskopiyasi asosida kristall fazalari tahlil qilinadi. Vismutvanadatning kristall tuzilmasi va ion bog'lanishlarining xossalari bilan chambarchas bog'liq. Shu sababli, BiVO_4 ning strukturaviy evolyutsiyasini tushunish uchun vibratsion spektroskopiya, xususan, Fourier-o'zgaruvchan infraqizil (IQ) spektral tahlil muhim ahamiyatga ega.

IQ spektri orqali materialdagi asosiy anorganik guruhlarining mavjudligi, ularning bog'lanish turi, kristallik darajasi, harorat ta'sirida yuzaga keluvchi fazaviy o'zgarishlar, ionlararo o'zaro ta'sirlar haqida xulosalar chiqarish mumkin [5-6].

Mazkur ishning asosiy maqsadi - gidrotermal usul orqali har xil haroratlarda sintez qilingan BiVO_4 namunalarining kristall fazaviy holatini Fourier-o'zgaruvchan infraqizil (FTIR) va Raman spektroskopiyasi asosida aniqlash, ularning strukturaviy evolyutsiyasini harorat o'zgarishiga nisbatan o'rganish va monoklinik fazaning shakllanish sharoitlarini aniqlashdan iborat. Ayniqsa, vibratsion spektroskopiya orqali BiVO_4 namunalarida VO_4^{3-} guruhlariga tegishli valent va deformatsion tebranishlarni aniqlash orqali kristallik darajasining va fazaviy o'tishlarning haroratga bog'liqligi baholanadi.

Tadqiqot metodi

Materiallar

Sigma-Aldrichdan bismut (III) nitrat pentagidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Vanadil asetilasetonat ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{VO}_5$), sirka kislotasi sotib olindi. Ushbu ishda foydalanilgan barcha reagentlar analitik darajada bo'lgan va ular boshqa hech qanday tozalashsiz ishlatilgan. Sintezlangan bismut vanadatni yuvish (tozalash) uchun toza etanol va distillangan suv ishlatilgan.

Gidrotermal sintez.

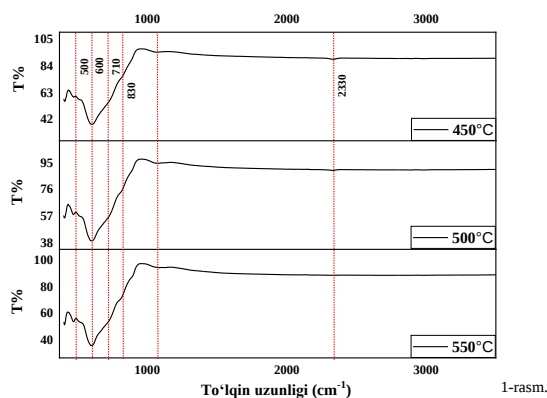
0,03 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ni 25 ml sirka kislotada eritib, A eritmasi tayyorlandi, 30 minut davomida to'liq eriguncha aralashtirildi. Xuddi shunday, 0,015 mol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{VO}_5$ ni 25 ml sirka kislotada eritib, B eritmasi tayyorlandi, to'liq eriguncha 30 minut davomida aralashtirildi. Doimiy ravishda 500 rpm aylanish tezligida aralashtirib, tomchilab quyish texnikasidan foydalangan holda A eritmasiga asta-sekin B eritmasi qo'shildi va 30 minut davomida to'liq aralashtirildi.

$\text{Bi}(\text{OH})_3$ nanog'ovaklar 160°C da 12 soat davomida gidrotermal ishlov berilganda, ular suvini yo'qotib, Bi_2O_3 nanog'ovaklarga aylanishi mumkin. Bu jarayon ZnO nanog'ovaklarining hosil bo'lishiga o'xshaydi.

So'ngra, aralashma teflon bilan qoplangan avtoklavga o'tkazildi. Avtoklavning faqatgina yarm hajmi aralashma bilan to'ldirildi. Avtoklavni to'liq yopib, 12 soat davomida 160°C li pechda reaksiya bo'lishi uchun qo'yildi. Reaksiyadan so'ng avtoklavni tabiiy ravishda xona haroratiga sovitildi. Hosil bo'lgan cho'kmani 10 daqiqa davomida 2500 rpm tezlikda sentrifuga qilish orqali to'plab olindi, so'ngra ortiqcha aralashmalarni olib tashlash uchun etanol va distillangan suv bilan bir necha marta yuvildi. Nihoyat, ajratib olingan modda 60°C da 12 soat davomida quritildi. Sintez qilingan namunalar vismut vanadati kristalliligini yaxshilash uchun mufel pechida 1.5 soat davomida 450, 500, 550°C da qizdirildi.

Natijalar va ularning muhokamasi

1-rasmda gidrotermal sintez orqali olingan monoklinik vismut vanadati namunalarining IQ spektrlari $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida o'lchandi. Spektrlarda ayniqsa $400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ diapazonida aniq yutilish cho'qqilari kuzatildi, bu esa BiVO_4 materiallarga xos tebranishlarga mos keladi.



1-rasm. Gidrotermal usulda olingan BiVO_4 ning IQ-nurlari spektrlari.

Quyidagi asosiy cho'qqilar kuzatildi: $710\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida kuchli yutilishlar

V-O valens tebranishlariga ($\nu(\text{V-O})$) mos keladi. $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ atrofida keng yutilish esa as (V-O-Bi) yoki $\delta(\text{V-O-V})$ tipidagi tebranishlarga bog'liq. 2330 cm^{-1} dagi zaif cho'qqi atmosferadagi CO_2 gazi yutilishi bo'lib, material bilan bog'liq emas.

Bu IQ spektri BiVO_4 ning hosil bo'lganini va VO_4^{3-} guruhlarining strukturada mavjudligini tasdiqlaydi. Cho'qqilar $450^\circ\text{C} \rightarrow 550^\circ\text{C}$ gacha aniqlashgan, bu kristallik yaxshilanganini ko'rsatadi. Harorat oshishi bilan cho'qqilar aniqroq va intensivroq bo'lmoqda — bu monoklinik fazaning rivojlanishini ko'rsatadi. Haroratga bog'liq spektral o'zgarishlar

Spektrlar harorat oshishi bilan quyidagicha o'zgaradi:

450°C : Cho'qqilar keng, ba'zilar bir-biriga yaqin joylashgan, bu yarim kristallik yoki fazalar aralashmasiga ishora qiladi.

500°C : Vibratsion modalar aniqroq, ayrim cho'qqilar ajralib chiqqan, kristallik yaxshilangan.

550°C : Cho'qqilar keskin, intensivligi yuqori, bu esa yuqori kristallik va monoklinik fazaning to'liq shakllanganini bildiradi.

Monoklinik fazaning IQ orqali isbotlanishi.

BiVO_4 ning monoklinik (scheelite) va tetragonal (zirkon) fazalari orasidagi farq vibratsion modalar orqali aniqlanadi. Monoklinik fazada VO_4^{3-} guruhining antisimmetrik va simmetrik modalarining yuqori intensivlik bilan chiqishi kuzatiladi. Tetragonal fazada esa bu cho'qqilar susroq va joylashuvi siljigan bo'ladi, aynan 840 cm^{-1} (V-O-V) va 730 cm^{-1} (V-O) cho'qqilari monoklinik fazaning borligini ko'rsatiladi. Bu cho'qqilar aynan sizning IQ spektringizda mavjud va 550°C da kuzatishimiz mumkin.

Kristallikning oshishi va fazaviy o'tishning to'liqligi FTIR spektrda cho'qqilarning:

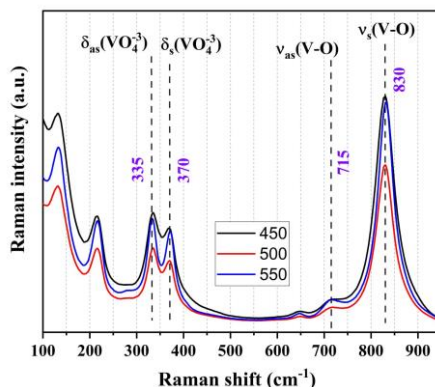
intensivligi oshishi, kengligi kamayishi, joylashuvining stabilashuvi orqali kuzatiladi.

550°C da sintez qilingan namunada aynan shunday xususiyatlar ko'zga tashlanadi. Bu esa yuqori tartibli, monoklinik fazadagi BiVO₄ strukturasi hosil bo'lganini tasdiqlaydi.

Raman spektroskopiyasi.

Quyida gidrotermal usul yordamida sintez qilingan bismut vanadati namunalarining raman spektr tahlili (2-rasm).

Raman spektri BiVO₄ namunalarining kristall fazasini va simmetriyasini chuqur tahlil qilish imkonini beradi. Raman spektrlarda quyidagi asosiy cho'qqilar aniqlandi:



2.rasm. Gidrotermal usulda olingan BiVO₄ ning raman spektrlari.

830 cm⁻¹ - simmetrik valent tebranish ν_s(V-O), bu cho'qqi monoklinik BiVO₄ fazasiga xosdir, 715 cm⁻¹ - assimetrik V-O tebranish (ν_a(V-O)), VO₄ guruhlarining mavjudligini ko'rsatadi, 335, 370, 470 cm⁻¹ - bu cho'qqilar δ_s(VO₄³⁻) va δ_a(VO₄³⁻) deformatsion tebranishlariga mos keladi. Raman spektrlarda cho'qqilarning ravshanligi va intensivligi harorat oshishi bilan ortib borgan, ayniqsa 500–550°C da eng aniq ko'rinishga ega. Bu esa kristallanish darajasining oshganini bildiradi.

3. Xulosa

IQ va Raman tahlillari quyidagilarni isbotlaydi:

- - BiVO₄ moddasining sintezi muvaffaqiyatli amalga oshirilgan.
- - Material monoklinik kristall tuzilishga ega.
- - Harorat oshishi bilan kristallik darajasi oshgan.
- - IQ spektridagi CO₂ cho'qqisi tashqi muhit bilan bog'liq bo'lib, materialning tozaligiga ta'sir qilmaydi.

FTIR tahlili orqali aniqlangan vibratsion modalar, haroratga bog'liq cho'qqilar o'zgarishi, spektral keskinlik va aniqlik – bularning barchasi sintez qilingan BiVO₄ namunalarida aynan monoklinik fazaning hosil bo'lganini isbotlaydi. Ayniqsa 500–550°C da kristallik darajasi ancha yuqori va bu fotokatalitik xossalarning kuchayishiga olib keladi.

ADABIYOTLAR

1. A. Kudo, K. Omori, H. Kato. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 11459–11467. DOI:10.1021/ja992541y
2. J.K. Cooper, S. Gul, J. Yano, J.Z. Zhang, I.D. Sharp. Electronic structure of monoclinic BiVO₄: Photoelectrochemical and spectroscopic study, *Chem. Mater.*, 26 (2014) 5365–5373. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm5025074>
3. Zilong Wang, Wenrui Zhang, Yang Song, Ningtao Liu, Li Chen, Na An, Deyu Liu, Qitao Liu, Shengcheng Shen, Yongbo Kuang, Jichun Ye. Unraveling the Site-Selective Doping Mechanism in Single-Crystalline BiVO₄ Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry C* **2023**, 127 (12) , 5775-5782. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00146>
4. W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai. Efficient degradation of toxic organic pollutants with BiVO₄ under visible light irradiation, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004) 3273–3277. DOI: <https://doi.org/10.1021/es0350296>
5. W. Yao, J. Zhang. Synthesis of BiVO₄ with a sheelite monoclinic structure and its photoelectrochemical properties, *Appl. Catal. B*, 69 (2007) 72–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.017>
6. W. Luo, J. Wang, X. Zhao, et al. Synthesis and characterization of monoclinic BiVO₄ for solar water splitting, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 3746–3751. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM03084D>
7. B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto. Photocatalytic activity of BiVO₄ particles prepared by solid-state reaction method, *Chem. Lett.*, 26 (1997) 723–724. DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.1997.723>
8. Q. Wang, T. Hisatomi, K. Maeda, et al. Core/shell structured BiVO₄/WO₃ photoanode for efficient visible-light-driven water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 10886–10889. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja503214e>
9. M. Zhou, J. Yu, B. Cheng. Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and morphology of BiVO₄, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 396–400. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.081>
10. Z. Zhang, W. Wang, L. Wang, S. Sun. Enhancement of visible-light photocatalysis by coupling BiVO₄ with other semiconductors, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 161–169. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0CY00066H>