

Научная статья
УДК 541.145:546.824.31
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.022

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Сергей Александрович Сафарян¹, Максим Леонидович Беликов²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>*

²*m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5585-0537>*

Аннотация

Приведены результаты изучения физико-химических и фотокаталитических свойств композитов на основе TiO₂, модифицированного V, прокаленных при температуре 400–800 °С. Показано, что при модифицировании диоксида титана ванадием до 5 мас. % получены наноразмерные порошки (≤74 нм) с развитой удельной поверхностью, сохраняющие нанодispersность до 600 °С включительно. Полученные фотокатализаторы характеризуются высокой фотокаталитической активностью (ФКА) в процессе деструкции метиленового синего при облучении видимым светом с длиной волны (λ) ≥ 400 нм. Максимальная ФКА характерна для образца 600-V-5.

Ключевые слова:

диоксид титана, фотокаталитическая активность, ванадий, модифицирование

Для цитирования:

Сафарян С. А., Беликов М. Л. Фотокаталитические материалы на основе диоксида титана и ванадия // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 134–138. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.022.

Original article

PHOTOCATALYTIC MATERIALS BASED ON TITANIUM DIOXIDE AND VANADIUM

Sergey A. Safaryan¹, Maxim L. Belikov²

^{1, 2}*Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

¹*s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>*

²*m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5585-0537>*

Abstract

The paper presents the results of the study of physicochemical and photocatalytic properties of the composites based on vanadium-modified TiO₂ calcined at the temperature of 400–800 °C. It has been shown that modifying titanium dioxide with vanadium at levels up to 5 wt% yields nanosized powders (≤74 nm) with a large specific surface area. These powders retain their nanodispersity up to and including 600 °C. The photocatalysts obtained are characterized by the high photocatalytic activity (PCA) in the process of methylene blue degradation when irradiated with visible light with a wavelength (λ) ≥ 400 nm. The maximum PCA is characteristic of the sample 600-V-5.

Keywords:

titanium dioxide, photocatalytic activity, vanadium, modification

For citation:

Safaryan S. A., Belikov M. L. Photocatalytic materials based on titanium dioxide and vanadium // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 134–138. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.022.

Введение

Модифицирование диоксида титана различными иновалентными катионами играет важную роль в увеличении его фотокаталитической активности. Среди исследованных авторами данной работы модифицирующих добавок [1–7] наибольшее увеличение ФКА TiO₂ достигается при введении в его структуру катионов W [5].

Интерес исследователей представляет модифицирование диоксида титана ионами ванадия (V). В работах [8–10] авторами были синтезированы композиты TiO₂-V золь-гель методом и изучены

их фотокаталитические свойства по отношению к метиленовому синему [8; 9] и отходам сахарной промышленности [10]. Показана более высокая ФКА V-модифицированных образцов по сравнению с чистым диоксидом титана.

Целью данной работы является синтез фотокаталитически активных материалов на основе TiO_2 , модифицированного V, и изучение их физико-химических и фотокаталитических свойств.

Материалы и методы

Фотокаталитически активные композиты получали в процессе совместного щелочного гидролиза сульфата титанила ($\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и метаванадата аммония (NH_4VO_3) в аммиачной воде аналогично методике, описанной в работе [3]. Титанисульфат предварительно получали путем спекания технического диоксида титана с серной кислотой и последующего выщелачивания сульфата водой согласно методике, приведенной в работе [11]. Полученные порошки TiO_2 , модифицированного V, высушивали при 80 °С, затем прокаливали в течение 1 ч при 400, 600 и 800 °С. Изучали их удельную поверхность (метод БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1.03) и фазовый состав (рентгенофазовый анализ, дифрактометр XRD-6000, Shimadzu).

Фотокаталитические свойства полученных материалов оценивали на спектрофотометре СФ-56 по обесцвечиванию органического красителя метиленового синего после 2 ч фотокаталитического процесса согласно методике, описанной в работе [6]. Расчет проводили по формуле (1):

$$E = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где E — ФКА, %; C_n — исходная концентрация красителя, мг/л; C_k — конечная концентрация красителя, мг/л.

Маркировка образцов (например, 400-V-5) включает сведения о температуре термообработки (400 °С), модифицирующем элементе (V) и содержании его в образце (5 мас. %).

Результаты

Исследования фазового состава синтезированных образцов (таблица) показали, что достаточной температурой термообработки для кристаллизации анатаза является 400 °С, в то время как при 600 °С практически во всем диапазоне модифицирования (2,5–20 мас. % V) наблюдается начало образования фазы рутила с одновременным обособлением оксида ванадия (V) для образцов, содержащих 10 и 20 мас. % ванадия, при этом фаза анатаза сохраняется. Для всех модифицированных ванадием образцов практически полный переход в фазу со структурой рутила происходит при температуре 800 °С, однако в образце 800-V-20 все еще фиксируется 8 % V_2O_5 . Это связано с неполным испарением оксида ванадия при высокотемпературной обработке, которая начинается, согласно данным работы [12], при температуре 697 °С. Во всех случаях после термообработки образцов может иметь место изоструктурное замещение части атомов титана на ванадий (в случае анатазной модификации — $\text{Ti}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_2$, в случае рутильной — $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_2$).

Фазовый состав и физико-химические свойства TiO_2 и его V-модифицированных образцов

Образец	Фаза, %	TiO_2 , %	V^{5+} , %	SO_4^{2-} , %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	d, нм
1	2	3	4	5	6	7
400- TiO_2	ам + а	85,5	—	0,009	250,3	6,1
600- TiO_2	а	92,1	—	0,009	51,1	30,1
800- TiO_2	а	—	—	—	18,0	85,6
900- TiO_2	а + р, 33 + 67	—	—	—	—	—
400-V-2,5	а	78,4	2,3	—	174,0	8,8
600-V-2,5	а	88,3	2,4	—	22,0	69,8
800-V-2,5	р + б, 94 + 6	—	—	—	3,0	479,7
400-V-5	ам + а	81,7	5,0	—	177,3	8,7
600-V-5	а + р, 88 + 12	87,3	5,6	—	20,9	73,6
800-V-5	р	—	—	—	0,6	2 367,6
400-V-10	а	76,8	9,7	—	124,9	12,3

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7
600-V-10	a + p + в, 63 + 24 + 13	85,2	10,4	—	6,9	222,0
800-V-10	p	78,9	—	—	0,5	2 702,8
400-V-20	a + ам	77,2	15,8	—	74,6	20,6
600-V-20	a + p + в, 68 + 21 + 11	77,8	15,9	—	6,1	253,1
800-V-20	p + в + а, 90 + 8 + 2	—	—	—	0,07	19 013,9

Примечание. ам — аморфная; а — анатаз; p — рутил; б — брукит; в — оксид ванадия (V); прочерк — не определяли.

Стоит отметить, что немодифицированный диоксид титана при температуре 800 °C сохраняет структуру анатаза, образования других фаз не происходит вплоть до 900 °C (см. табл.). Это может быть связано со стабилизирующим действием серы, которая остается после гидролиза сульфата титанила в гидратированном оксогидроксиде титана в виде сульфотитановой кислоты $\text{HOTiO-OSO}_2\text{OH}$ [13]. Модифицирование диоксида титана ванадием позволяет нивелировать данный эффект, поскольку ранее было показано [14], что ванадий при встраивании в структуру диоксида титана приводит к смещению температуры фазообразования в более низкотемпературную область.

Была изучена удельная поверхность образцов (рис. 1). При увеличении температуры термообработки порошков их удельная поверхность уменьшается, что связано с дегидратацией продуктов гидролиза, кристаллизацией фаз анатаза, рутила и V-содержащих форм. Данная закономерность наблюдается во всем диапазоне модифицирования TiO_2 ванадием.

При изучении фотокаталитических свойств образцов по отношению к метиленовому синему (рис. 2) было выявлено, что наибольшей ФКА (91 %) обладает образец, содержащий 5 мас. % V и прокаленный при 600 °C.

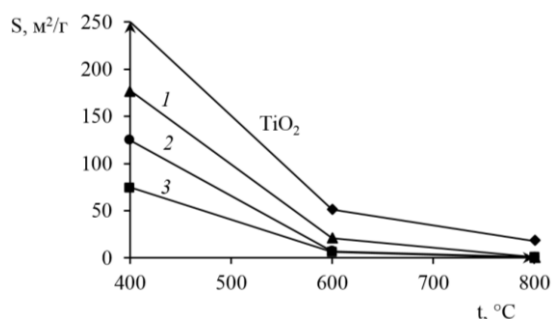


Рис. 1. Зависимости удельной поверхности (S , $\text{м}^2/\text{г}$) синтезированных композитов от температуры термообработки и степени модифицирования V, мас. %:
1 — 5; 2 — 10; 3 — 20

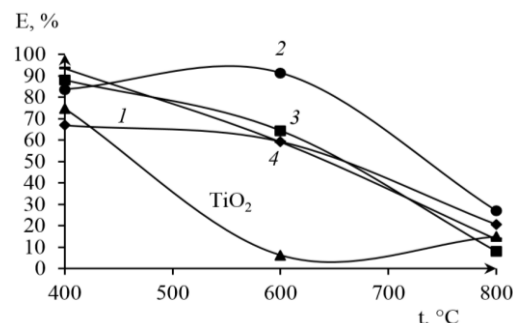


Рис. 2. Зависимости ФКА (E , %) фотокатализаторов от температуры термообработки при содержании V в диоксиде титана, мас. %:
1 — 2,5; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20

Высокие значения ФКА по отношению к метиленовому синему, наблюдаемые для всех образцов, прокаленных при 400 °C, связаны с высоким процентом некристаллической аморфной фазы и, по мнению авторов, не имеют отношения к фотокатализу. Авторы полагают, что фотокатализаторами корректно считать материалы с четко сформированной кристаллической структурой, сохраняющейся в процессе фотокатализа. Образцы 600-V-10 и 600-V-20 также проявляют высокую ФКА по отношению к метиленовому синему, хотя и не столь существенную в сравнении с образцом 600-V-5, при этом значения ФКА мало зависят от величины удельной поверхности исследуемых материалов (см. рис. 1). Значения ФКА образцов 600-V-10 и 600-V-20 снижаются относительно ФКА образца 600-V-5 в связи с образованием значительного количества рутила и началом обособления отдельной фазы оксида ванадия (V) (см. табл.).

Стоит отметить, что при каждой температуре термообработки фотокаталитические свойства образцов TiO_2 , модифицированного V, оказываются предпочтительнее свойств чистого диоксида титана, а также коммерческого фотокатализатора марки P25 фирмы Degussa (Германия).

Выводы

Наилучшие фотокаталитические свойства в реакции деструкции метиленового синего характерны для диоксида титана, модифицированного 5 мас. % V, прокаленного при 600 °С. Данный образец обладает смесью фаз со структурой анатаза (88 %) и рутила (12 %), а ванадий, введенный в качестве модификатора, распределен в виде замещающей примеси ($\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$). Все синтезированные V-модифицированные материалы на основе TiO_2 проявляют высокую ФКА в процессе разложения метиленового синего, превышающую активность фотокатализатора P25 фирмы Degussa и немодифицированного TiO_2 схожего генезиса.

Список источников

1. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Структура и морфология порошков диоксида титана, модифицированного железом // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 11. С. 1323–1332.
2. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана (IV) и кобальта (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 2. С. 187–196.
3. Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П. Синтез и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе титана (IV) и цинка (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 12. С. 1343–1352.
4. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Синтез, свойства и фотокаталитическая активность в видимом свете нестехиометрических оксидных композитов на основе диоксида титана // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 6. С. 762–773.
5. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного вольфрамом // Неорганические материалы. 2021. Т. 47, № 2. С. 154–162.
6. Беликов М. Л., Сафарян С. А. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного молибденом // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 7. С. 742–749.
7. Беликов М. Л., Сафарян С. А., Корнейкова П. А. Синтез оксидных композитов титана и марганца, исследование их физико-химических и фотокаталитических свойств // Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 2. С. 150–161.
8. Bettinelli M., Dallacasa V., Falcomer D., Fornasiero P., Gombac V., Montini T., Romano L., Speghini A. Photocatalytic activity of TiO_2 doped with boron and vanadium // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 146, No. 3. P. 529–534.
9. Khan H., Berk D. Sol–gel synthesized vanadium doped TiO_2 photocatalyst: physicochemical properties and visible light photocatalytic studies // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2013. Vol. 68. P. 180–192.
10. Takle S. P., Naik S. D., Khore S. K., Ohwal S. A., Bhujbal N. M., Landge S. L., Kale B. B., Sonawane R. S. Photodegradation of spent wash, a sugar industry waste, using vanadium-doped TiO_2 nanoparticles // RSC Advances. 2018. Vol. 8. P. 20394–20405.
11. Локшин Э. П., Седнева Т. А., Тихомирова И. А. Получение титаносодержащих серноокислых растворов // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, № 7. С. 1057–1065.
12. Казенас К. Е., Цветков Ю. В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
13. Горощенко Я. Г. Химия титана. Киев: Наукова думка, 1970. 415 с.
14. Lin W.-C., Lin Y.-J. Effect of Vanadium(IV)-doping on the Visible Light-induced Catalytic Activity of Titanium Dioxide Catalysts for Methylene Blue Degradation // Environ. Eng. Sci. 2012. Vol. 29, No. 6. P. 447–452.

References

1. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Struktura i morfologiya poroshkov dioksida titana, modifitsirovannogo zhelezom [Structure and morphology of iron-modified titanium dioxide powders]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2011, Vol. 47, No. 11, pp. 1323–1332. (In Russ.).
2. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva fotokataliticheskikh oksidnykh kompozitov na osnove titana(IV) i kobal'ta(II) [Synthesis and physicochemical properties of photocatalytic oxide composites based on titanium(IV) and cobalt(II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 2, pp. 187–196. (In Russ.).

3. Sedneva T. A., Belikov M. L., Lokshin E. P. Sintez i fotokataliticheskie svoystva nanomaterialov na osnove titana (IV) i cinka (II) [Synthesis and photocatalytic properties of nanomaterials based on titanium (IV) and zinc (II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 12, pp. 1343–1352. (In Russ.).
4. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Sintez, svoystva i fotokataliticheskaya aktivnost' v vidimom svete nestekhiometricheskikh oksidnykh kompozitov na osnove dioksida titana [Synthesis, properties and photocatalytic activity in visible light of non-stoichiometric oxide composites based on titanium dioxide]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2020, Vol. 56, No. 6, pp. 762–773. (In Russ.).
5. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Adsorbtsionnye i fotokataliticheskie svoystva dioksida titana, modifitsirovannogo vol'framom [Adsorptive and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with tungsten]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, Vol. 47, No. 2, pp. 154–162. (In Russ.).
6. Belikov M. L., Safaryan S. A. Adsorbtsionnye i fotokataliticheskie svoystva dioksida titana, modifitsirovannogo molibdenom [Adsorptive and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with molybdenum]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2022, Vol. 58, No. 7, pp. 742–749. (In Russ.).
7. Belikov M. L., Safaryan S. A., Korneikova P. A. Sintez oksidnykh kompozitov titana i margantsa, issledovanie ikh fiziko-khimicheskikh i fotokataliticheskikh svoystv [Synthesis of titanium oxide/manganese oxide composites and their physicochemical and photocatalytic properties]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2023, Vol. 59, No. 2, pp. 150–161. (In Russ.).
8. Bettinelli M., Dallacasa V., Falcomer D., Fornasiero P., Gombac V., Montini T., Romano L., Speghini A. Photocatalytic activity of TiO₂ doped with boron and vanadium. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 146, No. 3, pp. 529–534.
9. Khan H., Berk D. Sol–gel synthesized vanadium doped TiO₂ photocatalyst: physicochemical properties and visible light photocatalytic studies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, Vol. 68, pp. 180–192.
10. Takle S. P., Naik S. D., Khore S. K., Ohwal S. A., Bhujbal N. M., Landge S. L., Kale B. B., Sonawane R. S. Photodegradation of spent wash, a sugar industry waste, using vanadium-doped TiO₂ nanoparticles. *RSC Advances*, 2018, Vol. 8, pp. 20394–20405.
11. Lokshin E. P., Sedneva T. A., Tikhomirova I. A. Poluchenie titanosoderzhashchikh sernokislykh rastvorov [Preparation of titanium-containing sulfuric acid solutions]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Russian journal of applied chemistry], 2004, Vol. 77, No. 7, pp. 1057–1065. (In Russ.).
12. Kazenas K. E., Tsvetkov Y. V. *Isparenie oksidov* [Evaporation of Oxides]. Moscow, Nauka, 1997, 543 p. (In Russ.).
13. Goroshchenko Y. G. *Khimiya titana* [Chemistry of Titanium]. Kiev, Naukova dumka, 1970, 415 p.
14. Lin W.-C., Lin Y.-J. Effect of vanadium(IV)-doping on the visible light-induced catalytic activity of titanium dioxide catalysts for methylene blue degradation. *Environ. Eng. Sci.*, 2012, Vol. 29, No. 6, pp. 447–452.

Информация об авторах

С. А. Сафарян — аспирант, инженер-исследователь;

М. Л. Беликов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

S. A. Safaryan — Postgraduate Student, Research Engineer;

M. L. Belikov — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.

The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.