

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ДИОКСИД ТИТАНА – ПЕНТАОКСИД ВАНАДИЯ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИХ КОНТАКТНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, В. Б. ЩЕРБАКОВА²⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Предложен новый метод получения пленочных фотокатализаторов диоксид титана – пентаоксид ванадия, основанный на механохимической активации смеси дисперсных оксидов в условиях высоких контактных давлений, исключающих возможность паразитного отжига оксидных фаз. Установлено, что наблюдающиеся в случае с полученными таким образом фотокатализаторами процессы повышения фотоактивности и появления наведенной окислительной активности после предварительного облучения обусловлены механохимически стимулированным диспергированием оксидных частиц и их разупорядочением. Отмечено, что данные обстоятельства создают благоприятные условия для формирования тесных гетерооксидных контактов и образования полиморфов пентаоксида ванадия тубулярной морфологии, которые обеспечивают запасание фотоиндуцированного заряда.

Ключевые слова: фотокатализатор; оксид титана; оксид ванадия; тубулены; запасание заряда.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х23У-013).

Образец цитирования:

Свиридова ТВ, Щербакова ВБ, Свиридов ДВ. Механохимическая активация композитных фотокатализаторов диоксид титана – пентаоксид ванадия в условиях действия высоких контактных давлений. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2025;2:27–32.
EDN: PBCVUZ

For citation:

Sviridova TV, Shcherbakova VB, Sviridov DV. Mechanochemical activation of titanium dioxide – vanadium pentoxide composite photocatalyst under conditions of high contact pressure. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2025;2:27–32. Russian.
EDN: PBCVUZ

Авторы:

Татьяна Викторовна Свиридова – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры неорганической химии химического факультета.

Валентина Борисовна Щербакова – младший научный сотрудник.

Дмитрий Вадимович Свиридов – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор; заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета.

Authors:

Tatsiana V. Sviridova, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridova@bsu.by

Valentina B. Shcherbakova, junior researcher.

valya1998@mail.ru

Dmitry V. Sviridov, doctor of science (chemistry), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridov@bsu.by

MECHANOCHEMICAL ACTIVATION OF TITANIUM DIOXIDE – VANADIUM PENTOXIDE COMPOSITE PHOTOCATALYST UNDER CONDITIONS OF HIGH CONTACT PRESSURE

T. V. SVIRIDOVA^a, V. B. SHCHERBAKOVA^b, D. V. SVIRIDOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bInstitute of Heat and Mass Transfer Named after A. V. Lykov,
National Academy of Sciences of Belarus, 15 P. Browki Street, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: T. V. Sviridova (sviridova@bsu.by)

Abstract. A new method for producing titanium dioxide – vanadium pentoxide thin-film photocatalysts based on the mechanochemical activation of a mixture of dispersed oxides under high mechanical loading has been proposed, excluding the annealing of oxide phases, is proposed. It has been established that the processes of increasing photoactivity and the appearance of photoinduced oxidation activity after preliminary irradiation observed in the case of photocatalysts obtained in this way are due to mechanochemically stimulated dispersion of oxide particles and their disordering. It is noted that these circumstances create favourable conditions for the formation of close heterooxide contacts and the formation of vanadium pentoxide polymorphs of tubular morphology, which ensure the storage of photoinduced charge.

Keywords: photocatalyst; titanium oxide; vanadium oxide; tubulenes; charge storage.

Acknowledgements. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X23U-013).

Введение

Традиционным подходом к созданию материалов с функцией самоочистки и самообеззараживания является использование фотокатализаторов на основе широкозонных оксидов, среди которых наиболее перспективным выступает диоксид титана (TiO₂) анатазной модификации благодаря своей фотоактивности, доступности и фотокоррозионной устойчивости [1; 2]. Механизм действия фотокатализаторов на основе TiO₂ базируется на эффективной генерации электронно-дырочных пар при поглощении актиничного излучения, результатом чего служит образование активных форм кислорода (в частности, ОН-радикалов, супероксид-ионов и пероксида водорода), которые выступают в качестве главного действующего фактора, обеспечивающего как окисление органических загрязнителей, так и инактивацию бактерий и вирусов [3; 4]. Недостатком фотокаталитических биоцидных систем на базе TiO₂ является прекращение их действия в темновых условиях, что в существенной мере ограничивает их практическое применение. В то же время фотокаталитическим материалам на основе TiO₂ можно придать наведенную окислительную активность за счет совмещения этого оксида с высшими оксидами молибдена, вольфрама и ванадия [5; 6]. Последние благодаря присущей им редокс-активности могут накапливать фотогенерируемый в TiO₂-матрице заряд, обеспечивая его долговременное хранение за счет формирования устойчивых водородных бронз, стабилизированных ионами водорода, эффективный транспорт которых к восстановленным центрам катионной подрешетки осуществляется по каналам и полостям в оксидном каркасе [7; 8].

Выполненные ранее исследования показали, что эффективность межфазного зарядового транспорта в гетерооксидных композитах анатаз – редокс-активный оксид может быть повышена путем создания большого количества контактов на гетерогранице оксид – оксид. Такой результат может быть достигнут за счет перехода от гетерооксидных пленок, отличающихся статистическим расположением оксидных доменов, к композитам со структурой ядро – оболочка при условии островкового характера оболочечных слоев [3]. Кроме того, было показано, что наиболее эффективным и простым способом создания гетерооксидных композитов с доменной структурой ядро – оболочка является механохимический синтез, базирующийся на использовании традиционных планетарных мельниц [9]. Такое механическое воздействие сопровождается локальным повышением температуры, а также приводит к отжигу TiO₂ (образованию нефоточувствительного брукита) и деградации функциональных групп, в том числе терминальных ОН-групп, на его поверхности, что отрицательно сказывается на общей фотокаталитической активности получаемого композита.

В качестве альтернативы традиционному механохимическому синтезу может рассматриваться механохимическая активация оксидных фаз в условиях действия высокого контактного давления, исключающая локальное поднятие температуры. Ранее было показано, что подобное модифицирование индивидуальных оксидных фаз является эффективным инструментом, обеспечивающим диспергирование оксида и создание на его поверхности химически активных функциональных групп (в частности, терминальных ОН-групп, участвующих в фотокаталитических процессах), а также вызывающим структурные изменения

в оксидном каркасе [10]. Несмотря на многофакторный характер такого модифицирования, можно ожидать, что механохимическая активация смеси высококонцентрированных оксидных золей в условиях действия высоких контактных давлений позволит осуществить целенаправленное формирование гетеро-контактов на границе раздела оксид – оксид благодаря генерации функциональных групп на поверхности оксидных доменов, способных участвовать в создании межфазных контактов. Также она может обеспечить выгодное комбинирование оксидных фаз с точки зрения накопления фотоиндуцированного заряда.

Таким образом, цель настоящего исследования – изучение влияния механохимической активации при действии высоких контактных давлений на смеси суспензий диоксида титана и пентаоксида ванадия (V_2O_5), а также установление особенностей функционирования пленок гетерооксидных композитов в качестве фотокатализаторов.

Материалы и методы исследования

Золи TiO_2 были синтезированы методом аммиачного гидролиза тетрахлорида титана в контролируемых условиях [11]. По данным рентгенографического анализа полученная таким образом кристаллическая оксидная фаза представляла собой анатаз. Электронно-микроскопическое исследование показало, что частицы свежеполученного TiO_2 имели размер около 10 нм и демонстрировали способность к агломерированию с формированием протяженных мультимикронных агрегатов. По этой причине в процессе высушивания при комнатной температуре частицы TiO_2 формировали компактные частицы микронных размеров.

Золи V_2O_5 были получены сольвотермическим методом путем инкубирования 0,2 моль/л раствора ванадиевой кислоты, синтезированной методом ионного обмена, при температуре 100 °С в течение 4 ч. По данным рентгенографического исследования полученная таким образом оксидная фаза представляла собой ксерогель V_2O_5 .

Механохимическая активация концентрированных золей (массовое соотношение оксид – вода поддерживалось на уровне 1 : 1) была выполнена путем медленного прокатывания сферического рабочего тела (шара из стали ШХ15) по поверхности оксидного слоя в течение 30–60 мин (стеклянная подложка). Величина давления в зоне контакта составляла около 39 МПа, скорость движения шарового индентора была равна 1,7 см/с. Особенностью данного метода механохимической активации является возможность приложения к образцу высокого контактного давления при отсутствии локального повышения температуры.

Фотокаталитическую и наведенную окислительную активность пленок индивидуального оксида TiO_2 и гетерооксидных композитов на его основе определяли путем измерения величины диффузного отражения (R) в области поглощения красителя родамина 6G, нанесенного на поверхность фотокатализаторов в количестве $2 \cdot 10^{-8}$ моль/см². Полученные значения оптического отражения пересчитывались в величину, пропорциональную поверхностной концентрации красителя (Γ), по формуле Кубелки – Мунка [12]

$$\Gamma \sim \frac{(1-R)^2}{2R}.$$

Фотокаталитическая активность определялась в ходе ультрафиолетового облучения, а наведенная окислительная активность измерялась в темновых условиях после предварительного облучения в течение 10 мин. Источником излучения служила линия 254 нм ртутной лампы НРК 125W (*Philips*, Нидерланды) (интенсивность светового потока 10 мВт · см⁻²).

Электронно-микроскопическое исследование было выполнено с применением сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Рентгенофазовый анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytic X'Pert PRO MRD с использованием CuK_{α} -излучения.

Результаты и их обсуждение

Выполненное электронно-микроскопическое исследование показало, что результатом механохимического воздействия на индивидуальные золи TiO_2 и V_2O_5 в условиях высоких контактных давлений является существенное изменение габитуса оксидных частиц (рис. 1). Так, в случае использования концентрированных золей TiO_2 , претерпевающих самопроизвольное агломерирование с формированием образований (средний размер составил около 1 мкм (см. рис. 1, а)), результатом локального воздействия высоких давлений является дальнейшее агломерирование оксидных частиц, которые образуют протяженные агрегаты мультимикронных размеров (см. рис. 1, б).

Аналогичным образом в условиях действия высоких контактных давлений протекает агрегирование частиц V_2O_5 . Как и в случае с TiO_2 , в результате механохимической активации золя V_2O_5 наблюдается образование протяженных агрегатов мультимикронных размеров. Отличительной чертой данных агрегатов является наличие существенного вырождения в одном направлении, вследствие чего формируются плоские агрегаты V_2O_5 , возникновение которых обусловлено, как можно предположить, расслоением частиц V_2O_5 на отдельные ламели (см. рис. 1, в и г).

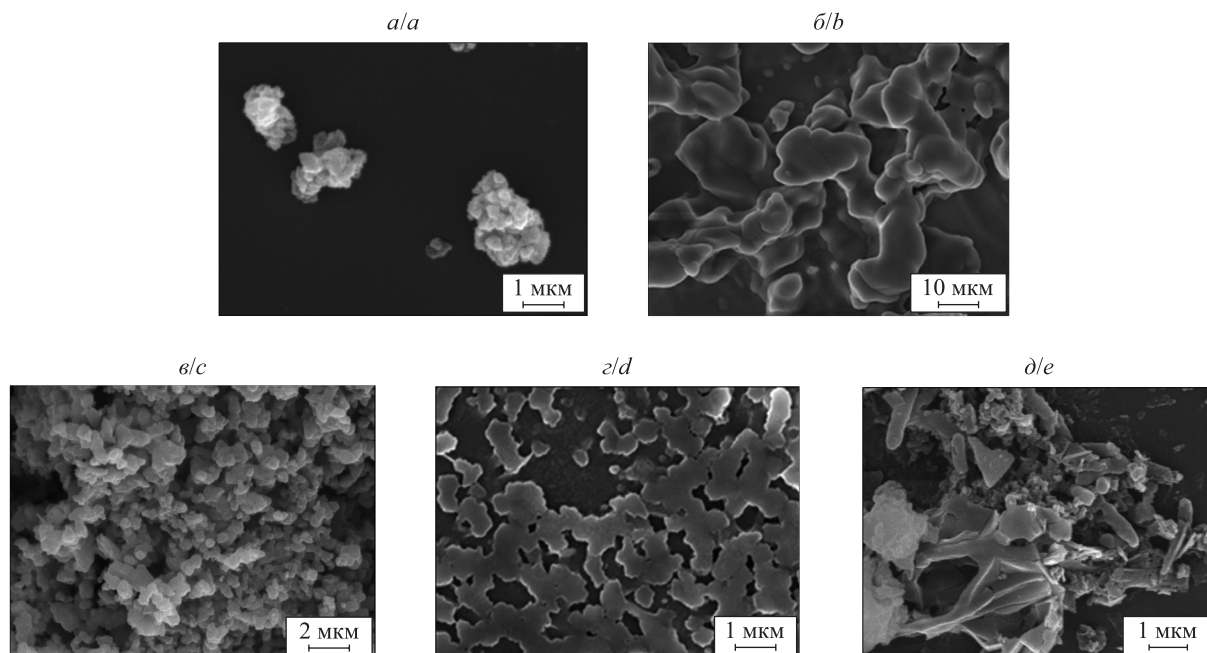


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения оксидных частиц при различных условиях:
а – частицы TiO_2 до механохимической активации; б – частицы TiO_2 после механохимической активации
в течение 30 мин; в – частицы V_2O_5 до механохимической активации;
г – частицы V_2O_5 после механохимической активации в течение 30 мин;
д – композитные частицы $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ после механохимической активации в течение 60 мин

Fig. 1. Scanning electron microscopy images of oxide particles under various conditions:
а – TiO_2 particles before mechanochemical activation; б – TiO_2 particles
after mechanochemical activation for 30 min; в – V_2O_5 particles before mechanochemical activation;
г – V_2O_5 particles after mechanochemical activation for 30 min;
д – $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ composite particles after mechanochemical activation for 60 min

По данным выполненного рентгенографического исследования наблюдающиеся изменения габитуса оксидных частиц в результате механического воздействия в условиях высоких контактных давлений сопровождаются трансформацией кристаллической решетки оксида. Так, в случае с V_2O_5 после механохимической активации рефлексы на рентгеновской дифрактограмме уширяются, что свидетельствует об уменьшении областей когерентного рассеяния структуры оксида, причем часть рефлексов сдвигается в область больших углов как следствие разупорядочения оксидного каркаса (рис. 2). Таким образом, механохимическое воздействие вызывает разупорядочение структуры ксерогеля V_2O_5 и его частичную аморфизацию. Подобные структурные превращения могут быть результатом протекания деполимеризационных процессов, которые стимулированы механохимическим воздействием на сильноконцентрированные оксидные золи, содержащие большое количество связанной и свободной воды.

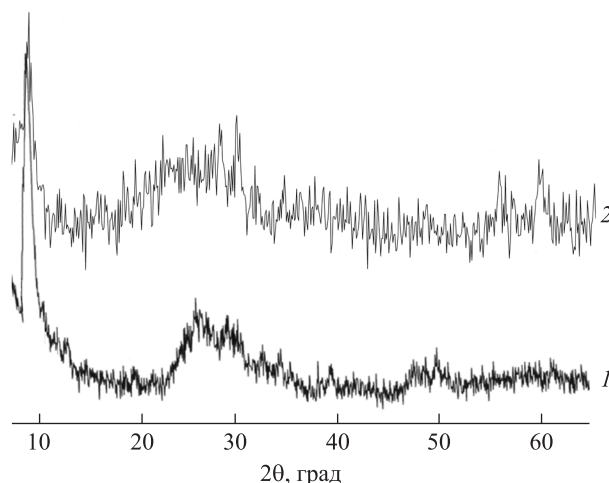


Рис. 2. Рентгенограммы частиц V_2O_5 до механохимической активации в течение 60 мин (1) и после нее (2)
Fig. 2. X-ray diffraction patterns for V_2O_5 particles before mechanochemical activation for 60 min (1) and after it (2)

Механохимическое воздействие на дисперсии TiO_2 и V_2O_5 незначительно сказывается на активности сформированного из них фотокатализатора $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ как по отношению к прямому фотоокислению зондового красителя, так и по отношению к накоплению фотогенерированного заряда (рис. 3). Последний процесс приводит к появлению наведенной окислительной активности в темновых условиях.

Гетерооксидные фотокатализаторы, полученные на основе смеси зольей TiO_2 и V_2O_5 и подвергнувшиеся механохимической активации в условиях действия высоких контактных давлений (см. рис. 3, а, кривая 4), характеризуются высокой фотоактивностью, превышающей почти в 3,5 раза фотоактивность пленок гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученных на основе смеси зольей и не подвергнувшихся механохимической активации (см. рис. 3, а, кривая 2), и практически в 4,0 раза фотоактивность пленок гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученных на основе смеси механохимически активированных зольей индивидуальных оксидов (см. рис. 3, а, кривая 3). Для пленок гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, возникших в результате использования механохимически активированной смеси оксидных зольей, практически полное окисление (80–85 %) адсорбированного красителя наблюдается уже после активничного облучения в течение 15 мин при примененной интенсивности (см. рис. 3, а, кривая 4).

Для пленок гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученных на основе смеси зольей и подвергнувшихся механохимической активации, характерна выраженная способность к сохранению наведенной окислительной активности после кратковременного (30 мин) предварительного облучения. Фотокатализаторы такого рода обеспечивают практически количественную (90–95 %) деградацию молекул сорбированного зондового красителя в течение 3 ч после прекращения облучения (см. рис. 3, б, кривая 4).

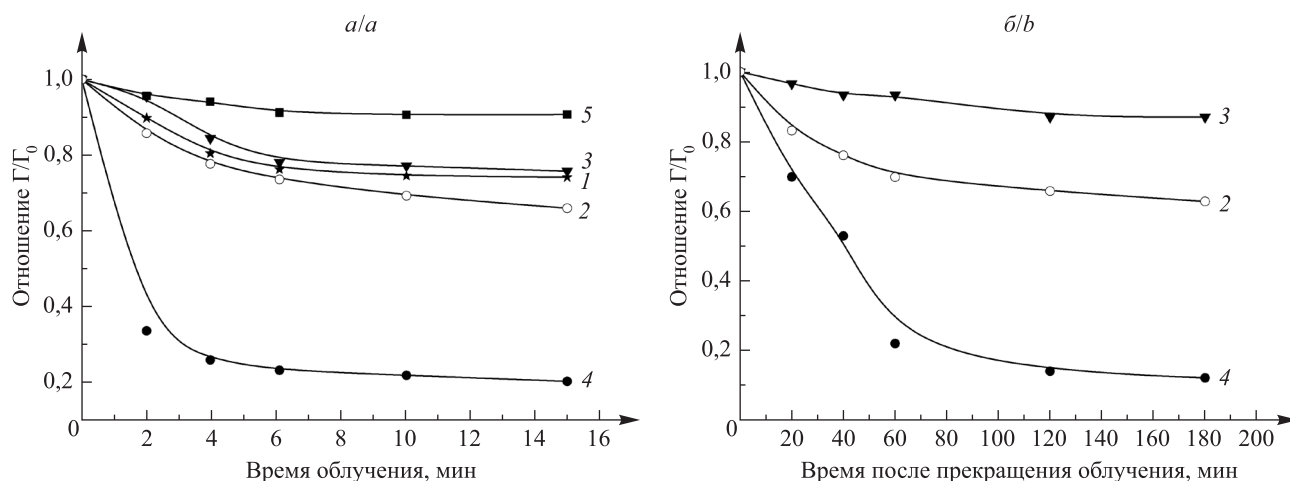


Рис. 3. Кинетика деградации красителя родамина 6G на поверхности оксидных пленок в процессе облучения (а) и после прекращения облучения (б). Принятые обозначения: 1 – пленки TiO_2 ; 2 – пленки гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученные на основе смеси зольей, при отсутствии механохимической активации; 3 – пленки гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученные на основе индивидуальных оксидных фаз, при наличии механохимической активации в течение 30 мин; 4 – пленки гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученные на основе смеси зольей, при наличии механохимической активации в течение 30 мин; 5 – прямое фотоокисление красителя на керамической подложке

Fig. 3. Degradation kinetics of rhodamine 6G dye on the surface of oxide films during irradiation (a) and after irradiation (b). Nomenclature: 1 – TiO_2 films; 2 – $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ heterooxide composite films obtained from a sol mixture in the absence of mechanochemical activation; 3 – $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ heterooxide composite films obtained from individual oxide phases with mechanochemical activation for 30 min; 4 – $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ heterooxide composite films obtained from a sol mixture with mechanochemical activation for 30 min; 5 – direct photooxidation of dye on a ceramic substrate

Наблюдающийся в случае механохимической активации суспендированных смесей TiO_2 и V_2O_5 эффект резкого повышения активности фотокатализатора (как при прямом фотоокислении, так и при постепенном высвобождении накопленного фотогенерированного заряда в темновых условиях с образованием пероксидных соединений, выполняющих роль окисляющего агента) связан с механостимулированным разупорядочением и деполимеризацией фазы V_2O_5 , протекающими через стадию формирования высокоактивных терминальных ОН-групп, подобно тому как это происходит в случае механохимической активации индивидуальных оксидов. В отличие от этого случая результатом присутствия двух оксидных фаз при механохимической активации является не только агломерирование частиц, но и изменение их габитуса, сопровождающееся, с одной стороны, формированием гетерооксидных связей (основы создания тесных гетероконтактов оксид – оксид), а с другой стороны, появлением и ростом структур тубулярной

морфологии, которые наблюдаются на электронно-микроскопических изображениях (см. рис. 1, д). Можно предположить, что образование тубуленов выступает следствием сворачивания ламелей V_2O_5 , сформировавшихся при механохимическом воздействии [10]. Последнее обстоятельство обуславливается слоистой структурой V_2O_5 и, очевидно, играет решающую роль в расширении возможностей по хранению фотогенерированного заряда.

Заключение

Выполненное исследование продемонстрировало возможность получения гетерооксидных композиций $TiO_2 - V_2O_5$ (первая составляющая является фотоактивной, вторая составляющая – аккумулярующей заряд), которые демонстрируют высокую активность как при прямом фотокаталитическом окислении молекул органического красителя, так и при накоплении и постепенном высвобождении фотогенерированного заряда в темновых условиях за счет механохимической активации при высоких давлениях (39 МПа) смеси высококонцентрированных зольей TiO_2 и V_2O_5 , используемых для получения пленочных фотокатализаторов. Механохимическая активация обеспечивает диспергирование оксидных частиц и сопровождается формированием тубулярных оксидных структур, обеспечивающих эффективное накопление фотогенерированного заряда.

Библиографические ссылки

1. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1(1):1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
2. Agrios AG, Pichat P. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO_2 . *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005;35:655–663. DOI: 10.1007/s10800-005-1627-6.
3. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. 1995;95(1):69–96. DOI: 10.1021/cr00033a004.
4. Skorb EV, Antanouskaya LI, Belyasova NA, Shchukin DG, Möhwald H, Sviridov DV. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO_2 and $TiO_2 : In_2O_3$ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;84(1–2):94–99. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.03.007.
5. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Shchukina EM, Logvinovich AS, Shchukin DG, Sviridov DV. Nanoengineered thin-film $TiO_2/h-MoO_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;327:44–50. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.018.
6. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Konstantinova EA, Belyasova NA, Kokorin AI, Sviridov DV. Photoaccumulating $TiO_2 - MoO_3$, $TiO_2 - V_2O_5$, and $TiO_2 - WO_3$ heterostructures for self-sterilizing systems with the prolonged bactericidal activity. *Catalysis Letters*. 2019;149(4):1147–1153. DOI: 10.1007/s10562-019-02706-w.
7. Konstantinova EA, Kokorin AI, Minnekhanov AA, Sviridova TV, Sviridov DV. EPR study of photoexcited charge carrier behavior in TiO_2/MoO_3 and $TiO_2/MoO_3 : V_2O_5$ photocatalysts. *Catalysis Letters*. 2019;149(8):2256–2267. DOI: 10.1007/s10562-019-02830-7.
8. Свиридова ТВ, Садовская ЛЮ, Кокорин АИ, Константинова ЕА, Агабеков БЕ, Свиридов ДВ. Фотоаккумулирующие пленочные системы на основе наногетероструктур TiO_2/MoO_3 и $TiO_2/MoO_3 : V_2O_5$. *Химическая физика*. 2017;36(4):81–87. DOI: 10.7868/S0207401X1704015X.
9. Кокорин АИ, Свиридова ТВ, Колбанёв ИВ, Садовская ЛЮ, Дегтярёв ЕН, Воробьёва ГА и др. Строение и фотокаталитические свойства нанокомпозитов TiO_2/MoO_3 и TiO_2/V_2O_5 , полученных методом механохимической активации. *Химическая физика*. 2018;37(4):100–106. DOI: 10.7868/S0207401X1804012X.
10. Щербакова ВБ, Свиридова ТВ, Свиридов ДВ, Агабеков БЕ. Механохимическая структурная наноинженерия гетерооксидных фотокатализаторов TiO_2/V_2O_5 , обеспечивающих аккумуляцию фотоиндуцированного заряда. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2024;68(3):207–213. DOI: 10.29235/1561-8323-2024-68-3-207-213.
11. Skorb EV, Ustinovich EA, Kulak AI, Sviridov DV. Photocatalytic activity of $TiO_2 : In_2O_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193(2–3):97–102. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.012.
12. Wendlandt WW, Hecht HG. *Reflectance spectroscopy*. New York: Interscience Publishers; 1966. 298 p. (Chemical analysis; volume 21).

Получена 18.04.2025 / принята 12.05.2025.
Received 18.04.2025 / accepted 12.05.2025.