

**УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ОКСИДОМ ЦИНКА**

Д.К. Иванова

Е.С. Лютова

Л.П. Борило

darina-ivan-ova-2005@mail.ru

lyutova.tsu@mail.ru

borilo@mail.ru

НИ ТГУ, Томск, Российская Федерация

Аннотация

С использованием золь-гель метода получены фотокаталитические материалы на основе системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ZnO}$ с содержанием компонентов 65–10–10 % (масс.) и с добавлением P_2O_5 15 % (масс.). Устойчивость растворов во времени исследована методом вискозиметрии. Растворы пригодны для получения пленочных материалов в течение 5 сут. Условия и процессы формирования материалов зафиксированы с использованием синхронного термического анализа. Для достижения кристаллизации диоксида титана в анатазной фазе композиты подвергали ступенчатой термообработке при температуре 60, 300, 400, 500 и 600 °С продолжительностью 30 мин каждая. Кислотно-основные свойства поверхности твердого тела оценены методом рН-метрии. В результате на поверхности образцов зафиксированы активные центры Льюиса (Si^{4+} , Ti^{4+}), что способствует повышению фотокаталитической активности. Структура и фазовый состав полученных материалов исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Фотокаталитическая активность образцов оценена фотометрическим методом. Показано, что ион Zn^{2+} положительно влияет на способность диоксида титана к образованию свободных носителей зарядов, необходимых для окисления различных органических загрязнителей. На основании полученных данных материалы могут быть использованы для дальнейших исследований в области фотокатализа и очистки окружающей среды

Ключевые слова

Фотокатализ, золь-гель метод, композиционный материал, диоксид титана

Поступила 09.04.2025

Принята 18.12.2025

© Автор(ы), 2026

*Работа выполнена при поддержке программы развития НИ ТГУ
(«Приоритет 2030»)*

Введение. В последние десятилетия проблема загрязнения атмосферного воздуха является одной из наиболее острых экологических и социальных проблем, требующих неотложного решения. Загрязняющие вещества (летучие органические соединения) оказывают негативное воздействие на здоровье человека, вызывая различные респираторные заболевания и аллергии. В связи с этим разработка эффективных технологий очистки воздуха становится приоритетной задачей для ученых и инженеров [1]. Одним из перспективных направлений в области очистки воздуха является использование фотокаталитических материалов, которые способны разлагать органические загрязнители под воздействием света [2]. Применение в задачах фотокатализа полупроводников, таких как диоксид титана, открывает новые возможности для создания высокоэффективных фильтров, которые могут работать в условиях естественного и искусственного освещения [3]. Композиционные материалы на основе диоксида титана привлекают большое внимание ввиду их высокой фотоактивности, химической инертности, низкой токсичности и относительно малой стоимости [4]. Однако диоксид титана имеет несколько недостатков, одним из которых является его низкая чувствительность к свету в видимой части спектра. Это связано с широкой запрещенной зоной, равной 3,2 эВ, что соответствует ультрафиолетовому диапазону и затрудняет использование устройств на основе диоксида титана при естественном или искусственном освещении. Другим недостатком является распределение и рассеивание электронов и дырок, созданных светом, на поверхности диоксида титана. Спектроскопические исследования с высоким временным разрешением показывают, что промежулки времени, в течение которых электрон и дырка могут объединиться или рекомбинироваться, крайне малы ($10^6 \dots 10^{15}$ с), что может значительно уменьшать фотокаталитическую эффективность. Конечный этап процесса фотокатализа происходит на поверхности полупроводника, где ключевую роль играют физические свойства поверхности, включая активные зоны и их площадь. Важно, чтобы активные зоны обладали низкой вероятностью обратной реакции, что в контексте очистки воздуха означает препятствие для воссоединения водорода и кислорода. Увеличение площади поверхности достигается за счет использования материалов с высокой пористостью и минимизации размеров их частиц, что приводит к возрастанию соотношения площади поверхности и объема [5–7].

Один из перспективных способов увеличения активности фотокатализаторов заключается в модификации диоксида титана добавками различного происхождения. Добавка цинка увеличивает fotocувствительность диоксида титана в результате примесной проводимости [8]. Введе-

ние диоксида кремния в состав материала помогает уменьшить его толщину и показатель преломления, а также способствует образованию аморфной прослойки на границе раздела двух компонентов в системе $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, что предотвращает рост кристаллов диоксида титана и способствует образованию фазы анатаза, которая наиболее предпочтительна для использования в фотокатализаторах [9–11].

Сочетанием нескольких компонентов можно получить высокоэффективные композиционные материалы, способные за короткий промежуток времени разлагать на своей поверхности загрязняющие вещества различного происхождения.

Цель работы — получение фотокаталитических материалов $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2 / \text{ZnO}$ и установление влияния состава на свойства.

Методика эксперимента. Образцы на основе системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, модифицированные оксидом цинка, получены золь-гель методом.

Состав 1: тетраэтоксисилан (х.ч., АО «Экос-1», Российская Федерация), оксид фосфора (ч.д.а., КНР), нитрат цинка (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив», Российская Федерация) и тетрабутоксититан (о.с.ч., Acros Organics BVBA, Бельгия).

Состав 2: тетраэтоксисилан (х.ч., АО «Экос-1», Российская Федерация), ортофосфорная кислота (о.с.ч., ООО «Компонент-Реактив» Российская Федерация), нитрат цинка (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив», Российская Федерация) и тетрабутоксититан (о.с.ч., Acros Organics BVBA, Бельгия).

Концентрационное соотношение пленкообразующего раствора, М: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 0,1; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 0,5; H_3PO_4 или P_2O_5 0,4; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,3. Массовое содержание компонентов в системе в пересчете на оксиды, % (масс.): TiO_2 65, SiO_2 10, ZnO 10, P_2O_5 15. Получение материалов из растворов с использованием золь-гель метода, имеющих однородную поверхность, возможно после определенного периода созревания раствора. Методом вискозиметрии экспериментально выявлена зависимость вязкости раствора от времени. В процессе исследования установлен оптимальный режим термообработки материалов после предварительной сушки образцов при температуре 60 °С. Для достижения кристаллической фазы образца требуется провести ступенчатый отжиг при температуре 300, 400, 500 и 600 °С продолжительностью 30 мин каждый. Режим термообработки обусловлен необходимостью полного удаления растворителя при температуре 300 °С, а также кристаллизацией диоксида титана в анатазной фазе при температуре 400, 500 и 600 °С. Условия и процессы, протекаю-

щие при формировании материалов, исследованы в процессе синхронного термического анализа на приборе *STA 449 F1* (NETZSCH) в диапазоне значений температуры 25...900 °C при скорости нагрева 5 °/мин. Структура материалов установлена методом ИК-спектроскопии на приборе *Nicolet 6700* (Thermo Scientific) при 400...4000 см⁻¹. Кислотно-основные характеристики поверхности твердого тела, формирующиеся при его синтезе и отражающие особенности структуры и реакционной способности материалов, изучены с использованием метода рН-метрии. Измерения выполнены на приборе «Мультитест» с электродом марки ЭСК-10601/7. Ширина запрещенной зоны образцов определена исследованием границы собственной полосы поглощения на сканирующем спектрофотометре «ЭКРОС» модели ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 190...1000 нм. Фазовый состав полученных материалов определен методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре *Rigaku MiniFlex 600*. Полнопрофильный дифракционный анализ проведен с использованием программы *ReX* и базы данных *Crystallography Open Database*. Элементный состав и морфология поверхности исследованы на сканирующем электронном микроскопе *Hitachi TM-3000* (Thermo Fisher Scientific) с приставкой *ShiftED 3000* для микро-рентгеноспектрального анализа.

Фотокаталитическая активность полученных материалов оценена фотометрическим методом на основании изменения концентрации раствора индикатора (метилового оранжевого), происходящего в результате его окисления при облучении светом длиной волны 380 нм образца фотокаталитического материала состава 2, помещенного в раствор индикатора.

Результаты. Растворы, полученные золь-гель методом, пригодны для получения пленочных материалов в течение 5 сут. Вязкость в течение 5 сут увеличивается для состава 1 в интервале 3,25...3,69 мм²/с, для состава 2 — 3,17...3,84 мм²/с. Со временем растворы приобретают пленкообразующие свойства вследствие процессов гидролиза и поликонденсации, которые сопровождаются увеличением вязкости систем [12]. На вязкость также влияет электростатическое взаимодействие между растворенными ионами и молекулами растворителя. Все эти факторы в результате приводят к росту вязкости в течение времени хранения. На пятые сутки происходит старение геля, растворы не пригодны для получения материалов.

По результатам термограмм (рис. 1) удалось выделить три основных стадии процесса. На первой стадии процесса при температуре до 300 °C наблюдаются эндотермический (максимум 71,1 °C) и экзотермический (максимум 153,7 °C) эффекты для образцов состава 1 и один эндотермиче-

ский эффект (максимум 68,4 °С) для образцов состава 2, сопровождающийся несколькими экзотермическими эффектами (максимум 277,4 °С). Предположено, что на этом этапе происходит удаление физически и химически связанной воды, спиртовых групп и низкомолекулярных полимеров.

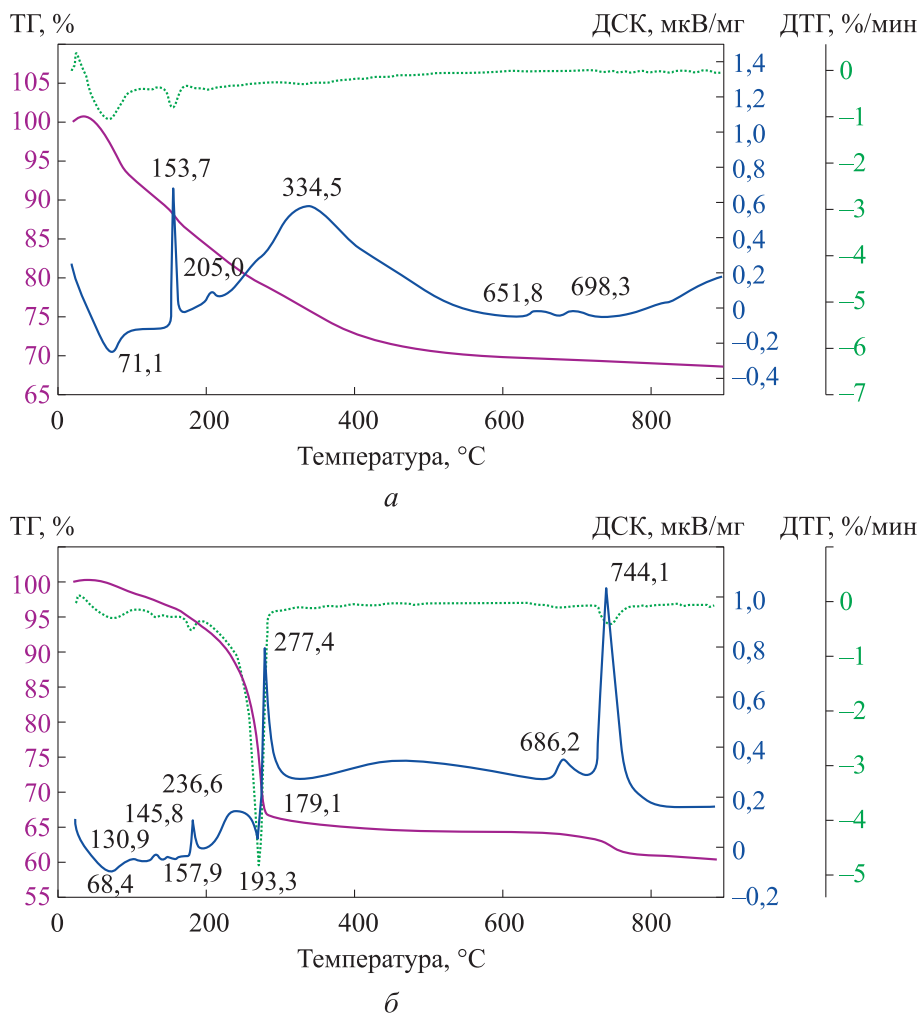


Рис. 1. Термограммы фотокаталитических материалов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ZnO}$ для образцов составов 1 (а) и 2 (б)

Вторая стадия протекает в диапазоне значений температуры 300...500 °С, при которой происходит удаление органических продуктов термоокислительной деструкции этокси-групп, разложение бутокси-групп и начинается процесс деструкции нитратов.

Третья стадия охватывает интервал температуры 500...900 °С и характеризуется наличием экзотермических эффектов при температуре

651,8; 698,3; 686,2; 744,1 °С. На этой стадии продолжается разложение нитрата цинка и начинается кристаллизация продуктов.

ИК-спектры образца состава 2 приведены на рис. 2. Установлено, что после сушки при температуре 60 °С в образце состава 2 присутствуют органические остатки, адсорбированная вода, валентные колебания $P=O$, $-PO_4^{3-}$, $Si-O$, $Zn-O-Ti$. При повышении температуры отжига они смещаются в высокочастотную область и становятся менее интенсивными, что свидетельствует об углублении процесса дегидратации композита. При температуре 600 °С фиксируются колебания $Ti-O$, $Ti-O-Ti$, $P-O-P$. Отнесение частот полос ИК-спектров для образцов составов 1 и 2 при температуре отжига 600 °С представлено в таблице.

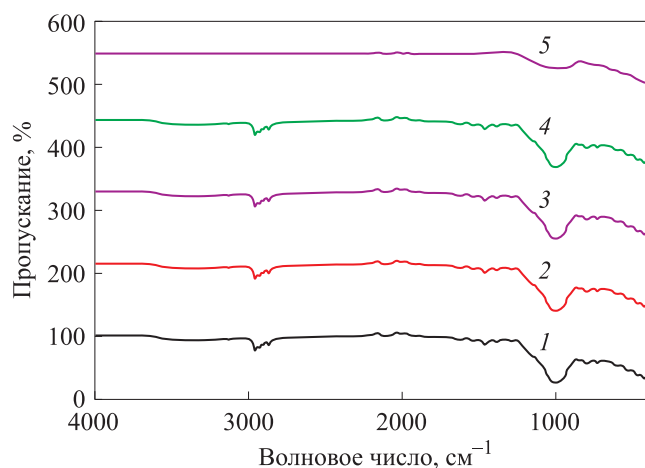


Рис. 2. ИК-спектры образца состава 2, обработанного при температуре 60 (1), 300 (2), 400 (3), 500 (4) и 600 °С (5)

Отнесение частот полос ИК-спектров исследуемых образцов, отожженных при температуре 600 °С

Полосы в ИК-спектре, cm^{-1}	Колебания
<i>Образец состава 1</i>	
530	Валентные колебания $Ti-O$, $Ti-O-Ti$ Деформационные колебания $P-O-P$
688	Валентные колебания $Zn-O-Ti$ Симметричные колебания $Ti-O$, тетраэдра TiO_4 , $Si-O-Si$, ножничные колебания NO_2
850–1280	Валентные колебания PO_4^{3-} , $P=O$, HPO_4^{2-} , $P-O-P$, $Zn-O$ Деформационные колебания 1,4 замещен, $C-H$

Полосы в ИК-спектре, см ⁻¹	Колебания
<i>Образец состава 2</i>	
523	Валентные колебания Ti–O, Ti–O–Ti Деформационные колебания P–O–P
702	Валентные колебания Zn–O–Ti Симметричные колебания Ti–O, тетраэдра TiO ₄ , Si–O–Si, ножничные колебания NO ₂
846–1280	Валентные колебания PO ₄ ³⁻ , P = O, HPO ₄ ²⁻ , P–O–P, Zn–O Деформационные колебания 1,4 замещен, C–H
1975; 2035; 2158; 2214	Валентные колебания H ₃ O ⁺

Для всех ИК-спектров, независимо от состава, характерно наличие полос поглощения в области 846...1280 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям PO₄³⁻, P=O, HPO₄²⁻, P–O–P. В интервале полос поглощения 688...702 см⁻¹ присутствуют валентные колебания Zn–O–Ti. Наличие связей Zn–O–Ti в образцах свидетельствует о том, что цинк встраивается в структуру материала. Фиксируются симметричные колебания Ti–O, Ti–O в TiO₆, δ(Si–O–Si) в интервале полос поглощения 688...702 см⁻¹. В области 523...530 см⁻¹ фиксируются валентные колебания Ti–O, Ti–O–Ti, деформационные колебания P–O–P [13].

Механизмы адсорбции, полученные на основе исследования изменений pH водной суспензии образцов составов 1 и 2 методом pH-метрии, приведены на рис. 3.

В первые секунды после введения образца состава 1 в водную среду наблюдается резкое увеличение pH суспензии, что указывает на присутствие апротонных центров основного типа на поверхности образцов. Через 27 мин pH стабилизируется примерно на уровне 9,7. Наличие широкого плато в области 28...35 мин при высоких значениях pH свидетельствует о доминировании сильных основных центров на поверхности образцов. В растворе основные центры Si–O и Ti–O (основные центры Льюиса) взаимодействуют с протонами молекул воды. Менее прочно связанные гидроксогруппы воды переходят в раствор, что приводит к значительному увеличению основности среды. После введения образца состава 2 в водный раствор фиксируется постепенное снижение pH суспензий, что указывает на присутствие на поверхности образцов апротонных

кислотных центров. Через 13 мин значение pH достигает стабильного уровня 6,25. Наличие широкого плато в диапазоне 13...28 мин при низких значениях pH свидетельствует о преобладании сильных кислотных центров Льюиса на поверхности образцов. В процессе взаимодействия с раствором образцы реагируют с гидроксогруппами молекул воды через основные центры Si^{4+} и Ti^{4+} . Менее прочно связанные протоны воды переходят в раствор, что значительно увеличивает кислотность среды [14].

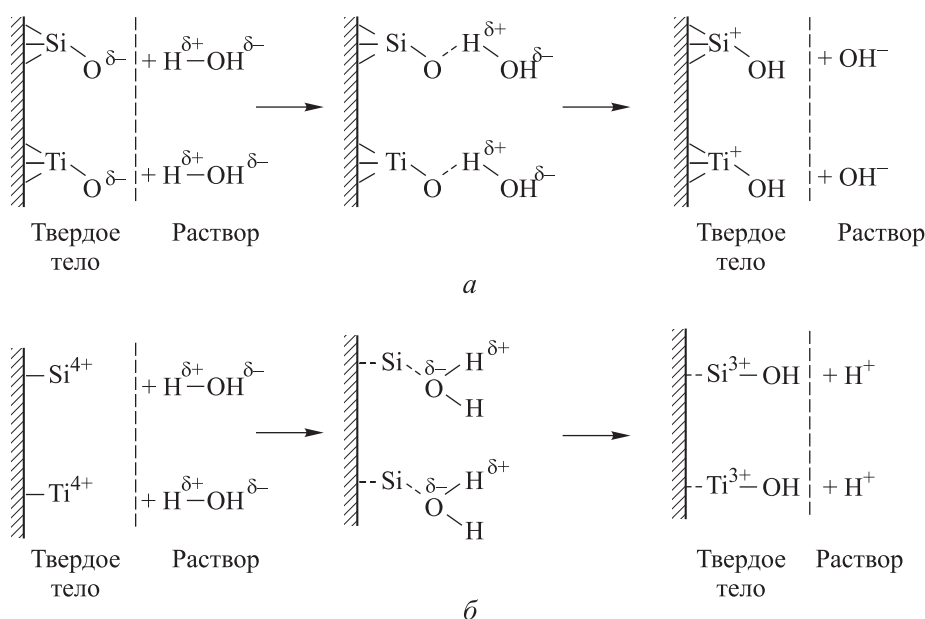


Рис. 3. Механизмы адсорбции на поверхностях фотокаталитических материалов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ZnO}$ образцов составов 1 (*a*) и 2 (*б*)

Ширину запрещенной зоны полученных образцов определяли по положению касательной к графикам зависимости волнового числа (см^{-1}) от пропускания (%) методом спектрофотометрии. Ширина запрещенной зоны для образца состава 1 составляет $2,8 \pm 0,5$ эВ, в то время как для образца состава 2 — $2,9 \pm 0,5$ эВ. Введение оксида цинка в систему снижает значения ширины запрещенной зоны. Для чистого оксида титана ширина запрещенной зоны $3,2 \pm 0,5$ эВ. Это явление может быть связано с влиянием добавки оксида цинка, которая ограничивает процессы кристаллизации. Результаты измерений ширины запрещенной зоны указывают на возникновение примесной проводимости и смещение спектра поглощения в видимую область для исследуемых образцов за счет влияния на полученный материал модифицирующих добавок SiO_2 и ZnO . При взаимодействии частиц оксида цинка и анатаза происходит выравнивание уровней Ферми

и перенос части электронов из оксида цинка в анатаз, а также образование потенциального барьера (0,4 эВ). Следует также учитывать возможность перехода электронов через границу раздела и на ионы цинка. Эти процессы уменьшают ширину запрещенной зоны диоксида титана фазы анатаза, что способствует разделению зарядов и, следовательно, увеличивает фоточувствительность в видимой области света. Последнее имеет важное значение для решения задач в области фотокатализа [15–17].

Микрофотография и распределение элементов по поверхности образца после отжига при температуре 600 °С приведены на рис. 4. Распределение элементов по поверхности образца происходит равномерно.

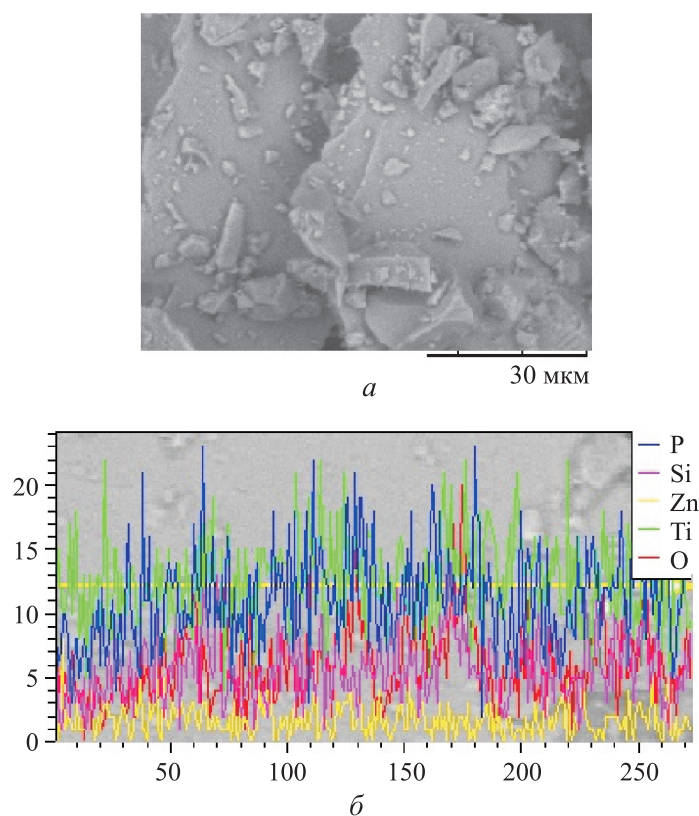


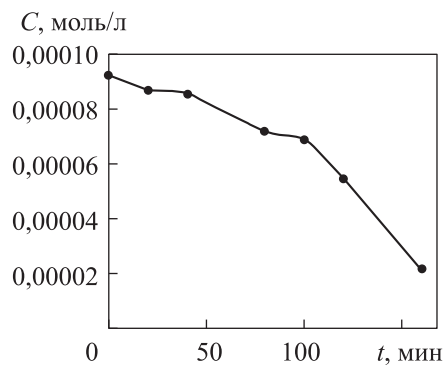
Рис. 4. Микрофотография образца (а) и распределение элементов по линии (б)

По данным РФА, после отжига при температуре 600 °С в образце состава 2 преимущественно формируется смесь оксидов: оксид титана(IV) анатазной модификации и оксид цинка минеральной формы цинкита. Кроме оксидов, обнаружены кристаллические фазы ортосиликата цинка Zn_2SiO_4 и SiP_2O_7 , что свидетельствует о высоком вкладе добавки цинка и встраивании ZnO в структуру конечных кристаллических материалов [18].

Для исследования фотокаталитической активности и фотохимического восстановления CO_2 выбран образец состава 2, так как поверхностные свойства играют определяющую роль для процесса фотокатализа. На поверхности образца состава 2 кислотные центры Льюиса способствуют повышению фотокаталитической активности образцов за счет образования гидроксильных радикалов на поверхности фотокатализатора, которые являются высокоактивными окисляющими веществами. Перед проведением эксперимента построен градуировочный график зависимости интенсивности спектров от концентрации растворов метилового оранжевого, заготовленных предварительно. По этому графику в дальнейшем оценена фотохимическая активность образца.

Синтезированный материал помещен в раствор с концентрацией метилового оранжевого $0,000092$ моль/л. После сорбции в течение часа в темноте началось облучение раствора светом длиной волны 380 нм, что соответствует значению ширины запрещенной зоны образца состава 2. На основании результатов фотокаталитической оценки разработанного материала фотохимическое разложение метилового оранжевого происходит линейно на протяжении всех временных интервалов измерений. Краситель подвергается фотодеградаци на 83% в течение 3 ч [19]. Изменение концентрации красителя показано на рис. 5.

Рис. 5. Изменение концентрации метилового оранжевого во время темновой сорбции и последующей фотодеградаци при облучении светом с длиной волны 380 нм



Установлено, что образец TiO_2 при облучении светом неэффективен в процессе фотохимического разложения молекул метилового оранжевого, что обусловлено низкой поглощающей способностью материала при этой длине волны. Наличие цинка в составе фотокатализатора у образца делает его чувствительным к свету видимой области, что подтверждено реакцией фотодеградаци метилового оранжевого [20, 21].

Заключение. Золь-гель методом получены фотокаталитические материалы различного состава на основе системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5 / \text{ZnO}$. Полученные композиты характеризуются регулярной структурой и высокоразвитой

поверхностью. Модифицирующая добавка ZnO благоприятно влияет на свойства материалов, которые могут быть использованы и рекомендованы для дальнейшего изучения фотокаталитических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Henderson M.A. A Surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.*, 2011, vol. 66, iss. 6-7, pp. 185–297.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
- [2] Касьянов В.В. Фотокатализ на страже народного хозяйства. *Вестник МАНЭБ*, 2021, т. 26, № 4, с. 42–49. EDN: IOFYHO
- [3] Kandiel T.A., Robben L., Alkaimad A., et al. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, vol. 12, no. 4, pp. 602–609. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2pp25217a>
- [4] Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V., et al. Photocatalytically active fluorinated nano-titania synthesized by microwave-assisted hydrothermal treatment. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2015, vol. 303–304, pp. 36–43.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010>
- [5] Ijaz M., Zafar M. Titanium dioxide nanostructures as efficient photocatalyst: progress, challenges and perspective. *Int. J. Energy Res.*, 2021, vol. 45, no. 3, pp. 3569–3589.
DOI: <https://doi.org/10.1002/er.6079>
- [6] Han H.S. Advances and perspectives of titanium-based nanocomposites for energy generation and environmental remediation applications: a review. *Energy Fuels*, 2023, vol. 37, iss. 23, pp. 17708–17735. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c02382>
- [7] Parangi T., Mishra M.K. Titania nanoparticles as modified photocatalysts: a review on design and development. *Comments Inorg. Chem.*, 2019, vol. 39, iss. 2, pp. 90–126.
DOI: <https://doi.org/10.1080/02603594.2019.1592751>
- [8] Manoharan C., Rajendran V., Sivaraj R. Synthesis, characterization and applications of ZnO/TiO₂/SiO₂ nanocomposite. *Orient. J. Chem.*, 2018, vol. 34, no. 3, art. 1333.
DOI: <https://doi.org/10.13005/ojc/340319>
- [9] Collin G.J., Yun H.T., Baba M., et al. Application of plasmonic metal nanoparticles in TiO₂–SiO₂ composite as an efficient solar-activated photocatalyst: a review paper. *Front. Chem.*, 2021, vol. 8, pp. 3–4. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.568063>
- [10] Zaleska A., Grabowska E., Sobczak J.W. Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: the effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix. *Appl. Catal. B*, 2009, vol. 89, iss. 3-4, pp. 469–475.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.005>
- [11] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271.
DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1061051>

- [12] Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М., Академкнига, 2004.
- [13] Jmal N., Bouaziz J. Synthesis, characterization and bioactivity of a calcium-phosphate glass-ceramics obtained by the sol-gel processing method. *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, vol. 71, pp. 279–288. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.09.058>
- [14] Минакова С.Т., Пахомова В.Д. Физико-химия поверхности цинксulfидного люминофора, активированного медью. *Вестник Томского государственного университета. Химия*, 2022, № 27, с. 63–72.
DOI: <https://doi.org/10.17223/24135542/27/5>
- [15] Евстратов А.А., Киш К., Малыгин А.А. и др. Распределение свободных носителей заряда на поверхности фоточувствительных материалов: зачем управлять и как управлять? *Российский химический журнал*, 2007, т. 51, № 6, с. 52–60.
- [16] Mo S., Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>
- [17] Daude N., Gout C., Jouanin C. Electronic band structure of titanium dioxide. *Phys. Rev. B*, 1977, vol. 15, pp. 3229–3235. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.15.3229>
- [18] Халипова О.С., Кузнецова С.А., Селюнина Л.А. и др. Получение полого композиционного материала $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ по типу «ядро-оболочка» в виде сферических гранул. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 5 (110), с. 154–169. EDN: MYYCSL
- [19] Бузаев А.А., Жаркова В.В., Козик В.В. Синтез стабильных зольей на основе TiO_2 , SiO_2 и ионов Ag^+ для получения тонкопленочных покрытий с фотокаталитическими свойствами. *Вестник технологического университета*, 2021, № 6, с. 55–59. EDN: JUMRNN
- [20] Buzaev A.A., Rogacheva A.O., Zharkova V.V., et al. Synthesis of stable sols based on titanium dioxide, silicon and metal ion for use in photocatalysis. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 1989, art. 012019. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1989/1/012019>
- [21] Бузаев А.А., Рогачева А.О., Бричков А.С. и др. Получение композиционных материалов на основе TiO_2 и оценка возможности их использования в фотокатализе. *Полифункциональные химические материалы и технологии. Сб. ст. матер. Межд. науч. конф.* Т. 1. Якутск, Офсет, 2019, с. 164–166. EDN: GACCMF

Иванова Дарина Константиновна — лаборант кафедры неорганической химии НИ ТГУ (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

Лютова Екатерина Сергеевна — канд. техн. наук, доцент кафедры неорганической химии НИ ТГУ (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

Борило Людмила Павловна — д-р техн. наук, профессор, заведующая кафедрой неорганической химии НИ ТГУ (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Иванова Д.К., Лютова Е.С., Борило Л.П. Условия формирования и свойства фотокаталитических материалов на основе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных оксидом цинка. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2026, № 1 (124), с. 118–132. EDN: XBPFD

**FORMATION CONDITIONS AND PROPERTIES
OF PHOTOCATALYTIC MATERIALS BASED ON $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
MODIFIED WITH ZINC OXIDE**

D.K. Ivanova

E.S. Lyutova

L.P. Borilo

darina-ivan-ova-2005@mail.ru

lyutova.tsu@mail.ru

borilo@mail.ru

TSU, Tomsk, Russian Federation

Abstract

The article uses the sol-gel method to produce photocatalytic materials based on the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ZnO}$ system with a component content of 65–10–10 % (wt.) and with the addition of P_2O_5 15 % (wt.). The stability of solutions over time is studied by viscometry. The solutions are suitable for obtaining film materials for 5 days. The conditions and processes of material formation are recorded using synchronous thermal analysis. To achieve crystallization of titanium dioxide in the anatase phase, the composites are subjected to stepwise heat treatment at temperatures of 60, 300, 400, 500 and 600 °C; each heat treatment stage lasted 30 min. The acid-base properties of the solid surface were evaluated by pH-metry. As a result, active Lewis centers (Si^{4+} , Ti^{4+}) were fixed on the surface of the samples, which contributes to an increase in photocatalytic activity. The structure and phase composition of the obtained materials are investigated by IR spectroscopy and X-ray phase analysis. The photocatalytic activity of the samples is estimated using the photometric method. The Zn^{2+} ion has a positive effect on the ability of titanium dioxide to form free charge carriers necessary for the oxidation of various organic pollutants. These can be used for research in photocatalysis and environmental purification

Keywords

Photocatalysis, sol-gel method, composite material, titanium dioxide

Received 09.04.2025

Accepted 18.12.2025

© Author(s), 2026

The work was supported by the Development Program of TSU (Priority 2030)

REFERENCES

- [1] Henderson M.A. A Surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.*, 2011, vol. 66, iss. 6-7, pp. 185–297.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
- [2] Kasyanov V.V. Photocatalysis on guard of the national economy. *Vestnik MANEB* [Vestnik IAELPS], 2021, vol. 26, no. 4, pp. 42–49 (in Russ.). EDN: IOFYHO
- [3] Kandiel T.A., Robben L., Alkaimad A., et al. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, vol. 12, no. 4, pp. 602–609. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2pp25217a>
- [4] Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V., et al. Photocatalytically active fluorinated nano-titania synthesized by microwave-assisted hydrothermal treatment. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2015, vol. 303–304, pp. 36–43.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010>
- [5] Ijaz M., Zafar M. Titanium dioxide nanostructures as efficient photocatalyst: progress, challenges and perspective. *Int. J. Energy Res.*, 2021, vol. 45, no. 3, pp. 3569–3589.
DOI: <https://doi.org/10.1002/er.6079>
- [6] Han H.S. Advances and perspectives of titanium-based nanocomposites for energy generation and environmental remediation applications: a review. *Energy Fuels*, 2023, vol. 37, iss. 23, pp. 17708–17735. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c02382>
- [7] Parangi T., Mishra M.K. Titania nanoparticles as modified photocatalysts: a review on design and development. *Comments Inorg. Chem.*, 2019, vol. 39, iss. 2, pp. 90–126.
DOI: <https://doi.org/10.1080/02603594.2019.1592751>
- [8] Manoharan C., Rajendran V., Sivaraj R. Synthesis, characterization and applications of ZnO/TiO₂/SiO₂ nanocomposite. *Orient. J. Chem.*, 2018, vol. 34, no. 3, art. 1333.
DOI: <https://doi.org/10.13005/ojc/340319>
- [9] Collin G.J., Yun H.T., Baba M., et al. Application of plasmonic metal nanoparticles in TiO₂–SiO₂ composite as an efficient solar-activated photocatalyst: a review paper. *Front. Chem.*, 2021, vol. 8, pp. 3–4. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.568063>
- [10] Zaleska A., Grabowska E., Sobczak J.W. Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: the effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix. *Appl. Catal. B*, 2009, vol. 89, iss. 3-4, pp. 469–475.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.005>
- [11] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271.
DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
- [12] Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Osnovy zol-gel tekhnologii nanodispersnogo kremnezema [Fundamentals of sol-gel technology of nanodisperse silica]. Moscow, Akademkniga Publ., 2004.
- [13] Jmal N., Bouaziz J. Synthesis, characterization and bioactivity of a calcium-phosphate glass-ceramics obtained by the sol-gel processing method. *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, vol. 71, pp. 279–288. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.09.058>

- [14] Minakova S.T., Pakhomova V.D. Physico-chemistry of the surface of zinc sulfide phosphor activated by copper. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya* [Tomsk State University Journal of Chemistry], 2022, no. 27, pp. 63–72 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.17223/24135542/27/5>
- [15] Evstratov A.A., Kish K., Malygin A.A., et al. Free charge carrier repartition over the surfaces of photosensitive solids: why to manage and how to manage? *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal*, 2007, vol. 51, no. 6, pp. 52–60 (in Russ.).
- [16] Mo S., Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>
- [17] Daude N., Gout C., Jouanin C. Electronic band structure of titanium dioxide. *Phys. Rev. B*, 1977, vol. 15, pp. 3229–3235. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.15.3229>
- [18] Khalipova O.S., Kuznetsova S.A., Selyunina L.A., et al. Production of Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ core-shell hollow composite material in the form of spherical granules. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 5 (110), pp. 154–169 (in Russ.). EDN: MYYCSL
- [19] Buzaev A.A., Zharkova V.V., Kozik V.V. Synthesis of stable sols based on TiO₂, SiO₂, and Ag⁺ ions for obtaining thin film coatings with photocatalytic properties. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Technological University], 2021, no. 6, pp. 55–59 (in Russ.). EDN: JUMRNN
- [20] Buzaev A.A., Rogacheva A.O., Zharkova V.V., et al. Synthesis of stable sols based on titanium dioxide, silicon and metal ion for use in photocatalysis. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 1989, art. 012019. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1989/1/012019>
- [21] Buzaev A.A., Rogacheva A.O., Brichkov A.S., et al. [Obtaining composition materials on the basis of tio2 and evaluation of the possibility of their use in photocatalysis]. *Polifunktsionalnye khimicheskie materialy i tekhnologii. Sb. st. mater. Mezhd. nauch. konf. T. 1* [Multifunctional Chemical Materials and Technologies. Proc. Int. Sci. Conf. Vol. 1]. Yakutsk, Ofset Publ., 2019, pp. 164–166 (in Russ.). EDN: GACCMF

Ivanova D.K. — Laboratory Assistant, Department of Inorganic Chemistry, TSU (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Lyutova E.S. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Inorganic Chemistry, TSU (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Borilo L.P. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, TSU (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Ivanova D.K., Lyutova E.S., Borilo L.P. Formation conditions and properties of photocatalytic materials based on TiO₂-SiO₂ modified with zinc oxide. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2026, no. 1 (124), pp. 118–132 (in Russ.). EDN: XBPFD