

УДК 621.35, 542.973:541.13

**Н.Д. САХНЕНКО**, докт. техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, **М.В. ВЕДЬ**, докт. техн. наук, профессор, **В.В. БЫКАНОВА**, аспирант, **М.В. МАЙБА**, канд. техн. наук, научный сотрудник, **Д.С. АНДРОЩУК**, аспирант Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

## ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОКРЫТИЙ СМЕШАННЫМИ ОКСИДАМИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Методами анодного и микродугового оксидирования синтезированы покрытия  $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$  ( $M=Zn, Sn, Zr$ ), исследованы морфология их поверхности и состав. Установлено, что наибольшую фотокаталитическую активность в реакции деструкции метилового оранжевого под действием УФ-излучения проявляет покрытие  $Ti_nO_m \cdot Zn_xO_y$  с содержанием цинка 2,6 % масс.

**Ключевые слова:** анодное оксидирование, фотокатализатор, смешанные оксидные покрытия, азокрасители.

В настоящее время одной из главных экологических проблем является очистка промышленных стоков металлургических, коксохимических и лакокрасочных заводов. Технологические процессы таких производств предусматривают использование больших объемов воды, которая в результате загрязняется токсичными и канцерогенными органическими и неорганическими соединениями. Особую опасность для людей и окружающей среды представляют ароматические соединения – фенол, ароматические амины и различные красители [1, 2], поэтому сброс вод, содержащих их, в реки и другие водоемы в неочищенном виде недопустим.

Фотокаталитический метод удаления примесей – один из наиболее универсальных и в то же время технологически простых и экономически целесообразных [3]. Основное преимущество использования гетерогенного катализа, индуцируемого УФ-облучением, заключается в отсутствии необходимости в повышенных температурах и давлениях, что значительно упрощает аппаратное оформление метода [4]. К настоящему времени достаточно широко исследованы фотокаталитические процессы деструкции различных жидкофазных веществ на оксиде титана (IV). Между тем многообразие полупроводниковых материалов и методов их получения делает возможным синтез материалов с улучшенными каталитическими свойствами.

Наиболее перспективными в данном отношении являются бинарные контактные массы на основе широкозонных полупроводников либо альтернативных high-k диэлектриков ( $k$  – диэлектрическая константа материала) [5, 6]. Уровень развития химических технологий позволяет синтезировать бинарные системы как в виде

порошков, так и в виде пленок, причем применение в каталитических газо- и жидкофазных процессах пленочных контактных масс является более рациональным решением [7].

Метод анодного окисления дает возможность формирования на вентильных металлах и их сплавах оксидных слоев, включающих как оксиды металлов носителя, так и оксиды электролита, а также соединения его компонентов. Гибкое управление процессом анодирования путем варьирования плотности тока и состава электролита позволяет изменять пористость, концентрацию активных компонентов, толщину покрытий и, как следствие, каталитическую активность в широких пределах [8, 9], что является существенным преимуществом технологии анодного окисления по сравнению с другими методами.

Указанные обстоятельства предопределили цель данных исследований – установить возможность и закономерности синтеза покрытий, содержащих оксиды полупроводников и диэлектриков (цинк, олово, цирконий), и протестировать фотокаталитические свойства таких покрытий в реакции окисления азокрасителя метилового оранжевого (МО).

Покрытия из смешанных оксидов на основе систем «полупроводник-полупроводник» и «полупроводник-диэлектрик» состава  $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$  ( $M = Zn, Sn, Zr$ ) синтезировали методом фарадеевского и микродугового оксидирования на сплавах титана и алюминия. Обработку проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,5–3,0 А/дм<sup>2</sup> в течение 30–60 мин до конечного напряжения 55–200 В. Процесс формирования покрытий осуществляли в ячейке с перемешиванием и проточным циркуляционным охлаждением электролита до 20–25 °С.



Растворы электролитов готовили на основе полифосфатных соединений с концентрацией 5–200 г/дм<sup>3</sup>; соосаждаемые элементы вводили в виде диспергированных оксидов либо растворимых солей в количестве 5–40 г/дм<sup>3</sup>. Для повышения стабильности и ресурса эксплуатации электролита в его состав добавляли буферизирующие компоненты – слабые органические кислоты и/или их соли [10].

Изучение морфологии покрытий проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа высокого разрешения ZEISS EVO 40XVP (Италия). Элементный состав покрытий определяли методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) на спектрометре INCA Penta FET-x3 производства компании Oxford Instruments (Великобритания). Изображение было получено в режиме вторичных электронов (с помощью SEI-детектора).

Фотокаталитическую активность синтезированных покрытий тестировали в модельной реакции окисления азокрасителя МО. Экспериментальные исследования проводили в термостатируемом фотокаталитическом реакторе (объемом 0,05 дм<sup>3</sup>), содержащем оптический узел с люминесцентной ультрафиолетовой лампой DeLux EBT-01

общей мощностью 26 Вт, которая оснащена специальным темно-синим стеклом, пропускающим УФ-излучение в диапазоне волн 315–400 нм. Начальная концентрация МО составляла  $C_0 = 0,02$  г/дм<sup>3</sup>. Степень разложения красителя контролировали путем отбора проб через равные промежутки времени и измерения оптической плотности растворов на фотозлектроколориметре КФК-2. Оптическую плотность измеряли с синим светофильтром ( $\lambda = 430–460$  нм) в кювете толщиной 5,060 мм.

Анализ морфологии и элементного состава анодных покрытий  $Ti_nO_m \cdot Zn_xO_y$  (рис. 1а, б), проведенный методами СЭМ и ЭРС, свидетельствует о формировании равномерных по составу и толщине пленок с развитой поверхностью и содержанием цинка около 2,6 % масс.

Согласно результатам исследований покрытия  $Ti_nO_m \cdot Zr_xO_y$ , сформированные анодным окислением из щелочного электролита, содержат 0,17 % масс. циркония в оксидном слое, а их поверхность покрыта кристаллитами размером до 1 мкм (рис. 2а, б).

Установлено, что покрытия состава  $Ti_nO_m \cdot Sn_xO_y$ , сформированные в микродуговом режиме, являются пористыми (рис. 3) и содержат до 1,5–2 % масс. олова,

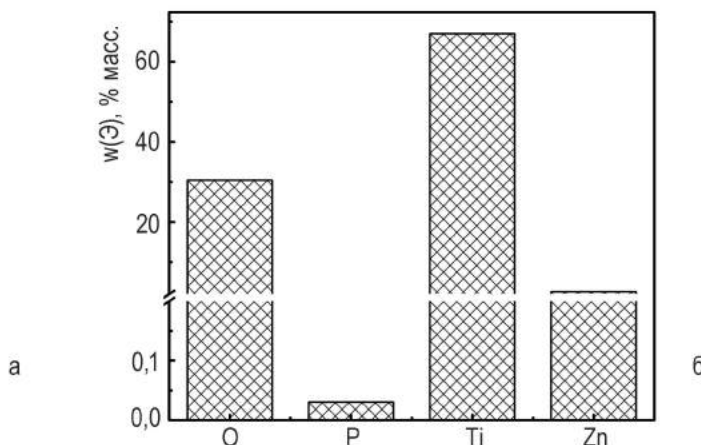
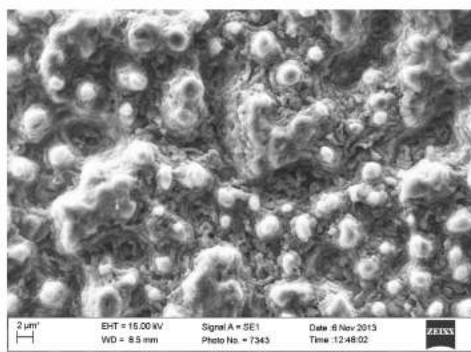


Рисунок 1 – Морфология (а) и состав (б) покрытий  $Ti_nO_m \cdot Zn_xO_y$  ( $\times 5000$ ), полученных методом фарадеевского окисления

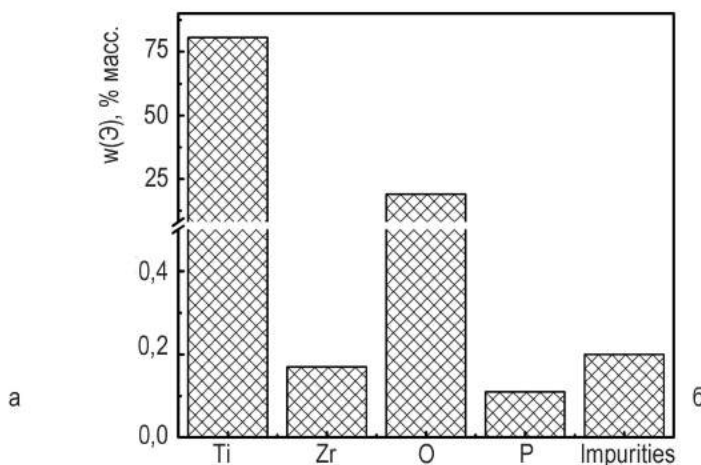
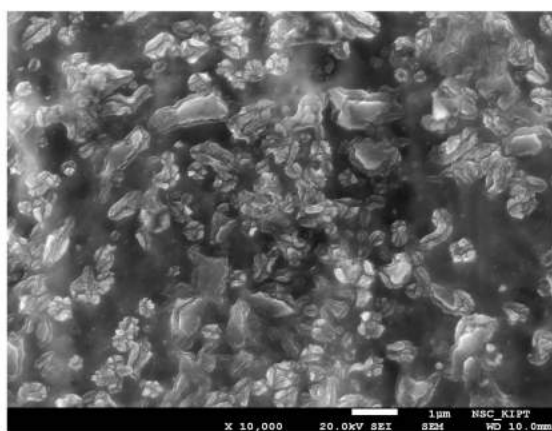


Рисунок 2 – Морфология (а) и состав (б) покрытий  $Ti_nO_m \cdot Zr_xO_y$  ( $\times 10000$ ), полученных методом фарадеевского окисления

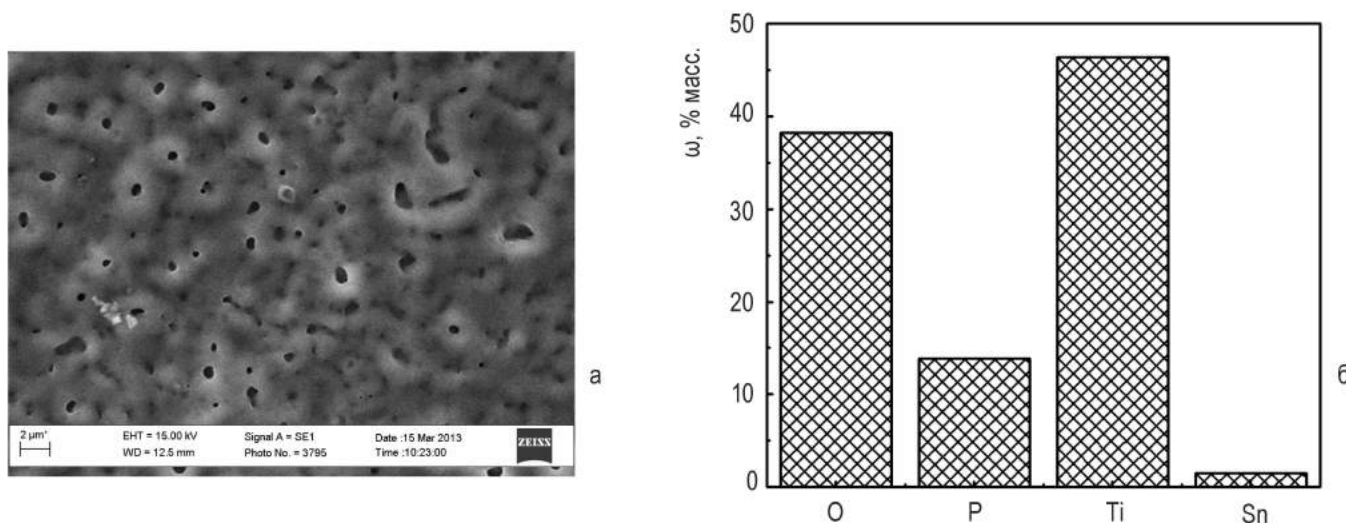


Рисунок 3 – Морфология (а) и состав (б) покрытий  $Ti_nO_m \cdot Sn_xO_y$  ( $\times 2000$ ), полученных в микродуговом режиме

а также повышенное (по сравнению с покрытиями, нанесенными в фарадеевском режиме оксидирования) количество фосфора. Такое увеличение содержания неметаллических компонентов в покрытии вполне прогнозируемо, поскольку в процессе микродугового оксидирования в состав покрытия включаются компоненты электролита.

Оценка фотокаталитических свойств покрытий свидетельствует, что под действием УФ-облучения в присутствии контактных масс происходит интенсивная деструкция красителя с обесцвечиванием раствора МО (рис. 4).

Наибольшая степень фотодеструкции красителя наблюдается у покрытий, сформированных по методу фарадеевского оксидирования из водных полифосфатных электролитов с добавлением оксида цинка, тогда как покрытия, допированные оксидами циркония и олова, менее активны. Отличие в фотокаталитической активности смешанных оксидных систем обусловлено главным образом разной степенью развитости их поверхности (наиболее развитой поверхностью обладают оксидные цинксодержащие системы).

### ВЫВОДЫ

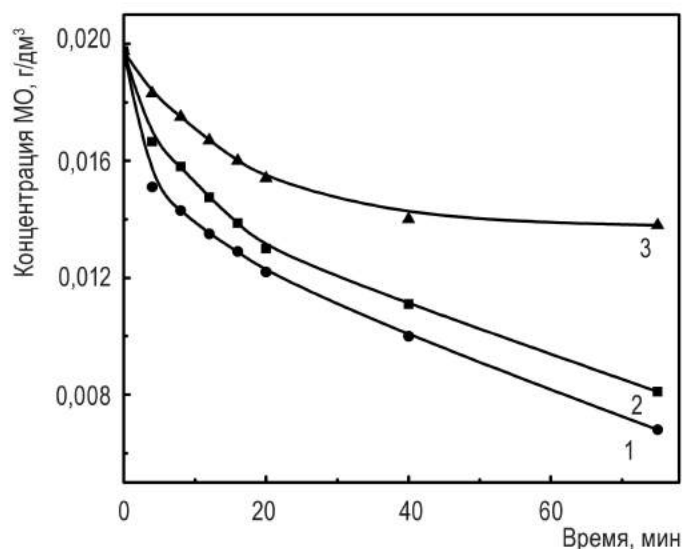


Рисунок 4 – Хронограммы концентрации МО при фотокаталитическом окислении на покрытиях состава:

$Ti_nO_m \cdot Zn_xO_y$  (1);  $Ti_nO_m \cdot Sn_xO_y$  (2);  $Ti_nO_m \cdot Zr_xO_y$  (3)  
(условия процесса:  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ г/дм}^3$ ;  $pH = 7$ )

1. Установлено, что формирование покрытий  $Ti_nO_m \cdot Zn_xO_y$ ,  $Ti_nO_m \cdot Zr_xO_y$  и  $Ti_nO_m \cdot Sn_xO_y$  методами фарадеевского и микродугового оксидирования из водных полифосфатных электролитов позволяет получать пленки с содержанием в оксидном слое 2,6 % масс. цинка, 0,17 % масс. циркония и 1,5–2 % масс. олова.

2. Тестирование образцов в модельной реакции фотокаталитического окисления метилового оранжевого показало, что все покрытия проявляют фотокаталитические свойства под действием УФ-излучения, при этом наибольшая активность наблюдалась у покрытия  $Ti_nO_m \cdot Zn_xO_y$ .

3. Представленные данные свидетельствуют о возможности применения полученных покрытий в эко-технологиях по очистке сточных вод промышленных предприятий.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Українська металургія: сучасні виклики і перспективи розвитку: монографія / [авт. кол.: А. І. Амоша, В. І. Большаков, А. А. Минаєв і др.]. – Донецьк: НАН України, Ін-т економіки пром-сти, 2013. – 114 с.
2. Patwardhan A. D. Industrial waste water treatment / A. D. Patwardhan. – New Delhi: PHI Learning Private Ltd., 2008. – 290 p.
3. Nanostructured Photocatalysts and Their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass: An Overview / J. C. Colmenares, R. Luque, J. M. Campelo, F. Colmenares // *Materials*, 2009. – V. 2. – P. 2228–2258.
4. Пармон В. Н. Фотокатализ и фотосорбция в земной атмосфере / В. Н. Пармон, В. С. Захаренко // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2009. – № 9. – С. 461–483.
5. Direct Growth of ZnO Nanocrystals onto the Surface of Porous TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Highly Efficient and Recyclable Photocatalysts / H. Yang, S. F. Yu, S. P. Lau, X. Zhang // *Small*. – 2009. – V. 5, № 20. – P. 2260–2264.
6. Photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> catalysts modified by H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> / T. Cai, Y. Liao, Z. Peng, Y. Long // *Journal of Environmental Sciences*. – 2009. – V. 21. – P. 997–1004.
7. Pichat P. Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications / P. Pichat. – Weinheim: Wiley-VCH, 2013. – 438 p.
8. Anodization Parameters Influencing the Growth of Titania Nanotubes and Their Photoelectrochemical Response / International Journal of Photoenergy / Y.-C. Lim, Z. Zainal, W.-T. Tan, M. Z. Hussein // *International Journal of Photoenergy*. – 2012. – V. 5. – P. 1–9.
9. Effect of Electrolyte Composition in Electrochemical Synthesis of Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes / Y.-C. Lim, Z. Zainal, W.-T. Tan, M. Z. Hussein // *Advanced Materials Research*. – 2012. – V. 364. – P. 298–302.
10. Пат. 86694 Україна, МПК C25D 11/00. Електроліт для формування на вентилях металів функціональних покриттів із вмістом оксидів рідкісних елементів / Сахненко Н. Д., Вєдь М. В., Герасимова В. В., Майба М. В., Ярошок Т. П.; заявитель и патентообладатель НТУ «Харьковский политехнический институт». – № u 2013 07954; заявл. 25.06.13; опубл. 10.01.14, Бюл. № 1. – 4 с.

*Поступила в редакцию 14.04.2014*

Методами анодного і мікродугового оксидування синтезовано покриття  $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$  ( $M = Zn, Sn, Zr$ ), досліджено морфологію їх поверхні та склад. Установлено, що найбільшу фотокаталітичну активність у реакції деструкції метилового жовтого фарбу під дією УФ-випромінювання виявляють покриття  $Ti_nO_m \cdot Zn_xO_y$  з вмістом цинку 2,6% мас.

The  $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$  ( $M = Zn, Sn, Zr$ ) coatings were synthesized by the anodic and microarc oxidizing methods. Morphology and elemental composition of the synthesized materials were investigated. The highest photocatalytic activity of the synthesized coatings in the oxidation reaction of the methyl orange azo-dye under UV irradiation shows the  $Ti_nO_m \cdot Zn_xO_y$  coating with 2,6% wt. zinc.