

В.В. БЫКАНОВА, асп., НТУ «ХПИ»,
Н.Д. САХНЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.В. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$

Анодным оксидированием сплава титана марки ВТ1-0 и циркония марки Э-125 в водных растворах электролитов H_2SO_4 и $K_4P_2O_7$ получены монооксидные покрытия состава Zr/ZrO_2 , Ti/TiO_2 , а также смешанные оксидные системы $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$. Показано, что в зависимости от pH электролита покрытия содержат от 0,17 до 2,1 масс. % циркония. Установлена каталитическая активность синтезированных контактных масс в реакции окисления азокрасителя метилового оранжевого под действием УФ-облучения.

Ключевые слова: покрытия, диоксид титана, электрохимическое анодирование, фотокаталитическая активность, оксид циркония, азокрасители, метиловый оранжевый,

Современный этап развития нанотехнологий позволяет синтезировать материалы с уникальными функциональными свойствами, среди которых особое место занимает широкозонный полупроводниковый диоксид титана. Диапазон использования TiO_2 простирается в зависимости от его структуры и степени дисперсности от изготовления пигментов, функциональной диэлектрической керамики, газовых сенсоров до наиболее перспективного направления прикладного характера – фотокатализа [1, 2].

Фотокаталитические процессы позволяют решать такие проблемы, как разложение токсичных органических и неорганических соединений в газовых выбросах и сточных водах, создание устройств нанофотоники, получение водорода и интенсификация процессов органического синтеза [3, 4]. Однако практическое использование чистого TiO_2 затруднено вследствие достаточно невысокой активности фотокатализатора в видимой области спектра. Эффективным путем повышения спектральной чувствительности материала является допирование полупроводниковых наноструктур оксидами переходных металлов в количестве 1 – 10 масс. % [5 – 7].

Одной из перспективных является система $Ti_nO_m - ZrO_2$, обладающая высокой каталитической активностью в различных химических реакциях [8, 9]. Вместе с тем, такие методы синтеза порошковых и пленочных систем на

© В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Веды, 2014

основе оксидов титана и циркония, как пропитка, химическое осаждение из газовой фазы, химическое соосаждение из растворов, золь-гель технология требуют применения органических прекурсоров, существенных временных и энергетических затрат [10]. Кроме того, эффективность использования порошковых фотокатализаторов в жидкофазных процессах снижается из-за дополнительной стадии отделения порошка из суспензии на заключительном этапе. Поэтому наиболее целесообразным представляется метод синтеза тонких пленок и покрытий $Ti_nO_m - ZrO_2$ на различных подложках.

Целью данной работы является формирование покрытий диоксидом титана, допированных оксидом циркония, путем анодного оксидирования сплавов титана, а также исследование фотокаталитической активности полученных систем в модельной реакции окисления азокрасителя метилового оранжевого (МО).

Формирование покрытий Ti/TiO_2 и Zr/ZrO_2 проводили методом анодного оксидирования технического сплава титана марки ВТ1-0 и сплава циркония Э-125 соответственно из водных растворов электролитов на основе 0,5 М серной кислоты и 1 М пирофосфата калия. Для получения смешанных оксидных систем состава $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$ в растворы электролитов дополнительно вводили 10 г/дм³ оксида циркония (Sigma–Aldrich) квалификации “ч.д.а”.

Титановые пластины размером 60 × 20 × 5 мм предварительно полировали, обезжировали в растворе карбоната натрия, а затем травили в смеси плавиковой и азотной кислот в соотношении 1 : 1, промывали дистиллированной водой до pH 7 после каждой из перечисленных операций. Заключительный этап – сушка на воздухе.

Оксидирование проводили в стандартной электрохимической ячейке по двухэлектродной схеме: рабочий электрод – пластины из сплава титана, вспомогательный электрод – проволока из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Анодные пленки $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$ формировали в гальваностатическом режиме с использованием источника постоянного тока Б5-50, при плотности тока $i = 0,5$ А/дм² до напряжения 60 В; продолжительность обработки составляла 60 минут. Температура электролита не превышала 25 °С. Образцы с покрытиями промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе, а затем отжигали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 4 часов.

Такой режим отжига обеспечивает переход аморфной пленки титан (IV) оксида в кристаллический анатаз.

В соответствии с приведенной методикой были сформированы и моно-

оксидные системы – покрытия индивидуальными диоксидами титана и циркония (табл.), что позволило провести сравнительный анализ свойств полученных материалов.

Таблица – Покрытия, полученные методом анодного оксидирования

№ образца	Материал подложки	Состав электролита	Состав покрытия
1	BT1-0	H ₂ SO ₄ – 0,5 М	Ti/TiO ₂
2	BT1-0	K ₄ P ₂ O ₇ – 1 М	Ti/TiO ₂
3	Э-125	H ₂ SO ₄ – 0,5 М	Zr/ZrO ₂
4	Э-125	K ₄ P ₂ O ₇ – 1 М	Zr/ZrO ₂
5	BT1-0	H ₂ SO ₄ – 0,5 М; ZrO ₂ – 10 г/дм ³	Ti/Ti _n O _m – ZrO ₂
6	BT1-0	K ₄ P ₂ O ₇ – 1 М; ZrO ₂ – 10 г/дм ³	Ti/Ti _n O _m – ZrO ₂

Морфологию и состав синтезированных систем исследовали комплексом физико-химических методов: сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) с помощью микроскопа высокого разрешения “JSM 7500F“ (JEOL, Япония) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭРС) на спектрометре “INCA Penta FET-x3“ (Oxford Instruments, Великобритания) с регистрацией изображений в режиме вторичных электронов (SEI-детектор).

Фотокаталитические свойства покрытий тестировали в модельной реакции окисления азокрасителя MO. Исследования проводили в термостатированном фотокаталитическом реакторе при температуре 25 °С и непрерывном перемешивании, концентрация красителя составляла $2 \cdot 10^{-2}$ г/дм³ (C₀).

Раствор с пластинами фотокатализаторов освещали ртутной лампой DeLux EBТ-01, излучающей мягкий ультрафиолет А. Содержание красителя MO в реакторе определяли через равные промежутки времени фотоколориметрическим методом согласно [11]. Параллельно проводили исследование процесса окисления MO без ультрафиолетового облучения. В серии отдельных экспериментов оценивали степень фотодеструкции азокрасителя на монооксидных катализаторах TiO₂ и ZrO₂.

Анализ морфологии и состава полученных материалов Ti/Ti_nO_m – ZrO₂ на сплаве BT1-0 свидетельствует о различном составе и характере поверхности пленок. Установлено, что покрытия, сформированные в кислом электролите на основе H₂SO₄ (рис. 1, а), имеют пористую структуру с размером пор 50...100 нм и содержанием циркония в поверхностном слое ~ 2,1 масс. %. Из щелочного электролита на основе K₄P₂O₇ циркония в оксидный слой включается на порядок меньше (0,17 масс. %), а поверхность покрыта кристаллита-

ми с размерами до 1 мкм (рис. 1, б). Следует отметить, что смещение рН в щелочную область приводит не только к уменьшению содержания в пленках циркония, но и к росту содержания титана. Такое поведение объясняется кислотной природой оксидов циркония и титана, химическая устойчивость которых в щелочной среде снижается. Низкое содержание примесей в покрытиях можно объяснить высокой степенью чистоты сплава ВТ1-0.

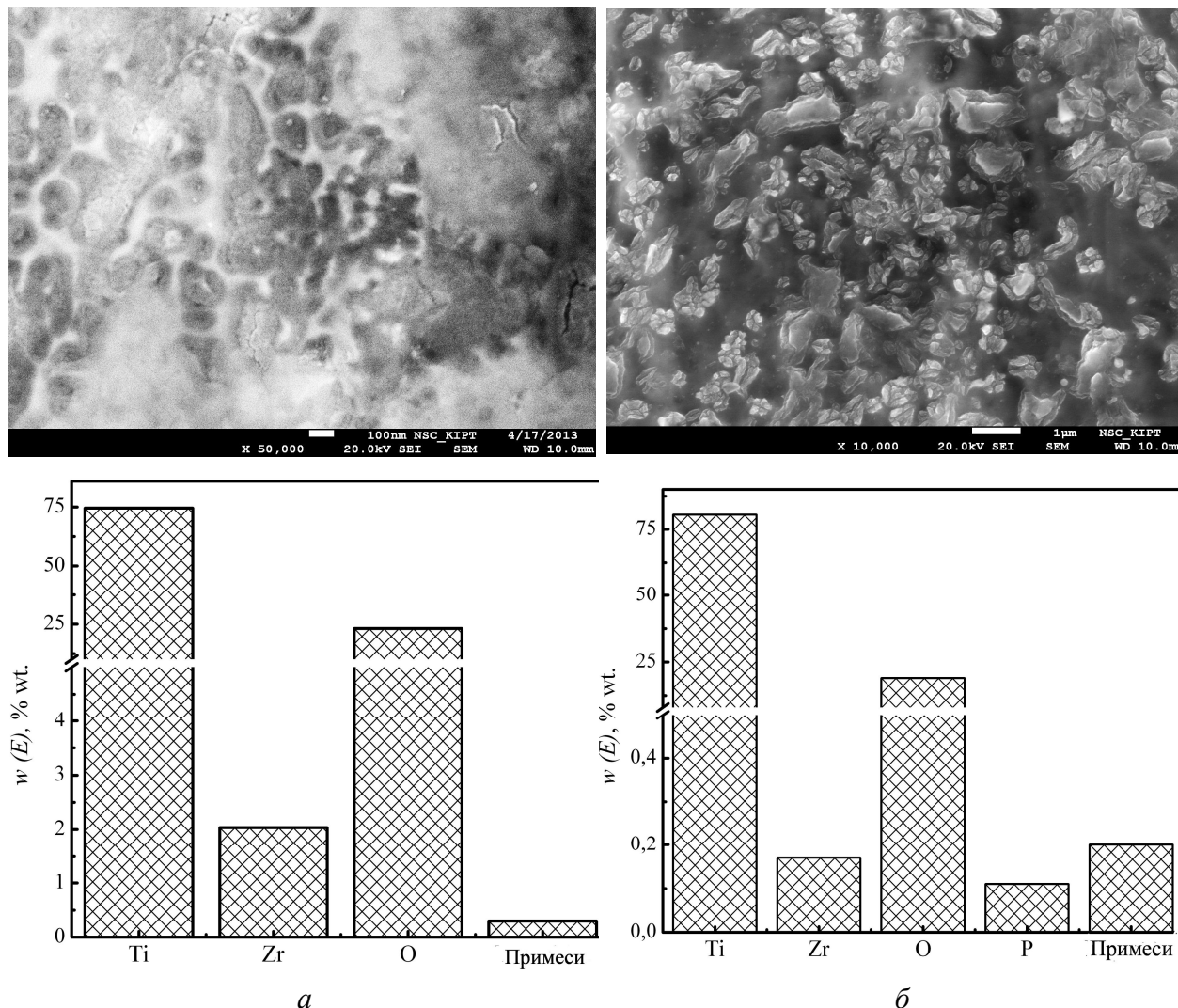


Рис. 1 – Морфология и состав покрытий $Ti/Ti_nO_m-ZrO_2$, полученных из сернокислого ($\times 50000$, а) и пирофосфатного ($\times 10000$, б) электролита

При облучении поверхности покрытий происходит процесс фотовозбуждения катализатора вследствие образования электронов e^- и дырок h^+ , которые либо непосредственно взаимодействуют с молекулами красителя, либо инициируют образование радикалов OH^\bullet , обладающих высокой реакционной способностью. Таким образом, происходит процесс деструкции МО с интенсивным обесцвечиванием раствора (рис. 2).

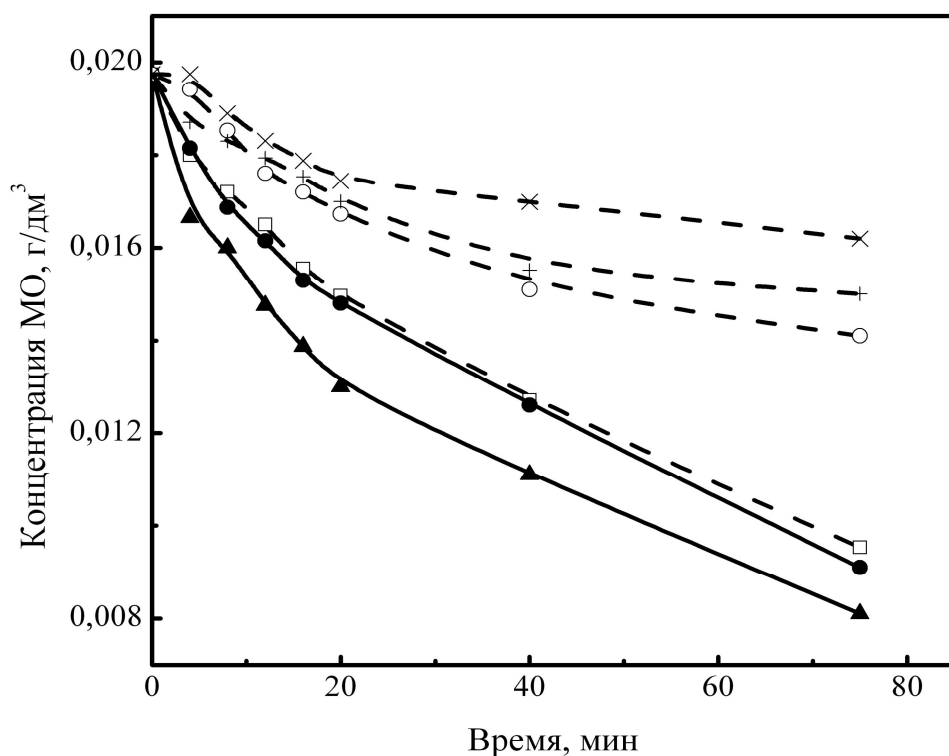


Рис. 2 – Хронограммы концентрации МО при фотокаatalитическом окислении на покрытиях: 1 – ○; 2 – □; 3 – +; 4 – ×; 5 – ▲; 6 – ●. Условия процесса: $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0 = 2 \cdot 10^{-2}\text{ г/дм}^3$, pH 7.

Испытания фотокаatalитической активности показали, что процесс окисления МО под действием УФ-облучения на покрытия $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m - \text{ZrO}_2$, полученном из сернокислотного электролита, протекает с большей скоростью и степенью деструкции в сравнении с монооксидными Ti/TiO_2 и Zr/ZrO_2 . Смешанные оксидные композиции, сформированные из пиррофосфатного электролита, продемонстрировали меньшую степень деструкции красителя, что можно объяснить низким содержанием допанта.

Таким образом, в результате анодного окисления сплава ВТ1-0 в сернокислых и пиррофосфатных электролитах возможно получение смешанных оксидных систем состава $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m - \text{ZrO}_2$ с пористой и микрокристаллической структурой поверхности и содержанием циркония до 2 масс. %. Установлено, что увеличение pH электролита приводит к существенному снижению содержания циркония в пленках. Показано, что контактные массы Ti/TiO_2 , Zr/ZrO_2 и $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m - \text{ZrO}_2$ фотокаatalитически активны в реакции деструкции метилового оранжевого под действием УФ-облучения, причем смешанные покрытия $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m - \text{ZrO}_2$, сформированные из сернокислого электролита, обладают более высокой каталитической активностью в сравнении как с индивидуальными оксидами, так и с $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m - \text{ZrO}_2$ нанесенными

из пирофосфатных электролитов. Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания фотокаталитических преобразователей с использованием смешанных оксидных систем, сформированных на металлических носителях, для очистки сточных вод от органических ароматических соединений.

Список литературы: 1. Zhao L. Production of Rutile TiO₂ Pigment from Titanium Slag Obtained by Hydrochloric Acid Leaching of Vanadium-Bearing Titanomagnetite / [L. Zhao, Y. Liu, L. Wang, H. Zhao] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53 (1). – P. 70 – 77. 2. Marinel S. Broadband dielectric characterization of TiO₂ ceramics sintered through microwave and conventional processes / [S. Marinel, D.H Choi, R Heuguet, D. Agrawal] // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 299 – 306. 3. Klare M. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation / [M. Klare, G. Waldner, R. Bauer, H. Jacobs] // *Chemosphere*. – 1999. – Vol. 38 (9). – P. 2013 – 2027. 4. Kim J. Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO₂ photocatalyst modified with dual surface components / J. Kim, D. Monllor-Satoca, W. Choi // *Energy and Environmental Science*. – 2012. – Vol. 5. – P. 7647 – 7656. 5. Chai S. Novel Sieve-Like SnO₂/TiO₂ Nanotubes with Integrated Photoelectrocatalysis: Fabrication and Application for Efficient Toxicity Elimination of Nitrophenol Wastewater / [S. Chai, G. Zhao, P. Li, Y. Lei] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – P. 18261 – 18269. 6. Zhang Z. Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand / [Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang] // *Talanta*. – 2007. – Vol. 73. – P. 523–528. 7. García-Ramírez E. Band gap coupling in photocatalytic activity in ZnO – TiO₂ thin films / E. García-Ramírez, M. Mondragón-Chaparro, O. Zelaya-Angel // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2012. – Vol. 108 (2). – P. 291 – 297. 8. Luo Q. Preparation and characterization of ZrO₂/TiO₂ composite photocatalytic film by micro-arc oxidation / [Q. Luo, Q. Cai, X. Li, Z. Pan] // *Transactions Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – № 23. – P. 2945 – 2950. 9. Maver K. Low-temperature synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ photocatalytically active thin films / [K. Maver, U.L. Štangar, U. Černigoj, S. Gross] // *Journal of Photochemical and Photobiological Sciences*. – 2009. – Vol. 8 (5). – P. 657–662. 10. Hernandez-Alonso M.D. Sol-gel preparation of TiO₂ – ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity / [M.D. Hernandez-Alonso, I. Tejedor-Tejedor, J.M. Coronado, J. Soria] // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 502. – P. 125 – 131. 11. Исаев А.Б. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление азокрасителя хромового коричневого с использованием в качестве катализатора TiO₂ / [А.Б. Исаев, Г.А. Магомедова, Н.А. Закараева, Н.К. Адамадзева] // *Кинетика и катализ*. – 2011. – Т. 52 (2). – С. 204 – 208.

References: 1. Zhao L. Production of Rutile TiO₂ Pigment from Titanium Slag Obtained by Hydrochloric Acid Leaching of Vanadium-Bearing Titanomagnetite / [L. Zhao, Y. Liu, L. Wang, H. Zhao] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53 (1). – P. 70 – 77. 2. Marinel S. Broadband dielectric characterization of TiO₂ ceramics sintered through microwave and conventional processes / [S. Marinel, D.H Choi, R Heuguet, D. Agrawal] // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 299 – 306. 3. Klare M. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation / [M. Klare, G. Waldner, R. Bauer, H. Jacobs] // *Chemosphere*. – 1999. – Vol. 38 (9). – P. 2013 – 2027. 4. Kim J. Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO₂ photocatalyst modified with dual surface components / J. Kim, D. Monllor-Satoca, W. Choi // *Energy and Environmental Science*. – 2012. – Vol. 5. – P. 7647 – 7656. 5. Chai S.

Novel Sieve-Like SnO₂/TiO₂ Nanotubes with Integrated Photoelectrocatalysis: Fabrication and Application for Efficient Toxicity Elimination of Nitrophenol Wastewater / [S. Chai, G. Zhao, P. Li, Y. Lei] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – P. 18261 – 18269. **6.** Zhang Z. Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand / [Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang] // Talanta. – 2007. – Vol. 73. – P. 523–528. **7.** García-Ramírez E. Band gap coupling in photocatalytic activity in ZnO – TiO₂ thin films / E. García-Ramírez, M. Mondragón-Chaparro, O. Zelaya-Angel // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2012. – Vol. 108 (2). – P. 291 – 297. **8.** Luo Q. Preparation and characterization of ZrO₂/TiO₂ composite photocatalytic film by micro-arc oxidation / [Q. Luo, Q. Cai, X. Li, Z. Pan] // Transactions Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – № 23. – P. 2945 – 2950. **9.** Maver K. Low-temperature synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ photocatalytically active thin films / [K. Maver, U.L. Štancar, U. Černigoj, S. Gross] // Journal of Photochemical and Photobiological Sciences. – 2009. – Vol. 8 (5). – P. 657–662. **10.** Hernandez-Alonso M.D. Sol-gel preparation of TiO₂ – ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity / [M.D. Hernandez-Alonso, I. Tejedor-Tejedor, J.M. Coronado, J. Soria] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 502. – P. 125 – 131. **11.** Isaev A.B. Influence of the oxygen pressure to photocatalytic oxidation of chrome brown dye with use as catalyst a TiO₂ / [A.B. Isaev, G.A. Magometova, N.A. Zakargaeva, N.K. Adamadzieva] // Kinetic and catalysis. – 2011. – Vol. 52 (2). – C. 204 – 208.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 23.04.2014

УДК 621.35

Синтез и фотокаталитические свойства покрытий Ti/Ti_nO_m – ZrO₂ / В.В. БЫКАНОВА, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 13 – 20. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Анодным окисдуванням сплаву титану марки VT1-0 та цирконію марки E-125 у водних розчинах електролітів H₂SO₄ і K₄P₂O₇ одержано монооксидні покриття складу Zr/ZrO₂, Ti/TiO₂, а також змішані оксидної системи Ti/Ti_nO_m – ZrO₂. Показано, що в залежності від рН електроліту, покриття містять від 0,17 до 2,1 мас. % цирконію. Встановлено каталітичну активність синтезованих контактних мас у реакції окиснення азобарвника метилового жовтогарячого під дією УФ-випромінювання.

Ключові слова: покриття, диоксид титану, електрохімічне анодування, фотокаталітична активність, оксид цирконію, азобарвники, метиловий жовтогарячий.

UDC 621.35

Synthesis and photocatalytic activity of Ti/Ti_nO_m – ZrO₂ coatings / V.V. BYKANOVA, N.D. SAKHNENKO, M.V. VED // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 13 – 20. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Anodic oxidation of VT1-0 titanium and E-125 zirconium alloy in aqueous solutions of H₂SO₄ and K₄P₂O₇ electrolytes was used to obtain monoxide coatings composed of Zr/ZrO₂, Ti/TiO₂, and mixed ox-

ide systems $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$. It was shown that, depending on the electrolyte pH, the films contain up to 0,17 до 2,1 wt. % of zirconium. The catalytic activity of the synthesized coatings in the reaction of the methyl orange azo dye oxidization under the effect of UV irradiation was established.

Key words: coatings, titanium dioxide, electrochemical anodization, photocatalyst activity, zirconium oxide, azo dyes, methyl orange.

УДК 621.926.5:539.215:531.36

К.Ю. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, НУВГП, Рівне

ВИЗНАЧЕННЯ ІНЕРЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ ЗАВАНТАЖЕННЯ БАРАБАННОГО МЛИНА

Розглянуто розрахунок осьового моменту інерції, координати центра мас та дилатансії завантаження. Для візуалізації картин руху в перерізі камери використано сітки. На основі принципу твердіння враховано всю масу завантаження.

Ключові слова: барабанний млин, внутрішньокамерне завантаження, автоколивання, осьовий момент інерції, координата центра мас, дилатансія, принцип твердіння, візуалізація, розрахункові сітки.

Самозбудження автоколивань [1] істотно підвищують циркуляцію завантаження в робочих камерах барабанних млинів [2].

Згідно одержаної умови [1] чинниками нестійкості руху млина є варіації осьового моменту інерції, моменту опору та дилатансія завантаження.

При експлуатації млинів значення моменту інерції, положення центра мас, що визначає момент опору, та щільності завантаження змінюються.

Залучення принципу твердіння [3] суттєво спрощує задачу визначення змінних інерційних параметрів завантаження.

За мету роботи було поставлено визначення осьового моменту інерції, положення центра мас та дилатансії внутрішньокамерного завантаження барабанного млина за допомогою методу візуалізації картин руху середовища.

Осьовий момент інерції доцільно оцінювати по відношенню до моменту при повному заповненні камери, що є максимальним для певного її радіуса R , а жорсткість характеристики – по відношенню до моменту для пристінкового шару, що є максимальним для певного R та ступеня заповнення камери завантаженням k .

© К.Ю. Дейнека, 2014