

**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/дм<sup>3</sup> 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/дм<sup>2</sup> 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,5 М	Ti/TiO <sub>2</sub>
2	BT1-0	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 1 М	Ti/TiO <sub>2</sub>
3	Э-125	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,5 М	Zr/ZrO <sub>2</sub>
4	Э-125	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 1 М	Zr/ZrO <sub>2</sub>
5	BT1-0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,5 М; ZrO <sub>2</sub> – 10 г/дм <sup>3</sup>	Ti/Ti <sub>n</sub> O <sub>m</sub> – ZrO <sub>2</sub>
6	BT1-0	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 1 М; ZrO <sub>2</sub> – 10 г/дм <sup>3</sup>	Ti/Ti <sub>n</sub> O <sub>m</sub> – ZrO <sub>2</sub>

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/дм<sup>3</sup> (C<sub>0</sub>).

Раствор с пластинами фотокатализаторов освещали ртутной лампой DeLux EBT-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 TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>.

Анализ морфологии и состава полученных материалов Ti/Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub> – ZrO<sub>2</sub> на сплаве BT1-0 свидетельствует о различном составе и характере поверхности пленок. Установлено, что покрытия, сформированные в кислом электролите на основе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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 K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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.

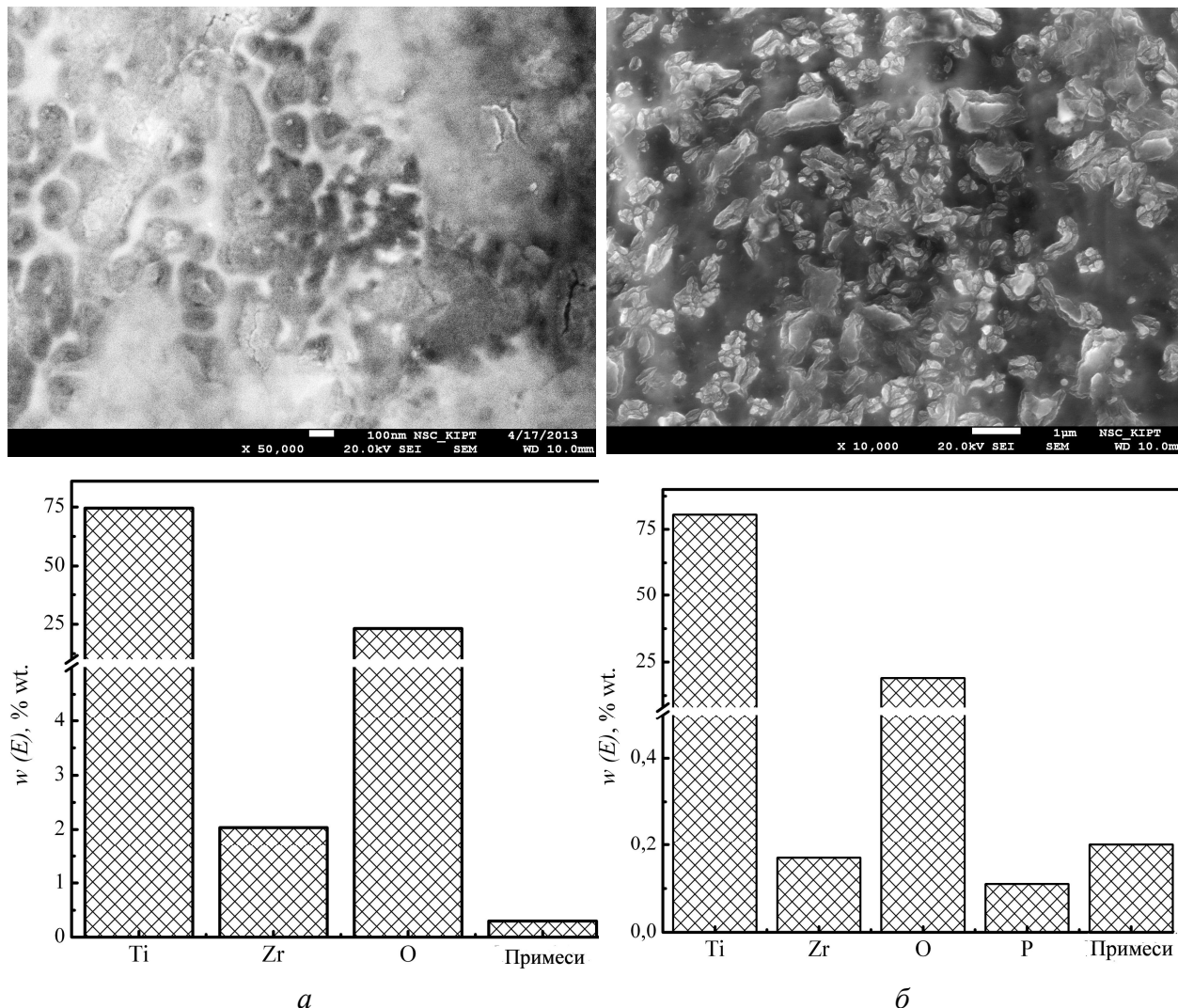


Рис. 1 – Морфология и состав покрытий  $Ti/Ti_nO_m-ZrO_2$ , полученных из сернокислого ( $\times 50000$ , а) и пирофосфатного ( $\times 10000$ , б) электролита

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).

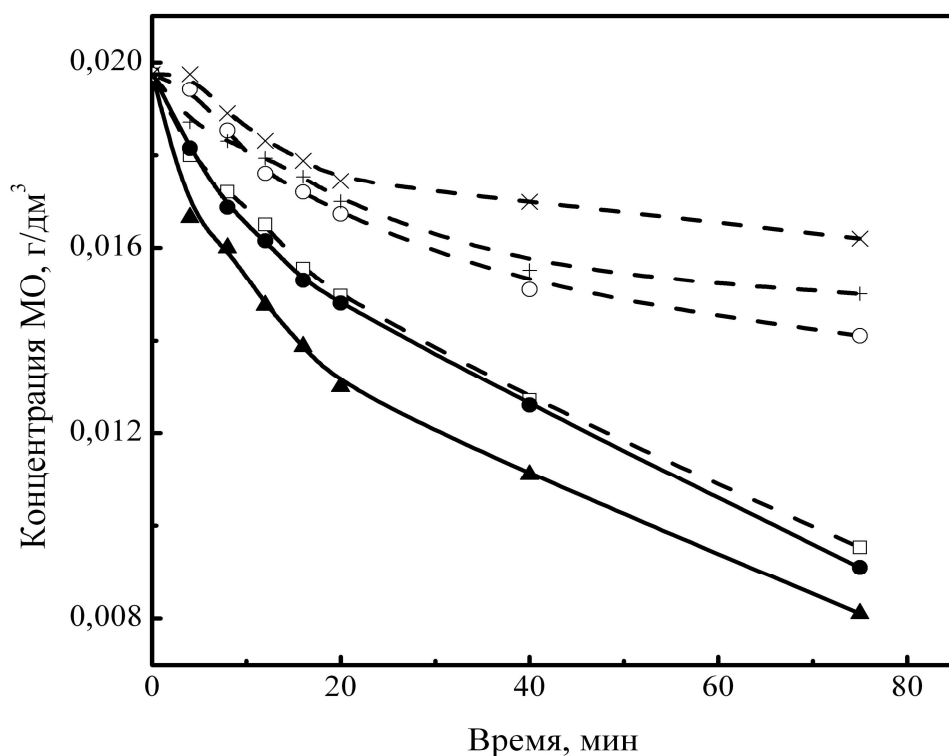


Рис. 2 – Хронограммы концентрации МО при фотокаatalитическом окислении на покрытиях: 1 – ○; 2 – □; 3 – +; 4 – ×; 5 – ▲; 6 – ●. Условия процесса:  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_0 = 2 \cdot 10^{-2}\text{ г/дм}^3$ , pH 7.

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  $\text{Ti/TiO}_2$  и  $\text{Zr/ZrO}_2$ . Смешанные оксидные композиции, сформированные из пирофосфатного электролита, продемонстрировали меньшую степень деструкции красителя, что можно объяснить низким содержанием допанта.

Таким образом, в результате анодного оксидирования сплава ВТ1-0 в сернокислых и пирофосфатных 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  $\text{Ti/TiO}_2$ ,  $\text{Zr/ZrO}_2$  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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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 – TiO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> / [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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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 – TiO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> photocatalytically active thin films / [K. Maver, U.L. Štanger, 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 TiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> / [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<sub>n</sub>O<sub>m</sub> – ZrO<sub>2</sub> / 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> одержано монооксидні покритви складу Zr/ZrO<sub>2</sub>, Ti/TiO<sub>2</sub>, а також змішані оксидної системи Ti/Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub> – ZrO<sub>2</sub>. Показано, що в залежності від рН електроліту, покритви 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:** покритви, диоксид титану, електрохімічне анодування, фотокаталітична активність, оксид цирконію, азобарвники, метиловий жовтогарячий.

UDC 621.35

**Synthesis and photocatalytic activity of Ti/Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub> – ZrO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> electrolytes was used to obtain monoxide coatings composed of Zr/ZrO<sub>2</sub>, Ti/TiO<sub>2</sub>, 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