ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2017, том 53, № 4, с. 426–430

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.478:544.52:66.097

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Zn- И Cd-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ, СФОРМИРОВАННЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

© 2017 г. М. С. Васильева[1, 2], В. С. Руднев[1, 2, *], Д. А. Тарабрина[1]

[1]*Дальневосточный федеральный университет, Суханова, 8, Владивосток, 690950, Россия*

[2]*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр-т 100 лет Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия*

**e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru*

Поступила в редакцию 17.02.2016 г.

Исследованы элементный и фазовый составы, морфология поверхности и фотокаталитическая активность оксидных покрытий на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования в сульфатных и фосфатных электролитах с добавлением и без добавления солей кадмия и цинка. Покрытия изучены рентгеноспектральным методом, рентгенофазовым анализом, электронной микроскопией. Фотокаталитическая активность оксидных слоев зависит от их элементного и фазового состава, морфологии поверхности. Наибольшую фотокаталитическую активность в реакции деградации метиленового голубого проявляют оксидно-титановые покрытия, допированные кадмием.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, оксид титан, допирование, фотокаталитическая активность.

DOI: 10.7868/S0044185617040234

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее изученным и эффективным фотокатализатором разрушения широкого спектра токсичных химических веществ являются является диоксид титана [1, 2]. Как правило, фотокатализаторы на основе оксида титана получают в виде порошков, что затрудняет широкое практическое применение этого класса материалов в технологии в первую очередь в связи с проблемами, связанными с выделением порошка из суспензии в случае проведения катализа в жидкой среде и с освещением катализатора в случае катализа в газовой фазе. Для решения этих проблем можно использовать фотокатализаторы, иммобилизованные на различных носителях (стеклянных, керамических, оксидно-металлических, тканевых и др.).

В связи с этим, большой интерес представляет метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), который позволяет получать на поверхности вентильных металлов оксидные слои различного химического состава, морфологии, пористости и т.д. [3–5]. Перспективность этого направления подтверждается появляющимися в последнее время многочисленными публикациями по применению покрытий, полученных методом ПЭО на титане, в качестве фотокатализаторов в процессах деградации различных органических загрязнителей [6–22].

Следует отметить, что одной из главных проблем при использовании TiO_2 в качестве катализатора является низкая фото-квантовая эффективность, которая возникает от быстрой рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок. Кроме того, TiO_2 неактивен при видимом свете в связи с его широкой запрещенной зоной (3.03 эВ для рутила и 3.18 для анатаза).

Для увеличения фотокаталитической активности фотокатализаторов на основе диоксида титана используют модифицирование или допирование переходными металлами, в частности кадмием [23, 24] и цинком [25, 26].

Цель настоящей работы – формирование Zn- или Cd-содержащих оксидных слоев на титане методом ПЭО и исследование их состава и фотокаталитической активности в реакции деградации метиленового голубого.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для плазменно-электролитического оксидирования использовали титановые пластинки марки ВТ1-0 размером 0.5 × 2.5 × 0.1 см. Образцы подвергали механической шлифовке для удале-

Состав покрытий и степень разложения метиленового голубого X, % в их присутствии

№	Состав электролита	X, %	Фазовый состав	Элементный состав, ат. %
1	0.1 M Na_3PO_4	32	TiO_2 (анатаз, следы рутила)	C 12.8; O 56.0; P 2.7; Ti 28.9
2	0.1 M Na_3PO_4 + 5 г/л ZnF_2	11	TiO_2 (анатаз)	C 13.1; O 59.6; Zn 2.3; P 4.0; Ti 20.6
3	0.1 M Na_3PO_4 + 5 г/л $Zn(CH_3COO)_2$	25	TiO_2 (анатаз)	O 70.1; Zn 1.7; P 5.8; Ti 22.3
4	0.1 M H_2SO_4	17	TiO_2 (анатаз, рутил)	O 66.1; S 0.3; Ti 33.6
5	0.1 M H_2SO_4 + 5 г/л $Zn(CH_3COO)_2$	23	TiO_2 (анатаз, рутил)	O 64.9; S 0.5; Ti 34.6
6	$ZnSO_4$ + ЭДТА; C (Zn^{2+}) : C (γ^{4-}) = 1	19	TiO_2 (анатаз, рутил)	C 3.0; O 61.3; N 3.3; Ti 32.5
7	0.1 M $CdSO_4$	41	TiO_2 (рутил)	C 6.7; O 55.7; Cd 0.5; Ti 37.2

Примечание. Образцы № 1–3 сформированы в течение 5 мин; образцы № 4–7 – в течение 10 мин.

ния заусениц и дефектов, образовавшихся при резке металла. Затем образцы химически полировали в смеси кислот HF : HNO_3 = 1 : 3, при 60–80°C в течение 2–3 с, отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

В качестве электрохимической ячейки, в которой проводили процесс ПЭО, использовали стакан из термостойкого стекла объемом 1.0 л. Внутри стакана находился полый катод из нержавеющей стали, выполненный в виде змеевика, служивший одновременно холодильником. Перемешивание электролита осуществляли при помощи магнитной мешалки.

В качестве источника питания использовали тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н с однополярной импульсной формой тока. После оксидирования образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Обработку осуществляли в гальваностатических условиях при эффективной плотности тока i = 0.1 А/см^2. Для приготовления электролитов использовали коммерческие реактивы H_2SO_4 “фиксанал”, Na_3PO_4 “х. ч.”, ZnF_2 “ч.”, $Zn(CH_3COO)_2$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, ЭДТА “фиксанал” и дистиллированную воду. Время обработки составляло 5 или 10 мин. После ПЭО образцы ополаскивали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α-излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнена в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка данных (PDF-2).

Элементный состав поверхности покрытий определяли с помощью рентгеноспектрального анализа (РСА). Использовали микрозондовый рентгеноспектральный анализатор SUPERPROBE JXA-8100 фирмы JEOL, на котором одновременно получены снимки поверхности. Глубина анализируемого слоя составляла ~5 мкм. Изучение поверхности электродов также проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-5500 (Hitachi, Япония) с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (EDX) производства “ThermoScientific”. Глубина анализируемого слоя составляла ~1 мкм.

Исследование фотокаталитических свойств сформированных покрытий проводили на примере реакции фотокаталитического разложения красителя метиленового голубого в водном растворе.

В кварцевую ячейку помещали 10 мл раствора метиленового голубого концентрацией 10 мг/л и образец размером 0.5 × 2.5 см. Образец располагали непосредственно за стенкой реактора. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали ртутно-кварцевую лампу (ДРТ-125). Расстояние между лампой и поверхностью образца было строго фиксировано и составляло 15 см.

Предварительно образцы выдерживали в растворе при перемешивании в темноте в течение 30 мин для достижения равновесия адсорбция/десорбция красителя. По истечении этого времени измеряли оптическую плотность раствора на спектрофотометре и далее использовали ее как базовую точку A_0. Затем включали источник УФ-света, направив его так, чтобы основная часть света попадала на поверхность исследуемого образца, и облучали образец УФ-светом в течение 2 ч. За изменением концентрации красителя в растворе следили с помощью спектрофотомера по изменению интенсивности пика поглощения красителя. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре (SHIMADZU UV mini-1240). Измерение оптической плотности растворов метиленового голубого проводили до и после облучения при длине волны 659 нм, при которой наблюдается максимум светопоглощения.

Вследствие того, что оптическая плотность линейно зависит от концентрации согласно закону Бугера–Ламберта–Беера, степень разложения красителя вычисляли согласно формуле:

$$X = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены данные по составу и фотокаталитической активности оксидных слоев на титане, сформированных в различных электролитах методом плазменно-электролитического оксидирования.

Согласно данным рентгеноспектрального анализа оксидные слои на титане, сформированные в электролитах на основе фосфата натрия (табл., № 1–3), во всех случаях содержат кислород, титан и фосфор, в ряде случаев – углерод. В составе оксидных слоев, сформированных в фосфатном электролите, содержащем дополнительно фторид или ацетат цинка, обнаружен цинк в количестве ~2 ат. %, при этом в них содержится несколько более высокое количество фосфора и кислорода и более низкое количество титана.

На рентгенограммах покрытий, сформированных в фосфатном электролите без добавок солей цинка, наблюдаются интенсивные пики, соответствующие анатазной модификации оксида титана и незначительные рефлексы его рутильной модификации, рис. 1а. В электролитах, содержащих фосфат натрия и фторид или ацетат цинка, формируются покрытия, содержащие только анатазную модификацию оксида титана, рис. 1б, 1в.

Таким образом, в фосфатных электролитах, как без добавок, так и с добавками солей цинка, формируются оксидные слои, содержащие анатазную модификацию оксида титана, и незначительно различающие по элементному составу. С помощью сканирующей электронной микроскопии было установлено некоторое различие в морфологии поверхности оксидных слоев, сформированных в фосфатном электролите как без добавок (рис. 2а), так и с добавлением фторида цинка (рис. 2б). В обоих случаях в результате анодного окисления формируются покрытия с неоднородной структурой, поверхность покрытий микропористая, однако размеры пор заметно выше на поверхности оксидных слоев, сформированных в электролите с добавлением фторида цинка.

Анализ экспериментальных данных показал, что эти оксидные слои в условиях ультрафиолетового облучения проявляют различную фотокаталитическую активность в реакции деградации метиленового голубого. Наибольшую активность проявляют оксидные слои, сформированные в фосфатном электролите без добавок солей цинка. Степень разложения метиленового голубого в их

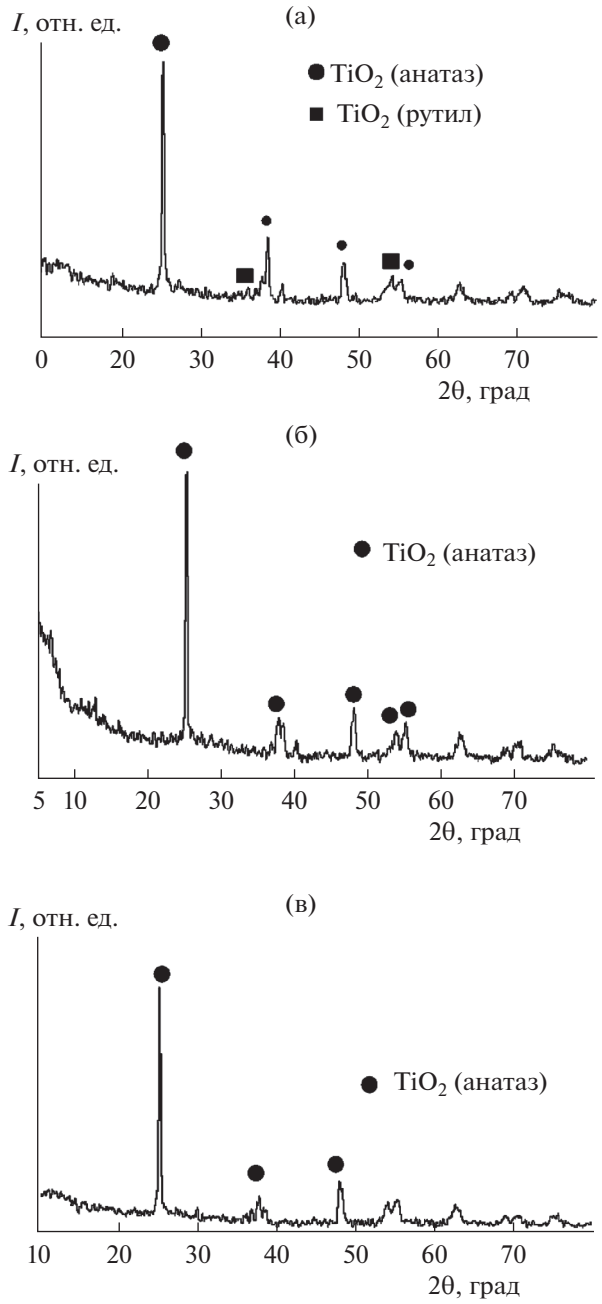

Рис. 1. Рентгенограммы оксидных слоев, сформированных в течение 5 мин в 0.1 М растворе Na_3PO_4 без добавления солей цинка (а), с добавлением 5 г/л ZnF_2 (б) и 5 г/л $Zn(CH_3COO)_2$ (в).

присутствии достигает 32%. В фосфатных электролитах, содержащих дополнительно фторид или ацетат цинка, формируются менее активные оксидные слои. То есть внедрение в состав оксидно-титановых слоев цинка не приводит к повышению фотокаталитических свойств оксидных слоев. В данном случае более низкая фотокаталитическая активность Zn-содержащих оксидных слоев может быть обусловлена уменьшением со-

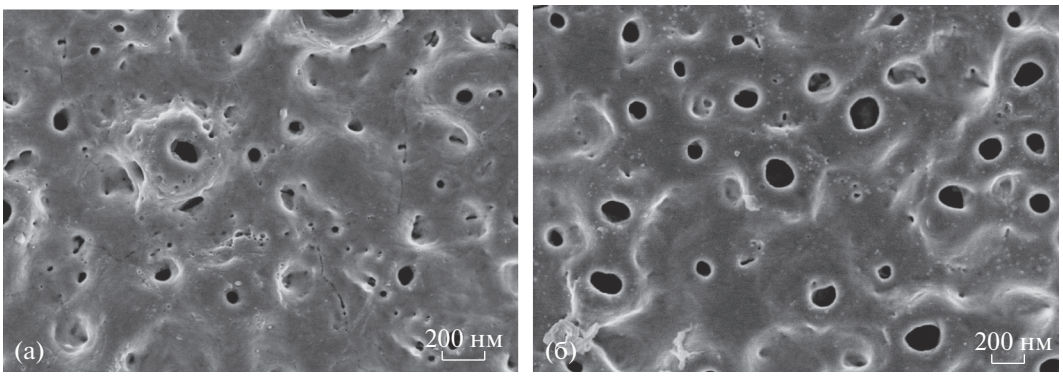

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности оксидных слоев, сформированных в течение 5 мин в 0.1 М растворе Na_3PO_4 без добавок (а) и с добавлением 5 г/л ZnF_2.

держания титана, и как следствие TiO_2, и увеличением содержания фосфора в покрытиях, который может образовывать с оксидом титана фотокаталитически неактивные, рентгеноаморфные соединения, а также образованием неактивных фосфатов или титанатов цинка, или концентрированием цинка не на поверхности, в глубине оксидного слоя. Кроме того, увеличение размеров пор на поверхности оксидных слоев, сформированных в фосфатном электролите с добавлением фторида цинка, и как следствие уменьшение доступной поверхности, занимаемой оксидом титана, также может оказывать влияние на уменьшение степени деградации метиленового голубого.

В электролитах на основе серной кислоты формируются оксидные слои, состоящие из TiO_2 в рутильной и анатазной модификациях, и содержащие наряду с титаном и кислородом до 0.5 ат. % S (табл., № 4, 5). При этом добавка ацетата цинка к такому электролиту не оказывает влияния на состав формируемых оксидных слоев, цинк в них не обнаружен. Фотокаталитические испытания показали, что оксидные слои, формируемые в электролите, содержащем 0.1 моль/л H_2SO_4, проявляют меньшую фотокаталитическую активность, по сравнению с оксидными слоями, сформированными в фосфатном электролите. В то же время добавление в электролит, содержащем H_2SO_4, ацетата цинка приводит к некоторому увеличению степени деградации метиленового голубого. Возможно, что в данном случае, несмотря на то, что цинк в покрытиях не обнаружен, происходит допирование им оксида титана, вследствие чего фотокаталитическая активность оксидных слоев несколько возрастает.

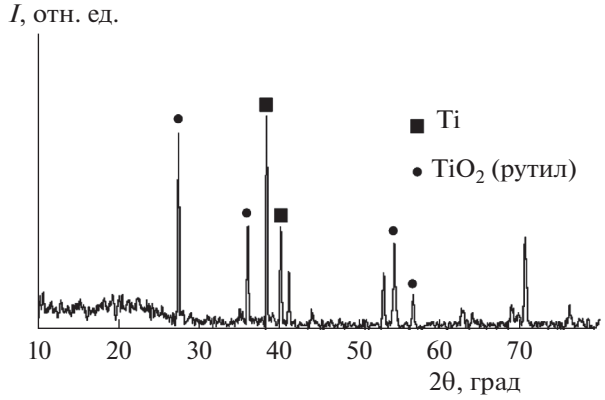

Рис. 3. Рентгенограмма оксидного слоя, сформированного в электролите, содержащем 0.1 М $CdSO_4$.

Оксидные слои, сформированные в электролите, содержащем $ZnSO_4$ и ЭДТА (γ^{4-}) (табл., № 6), также содержат рутильную и анатазную модификации оксида титана и не содержат цинка. Степень деградации метиленового голубого в их присутствии не высока и не превышает 19%.

Результаты исследования деградации метиленового голубого в условиях ультрафиолетового облучения показали, что наиболее высокую фотокаталитическую активность проявляют оксидные слои, сформированные в электролите, содержащем сульфат кадмия. Степень деградации красителя с участием таких оксидных слоев достигает 41%, что заметно выше по сравнению со степенью деградации красителя в таких же условиях на других изученных оксидных слоях.

Согласно данным рентгеноспектрального анализа, оксидные слои, сформированные в электролите, содержащем сульфат кадмия, наряду с углеродом, титаном и кислородом, включают в состав до 0.5 ат. % кадмия (табл., № 7). Рентгенограмма покрытия, полученного в электролите, содержащем сульфат кадмия, приведенная на рис. 3, позволила идентифицировать кристаллическую фазу оксида титана только в рутильной модификации. Какие-либо следы металлического кадмия или его оксида, или каких-либо бинарных оксидных соединений кадмия не обнаружены.

Можно предположить, что при столь низкой концентрации кадмия происходит допирование им оксида титана, поскольку химическая модификация и образование новых кристаллических соединений происходит при более высоких концентрациях металла.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что в условиях ультрафиолетового облучения все сформированные покрытия проявляют фотокаталитическую активность в реакции деградации метиленового голубого. Следовательно, изученные сульфатные и фосфатные электролиты перспективны как базовые, для разработки электролитов, в которых могут быть получены фотокаталитически активные оксидные слои на титане. Фотоактивность оксидных слоев зависит от фазового, элементного составов и морфологии оксидных слоев, однако в некоторых случаях, образцы, различающиеся между собой по фотокаталитической активности, имеют практически одинаковый фазовый и элементный состав.

В ряду фосфатных электролитов наиболее высокую фотокаталитическую активность в реакции деградации метиленового голубого проявляют оксидные слои, сформированные в электролитах, содержащих только фосфат натрия. Встраивание цинка в такие оксидные слои не повышает, а несколько снижает их фотокаталитическую активность, что может быть обусловлено как образованием неактивных рентгеноаморфных фосфатов цинка и титана, так и с концентрированием цинка в глубинных слоях, а не на поверхности.

Наибольшую фотокаталитическую активность в реакции деградации метиленового голубого проявляют оксидно-титановые покрытия, допированные кадмием. В условиях эксперимента степень деградации метиленового голубого с участием Cd-содержащих покрытий достигает 41%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen X., Mao S.S.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2891.
2. *Hashimoto K., Irie H., Fujishima A.* // AAPPS Bulletin. 2007. V. 17. P. 12.
3. *Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И.* Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
4. *Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al.* // Surface & Coating Technology. 1999. V. 122. № 2/3. P. 73.
5. *Гордиенко П.С., Руднев В.С., Гнеденков С.В. и др.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 6. С. 971.
6. *Meyer S., Gorges R., Kreisel G.* // Thin Solid Films. 2004. V. 450. № 2. P. 276.
7. *Xiaohong W., Zhaohua J., Huiling L. et al.* // Thin Solid Films. 2003. V. 441. № 1/2. P. 130.
8. *Wu X., Wei Q., Zhaohua J.* // Thin Solid Films. 2006. V. № 2. 496. P. 288.
9. *He J., Luo Q., Cai Q.Z. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 129. P. 242.
10. *Salami N., Bayati M.R., Golestani-Fard F. et al.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 4. P. 1080.
11. *Bayati M.R., Moshfegh A.Z., Golestani-Fard F.* // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. № 9. P. 2903.
12. *Bayati M.R., Golestani-Fard F., Moshfegh A.Z.* // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 120. № 2/3. P. 582.
13. *Haitao J., Zhongcai Sh., Benqin J.* // Procedia Earth Planet. Sci. 2011. V. 2. P. 156.
14. *Oh H.-J., Chi Ch.-S.* // Mater. Lett. 2012. V. 86. P. 31.
15. *He J., Cai Q.Z, Xiao F. et al.* // J. Alloys Compound. 2011. V. 509. № 3. P. L 11.
16. *Shin Y.-K., Chae W.-S., Song Y.-W. et al.* // Electrochem. Comm. 2006. V. 8. № 3. P. 465.
17. *Petrović S., Stojadinović S., Rožić Lj. et al.* // Surface & Coating Technology. 2015. V. 269. P. 250.
18. *Vasilić R., Stojadinović S., Radić N. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 151. P. 337.
19. *Stojadinović S., Vasilić R., Radić N. et al.* // Opt. Mater. 2015. V. 40. P. 20.
20. *Traida H.D., Vera M.L., Ares A.E. et al.* // Procedia Mater. Sci. 2015. V. 9. P. 619.
21. *Soejima T., Yagyu H., Ito S.* // J. Mater Sci. 2011. V. 46. № 16. P. 5378.
22. *Grishina E.P., Kudryakov N.O., Rumyantsev P.A. et al.* // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2013. V. 49. №. 1. P. 83.
23. *Wang Q., Jiang H., Zang S. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 586. P. 411.
24. *Andronic L., Enesca A., Vladuta C. et al.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 152. № 1. P. 64.
25. *Devi L.G., Kottam N., Murthy B.N. et al.* // J. Mol. Catal. A. 2010. V. 328. № 1/2. P. 44.
26. *Devi L.G., Murthy B.N., Kumar S.G.* // Mater. Sci. Engineering. B. 2010. V. 166. № 1. P. 1.