

СИНТЕЗ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОКРИТТІВ $Ti/Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД ВІД ОРГАНІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ© В.В. Биканова¹, В.О. Панасенко²

Державна установа «Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії», 61002, г. Харків, ул. Мирноосирська, 25, Україна

С.М. Биканов³

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кіргичова, 2, Україна

¹ Биканова Вікторія Валеріївна, к.т.н., наук. співр. лабораторії соди та содопродуктів, e-mail: bykanova178@gmail.com² Панасенко Володимир Олексійович, докт. техн. наук, проф., учений секретар, e-mail: office@niochim.kharkov.ua³ Биканов Сергій Миколайович, канд. техн. наук, доц., доц. кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, e-mail: bykanova178@gmail.com

Показано, що фотокаталітичні процеси на напівпровідникових матеріалах є перспективними для застосування у технологіях очищення стічних промислових вод та повітряного басейну від токсичних органічних домішок для вирішення важливих екологічних проблем.

Виконано дослідження щодо формування покриттів оксидом титану(IV), що доповнені оксидом цирконію(IV). Формування покриттів проводили методом анодного оксидування технічних сплавів титану марки ВТ1-0 та цирконію марки Е-125 з водних розчинів електролітів на основі 0,5 М сірчаної кислоти та 1 М пірофосфату калію. Для одержання змішаних оксидних покриттів складу $Ti/Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ у розчині електролітів додатково вводили оксид цирконію(IV) заданої концентрації. Фотокаталітичну активність одержаних систем оцінювали за реакцією окиснення фенолу.

Показано, що в результаті анодного оксидування сплаву ВТ1-0 у сірчаноокислих та пірофосфатних електролітах є можливим одержання змішаних оксидних систем складу $Ti/Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ з порушеною та мікрокристалічною структурою поверхні й вмістом цирконію до 2 % за масою. Встановлено, що підвищення рН електроліту призводить до суттєвого зниження вмісту цирконію в покриттях. Показано, що контактні маси Ti/TiO_2 , Zr/ZrO_2 , $Ti/Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ фотокаталітично активні у реакції окиснення фенолу під дією УФ-випромінювання, причому змішані покриття $Ti/Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ сформовані з сірчаноокислого електроліту, виявляють більш високу каталітичну активність у порівнянні з індивідуальними оксидами, то й з $Ti/Ti_nO_m \cdot ZrO_2$, нанесеними з пірофосфатних електролітів. Одержані результати свідчать про можливість створення фотокаталітичних перетворювачей зі застосуванням змішаних оксидних систем, сформованих на металевих носіях, для очищення стічних вод від органічних ароматичних сполук.

Ключові слова: покриття, оксид титану(IV), електрохімічне анодування, фотокаталітична активність, оксид цирконію(IV), органічні ароматичні забруднювачі, фенол, стічні води, очищення.

Автор для листування Панасенко В.О. e-mail: office@niochim.kharkov.ua

Вступ
Фотокаталітичні процеси на напівпровідникових матеріалах привертають пильну увагу дослідників щодо застосування у технологіях очищення стічних і питних вод та повітряного басейну від токсичних органічних забруднювачів, відновлення вуглекислого газу, фотолізу води та для вирішення інших актуальних екологічних проблем [1, 2].

Найрозповсюдженішим серед фотокаталітичних матеріалів є оксид титану(IV) завдяки низці притаманних йому цінних властивостей: хімічній інертності, відсутності токсичності, високій каталітичній активності під дією УФ-випромінювання [3, 4]. В той же час практичне застосування TiO_2 ускладнено обмеженням спектром поглинання в ультрафіолетовій області та низькою квантовою ефективністю процесу через слабе розділення пари електрон-дірка. Одним із способів зміщення спектру поглинання TiO_2 в область видимого випромінювання та підвищення фотокаталітичної активності вбачається допування TiO_2 оксидами перехідних металів у кількості 1–10 % за масою, яке може призвести до появи синергетичного ефекту [5–7].

Однією з перспективних є система $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$, що має високу каталітичну активність в різноманітних хімічних реакціях [8, 9]. Разом з тим, такі методи синтезу порошкових та плівкових систем на основі оксидів титану та цирконію, як просочування, хімічне осадження з газової фази, хімічне співосадження з розчинів, зольгель технологія потребують застосування органічних прекурсорів та істотних часових та енергетичних затрат [10]. Крім того, ефективність застосування порошкових фотокаталізаторів у рідиннофазових процесах знижується внаслідок додаткової стадії виділення порошку із

суспензії на заключному етапі. Тому найбільш доцільним вважається метод синтезу тонких плівок і покриттів на різних підкладках.

Метою даної роботи є формування покриттів оксидом титану(IV), що доповані оксидом цирконію(IV), шляхом анодного оксидування сплавів титату, а також дослідження фотокаталітичної активності одержаних систем у реакції окиснення фенолу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез фотокаталізаторів

Формування покриттів Ti/TiO_2 проводили методом анодного оксидування технічних сплавів титану ВТ1-0 та сплавів цирконію Е-125 з водних розчинів електролітів на основі 0,5 М сірчаної кислоти та 1 М пірофосфату калію. Для одержання змішаних оксидних покриттів складу $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$ у розчини електролітів додатково вводили оксид цирконію(IV) заданої концентрації (див. табл. 1).

Попередня підготовка титанових пластин включала полірування, знежирення у розчині карбонату натрію, травлення у суміші плавикової та нітратної кислот та промивання дистильованою водою до $\text{pH} = 7$ після кожної з перелічених операцій. Кінцевий етап являв собою висушування у топі повітря.

Таблиця 1

Параметри синтезу покриттів складу Ti/TiO_2 , Zr/ZrO_2 , $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$

Склад покриттів	Матеріал підкладки	Склад електроліту та параметри анодування				
		H_2SO_4 , М	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, М	ZrO_2 , г/дм ³	U , В	j , А/дм ²
$\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$	ВТ1-0	0,5	–	40	60	1,5
$\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$	ВТ1-0	–	1	40	60	1,5
Ti/TiO_2	ВТ1-0	0,5	–	–	60	1,5
Ti/TiO_2	ВТ1-0	–	1	–	60	1,5
Zr/ZrO_2	Е-125	0,5	–	–	60	1,5
Zr/ZrO_2	Е-125	–	1	–	60	1,5
$\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$	ВТ1-0	0,5	–	40	60	0,5
$\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$	ВТ1-0	0,5	–	40	60	1

Анодне оксидування проводили у стандартній електрохімічній термостатованій комірці з постійним охолодженням за двохелектродною схемою: у якості робочого електроду використовували пластини зі сплаву титану, у якості допоміжного – дріт із неіржавіючої сталі марки Х18Н10Т. Анодні покриття $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$ формували у гальваностатичному режимі із застосуванням джерела постійного струму Б5-50 за умов густини стру-

му 0,5–1,5 А/дм² та напруги до 60 В; тривалість обробки складала 60 хв. Температура електроліту не перевищувала 25 °С. Зразки з покриттями промивали дистильованою водою та висушували у топі повітря. Перед тестуванням фотокаталітичних властивостей всі зразки відпалювали у муфельній печі за температури 473-773 К впродовж 4 год.

Морфологія та властивості зразків

Аналіз одержаних матеріалів проводили комплексом сучасних фізичних і фізико-хімічних методів. Дослідження морфології поверхні покриттів проводили методом сканівної електронної мікроскопії (SEM) за допомогою мікроскопів високої роздільності «JSM 7500F» (JEOL, Японія) та «ZEISS EVO 40XVP» (Carl Zeiss, Німеччина) при збільшенні у 1000–50000 разів. Зображення одержували шляхом реєстрації вторинних електронів за допомогою сканування поверхні електронним пучком (SEI-детектор). Елементний склад покриттів визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) шляхом аналізу характеристичного рентгенівського спектру, який реєстрували на спектрометрі «INCA Penta FET-x3» (Oxford Instruments, Великобританія).

Рельєф поверхні синтезованих покриттів на нанорівні аналізували за допомогою багатofункціонального скануючого зондового мікроскопу «NT-206» (Microtestnashine Co., Республіка Білорусь) у комплексі з апаратними та програмними засобами. Зображення поверхні у атомно-силовому мікроскопі одержували під час сканування зразків у області $48 \times 48 \times 3,5$ мкм з мінімальним кроком 0,3 нм та швидкістю сканування до 10 мкм/с у площині X–Y. Сканування проводили контактним методом по ділянці, за лінійно та вимірюванням у точці за допомогою п'єзоелектричного керамічного трубчастого сканера для переміщення зразка в напрямках XYZ з подальшою програмною корекцією нелінійності. В якості джерела лазерного випромінювання використовували лазер з потужністю випромінювача до 5 мВт і довжиною хвилі випромінювання 650 нм; фокусна відстань дорівнювала 40 мм, діаметр променя в фокусі – близько 20 мкм.

Для дослідження всіх зразків використовували зонд CSC, що встановлювали на незакріпленому кінці гнучкої консолі – кантілверу В.

Дослідження фотокаталітичних властивостей покриттів

Визначення активності одержаних матеріалів проводили для реакцій розкладання фенолу під дією ультрафіолетового випромінювання (УФ-випромінювання). Експериментальна установка (див. рис. 1) являє собою термостатований фотокаталітичний реактор 1 об'ємом $0,05 \text{ дм}^3$ з тепловою оболонкою 2, що містить оптичний вузол із люмінесцентною лампою 4 марки DeLux EBT-01 загальною потужністю 26 Вт з діапазоном хвиль 315–400 нм, котра випромінює м'який ультрафіолет-А, термометр 6 та термоконтролер 7 для підтримки заданої

температури, магнітну мішалку 5. Ступінь очищення води від фенолу визначали за хімічним споживанням кисню відповідно до стандартної арбитражної біхроматної методики.

Процес контролю фотокаталітичного окиснення органічних речовин здійснювали через рівні проміжки часу за допомогою пробовідбірника 8. У процесі фотокаталітичних випробувань у якості окиснювача використовували кисень повітря або пероксид водню.



Рис. 1 Схема установки для фотокаталітичних досліджень: 1 – оболонка реактору; 2 – теплова оболонка; 3 – фотокаталізатор; 4 – джерело УФ-випромінювання; 5 – магнітна мішалка; 6 – термометр; 7 – термоконтролер; 8 – пробовідбірник; 9 – емність для відбору проб; 10 – балон зі стиснутим повітрям; 11 – вентиль для подання повітря; 12 – барботер; 13 – робочий розчин

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ*Характеристика зразків*

Аналіз морфології та складу одержаних матеріалів $\text{Ti/Ti}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ на сплаві ВТ1-0 з різних електролітів свідчить про різний склад та характер поверхні. Встановлено, що покриття, сформовані у кислому електроліті на основі H_2SO_4 (рис. 2, а), мають порувату структуру з розміром пор 50–100 нм та вмістом цирконію у поверхневому шарі $\sim 2,1$ % за масою. Результати SEM покриттів $\text{Ti/Ti}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ після термічної обробки за 450°C (рис. 1, б) свідчать про утворення на поверхні сплаву кристалів розміром до 2 мкм.

З лужного електроліту на основі $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ цирконію у оксидний шар включається на порядок менше (0,15 % за масою), а поверхня вкрита кристалітами з розмірами до 1 мкм (рис. 2, в).

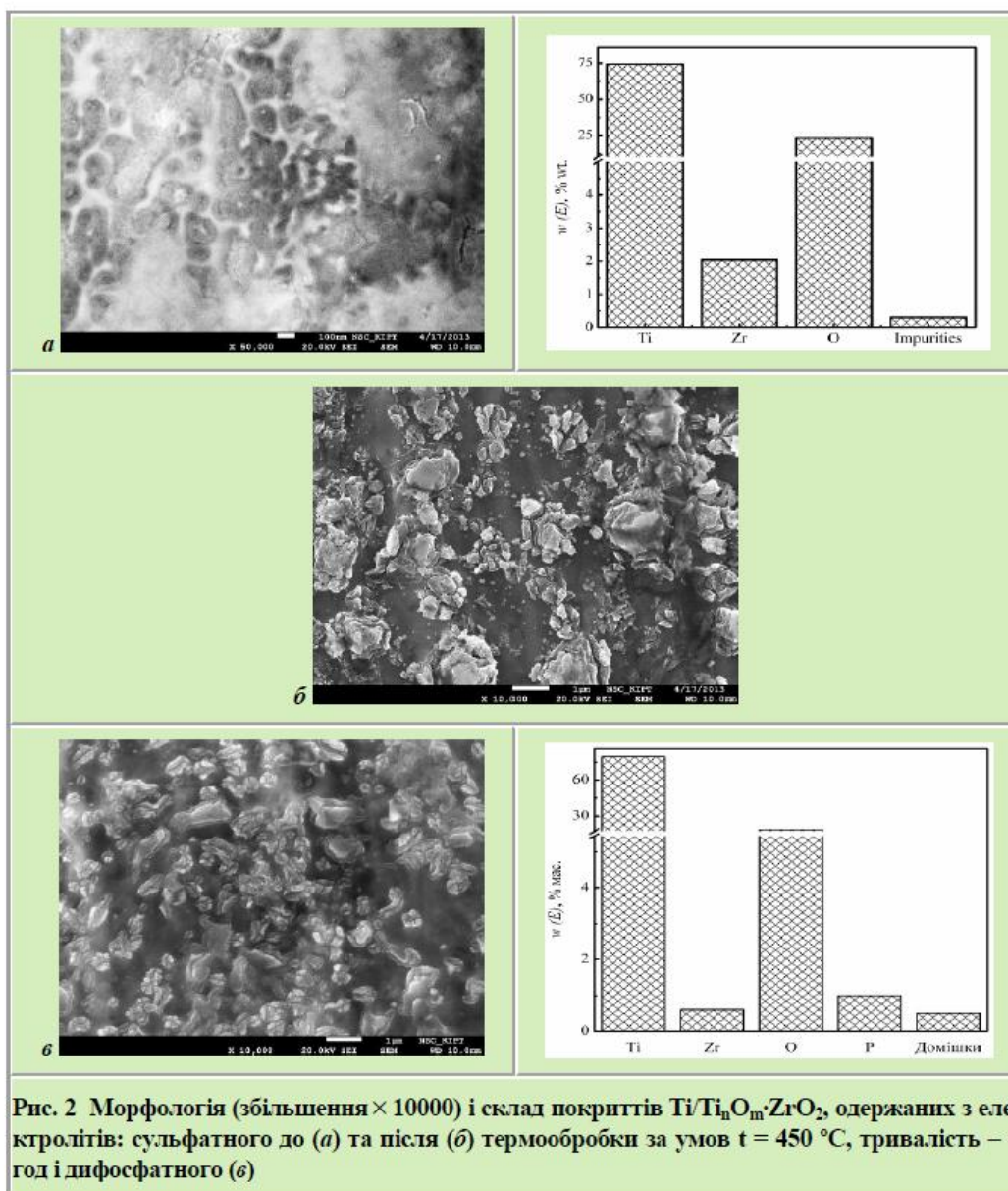


Рис. 2 Морфологія (збільшення $\times 10000$) і склад покриттів $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZrO}_2$, одержаних з електродів: сульфатного до (а) та після (б) термообробки за умов $t = 450^\circ\text{C}$, тривалість – 4 год і дифосфатного (в)

Слід зауважити, що зміщення рН у лужну область призводить до зменшення вмісту в покриттях цирконію. Це пояснюється кислотною природою оксидів цирконію та титану, хімічна стійкість котрих у лужному середовищі зменшується. Низький вміст домішок у покрит-

тях можна пояснити великим ступенем чистоти сплаву ВТ1-0.

Топографія поверхні системи $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZrO}_2$ (рис. 3) має дрібнокристалічну структуру з максимальним ступенем розвинення серед розглянутих матеріалів. Розкид

за розмірами агломератів зерен складає 150–300 нм, а за висотою коливається від 100 до 500 нм. Профіль поперечного перетину агломерату $Ti/Ti_nO_m/ZrO_2$ між маркерами 1–2 характеризується різноманітністю форм зерен з переважанням загострених кристалів.

Таким чином, допування оксиду титану(IV) сполуками ZrO_2 призводить до змінення морфології поверхні та підвищення її питомої площі.

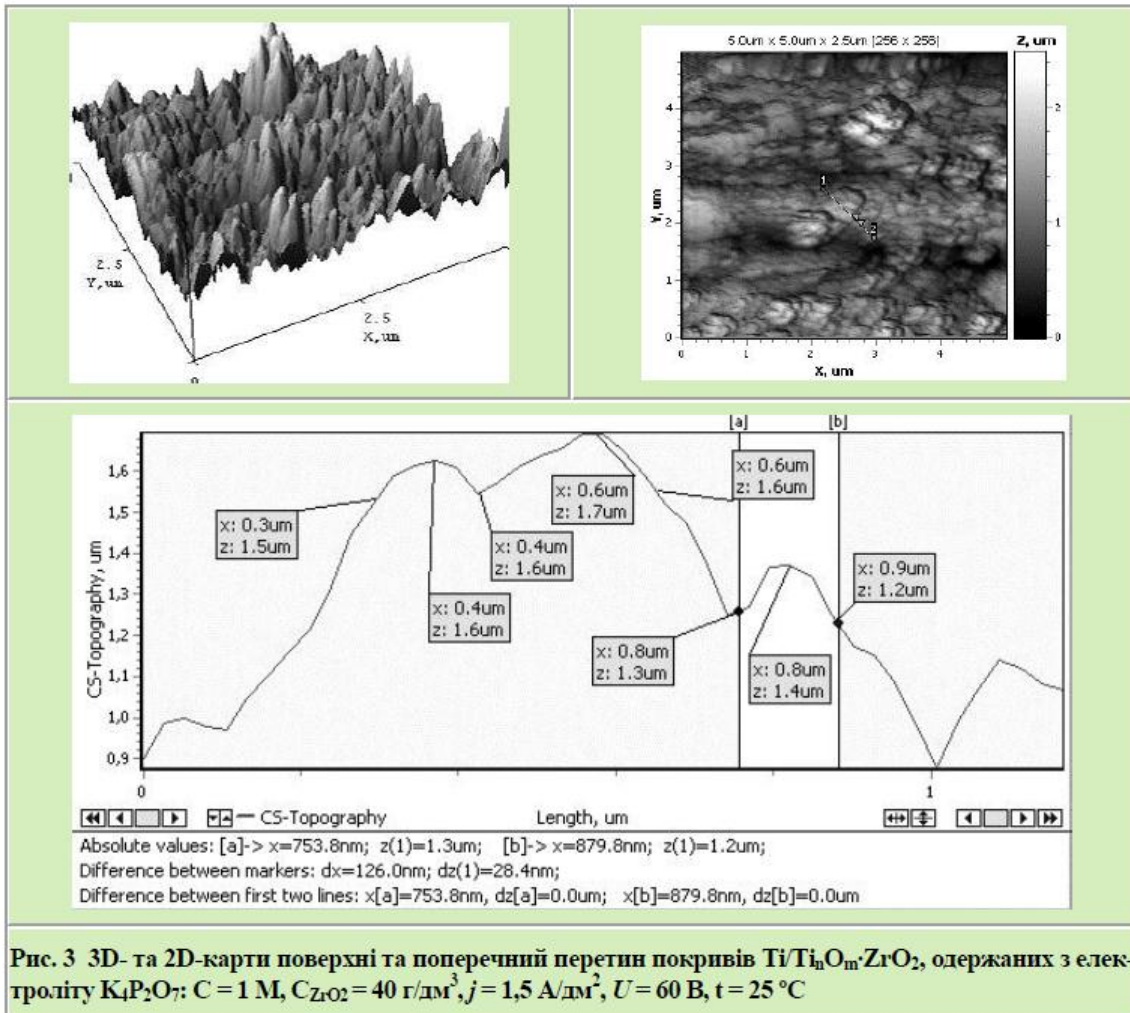


Рис. 3 3D- та 2D-карти поверхні та поперечний перетин покриттів $Ti/Ti_nO_m/ZrO_2$, одержаних з електроліту $K_4P_2O_7$: $C = 1 M$, $C_{ZrO_2} = 40 \text{ г/дм}^3$, $j = 1,5 \text{ А/дм}^2$, $U = 60 \text{ В}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Фотокаталітична активність покриттів

Визначення фотокаталітичної активності допованих ZrO_2 титаноксидних матеріалів в реакції окиснення фенолу під дією УФ-випромінювання та порівняльні результати тестування каталізаторів TiO_2 на сплаві ВТ1-0 та ZrO_2 на сплаві Е-125 свідчать (рис. 4) про істотний

вплив що природи каталітичного матеріалу, то й умов його синтезу.

Хронограми ХСК в процесі фотокаталітичної деградації мають тотожний вигляд для всіх досліджених вихідних концентрацій реактанту. Експоненційний характер залежностей відбиває кінетику руйнування сполуки під впливом обох чинників незалежно від природи

каталітичного матеріалу. З аналізу одержаних залежностей можна зробити висновок, що Ti/TiO_2 , синтезований що з сульфатного, то й з дифосфатного електролітів, виявляє вищу фотокаталітичну активність, ніж Zr/ZrO_2 . У той же час доповані оксидом цирконію(IV) матеріали виявляють ще більшу активність. Так, за однаковий час опромінення (75 хв) ступінь окиснення фенолу для розчинів з початковою концентрацією $0,02 \text{ г/дм}^3$ становить 87, 64 та 50 % на відповідно $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$, Ti/TiO_2 і

Zr/ZrO_2 , синтезованих з H_2SO_4 . Контактні маси з тих самих оксидних систем, одержані з $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, виявляють ступінь деструкції на рівні 79, 52 та 48 %. Найвищу активність у всьому дослідженому діапазоні концентрацій фенолу зафіксовано для оксидної системи з вмістом Zr 2,1 % за масою, одержаної з водного електроліту на основі H_2SO_4 , за густини струму $1,5 \text{ А/дм}^2$ та напрути 60 В впродовж 60 хв.

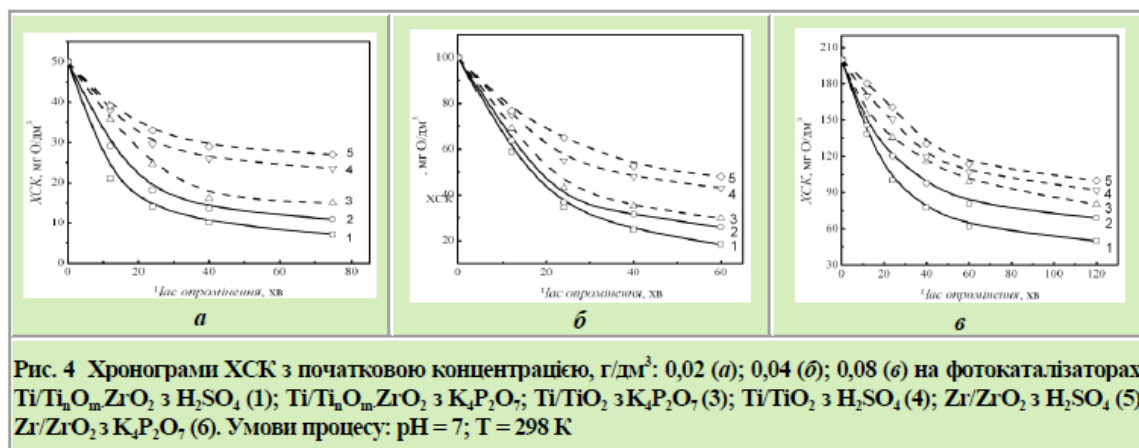


Рис. 4 Хронограми ХСК з початковою концентрацією, г/дм^3 : 0,02 (а); 0,04 (б); 0,08 (в) на фотокаталізаторах: $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$ з H_2SO_4 (1); $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$ з $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; Ti/TiO_2 з $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (3); Ti/TiO_2 з H_2SO_4 (4); Zr/ZrO_2 з H_2SO_4 (5); Zr/ZrO_2 з $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (6). Умови процесу: $\text{pH} = 7$; $T = 298 \text{ K}$

Висновки

Таким чином, у результаті анодного оксидування сплаву ВТ1-0 у сірчанокислих та пірофосфатних електролітах можливо одержання змішаних оксидних систем складу $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$ з поруватою та мікрористалічною структурою поверхні та вмістом цирконію до 2 % за масою. Встановлено, що підвищення pH електроліту призводить до суттєвого зниження вмісту цирконію в покриттях. Показано, що контактні маси Ti/TiO_2 , Zr/ZrO_2 , $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$ фотокаталітично активні у реакції окиснення фенолу під дією УФ-випромінювання, причому змішані покриття $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$, сформовані з сірчанокислотного електроліту, демонструють більш високу каталітичну активність у порівнянні що з індивідуальними оксидами, то й з $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{ZrO}_2$, нанесеними з пірофосфатних електролітів. Одержані результати свідчать про можливість створення фотокаталітичних перетворювачей зі застосуванням змішаних оксидних систем, сформованих на металевих носіях, для очищення стічних вод від органічних ароматичних сполук.

Бібліографічний список

1. Zhao L. Production of Rutile TiO_2 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. DOI: 10.1021/ie4030598
2. Marinel S. Broadband dielectric characterization of TiO_2 ceramics sintered through microwave and conventional processes / S. Marinel, D.H. Choi, R. Heuguet, D. Agrawal // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 299-306. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.06.025
3. Mare M. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation / M. Mare, G. Waldner, R. Bauer, H. Jacobs // *Chemosphere*. – 1999. – Vol. 38 (9). – P. 2013-2027. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00414-7
4. Kim J. Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO_2 photocatalyst modified with dual surface components / J. Kim, D. Monllor-Satoca, W. Choi // *Energy and Environmental*

Science. – 2012. – Vol. 5. – P. 7647-7656. DOI: 10.1039/C2EE21310A

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. DOI: 10.1021/jp205228h

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. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.04.011

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. DOI: 10.1007/s00339-012-6890-x

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. DOI: 10.1515/sectm-2020-0002

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. DOI: 10.1039/B817475J

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. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.07.256

Рукопис надійшов до редакції 01.02.2021

DOI: 10.31081/1681-309X-2021-0-2-33-40

Specialty 102, 161. U.D.C. 669:696.135

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF COATINGS Ti/TiO₂-ZrO₂ FOR PURIFICATION OF INDUSTRIAL WASTE WATER FROM ORGANIC AROMATIC CONTAMINANTS

© V.V. Bykanova, PhD in technical sciences, V.A. Panasenko, Doctor of Technical Sciences (State Research and Design Institute of Basic Chemistry, 61002, Kharkiv, Mironositska str., 25, Ukraine), S.M. Bykanov, PhD in technical sciences (National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", 61002, Kharkov, Kirpicheva st., 2, Ukraine)

It is shown that photocatalytic processes on semiconductor materials are promising for use in technologies for purifying industrial waste water and air from toxic organic impurities for solving important environmental problems.

Studies on the formation of coatings with titanium(IV) oxide supplemented with zirconium(IV) oxide have been carried out. The Ti/TiO₂ coverings were formed by anodic oxidation of technical alloys of VT1-0 grade titanium and E-125 zirconium from aqueous electrolyte solutions based on 0.5 M sulfuric acid and 1 M potassium pyrophosphate. To obtain mixed oxide coatings of the Ti/Ti_nO_m-ZrO₂ composition, zirconium(IV) oxide of a given concentration was additionally introduced into the electrolyte solutions. The photocatalytic activity of the obtained systems was assessed by the phenol oxidation reaction.

It is shown that, as a result of anodic oxidation of the VT1-0 alloy in sulfuric and pyrophosphate electrolytes, it is possible to obtain mixed oxide systems of the Ti/Ti_nO_m-ZrO₂ composition with a porous and microcrystalline surface structure and a zirconium content of up to 2 % by weight. It was found that an increase in the pH of the electrolyte leads to a significant decrease in the content of zirconium in the coatings. It is shown that the contact masses Ti/TiO₂, Zr/ZrO₂, Ti/Ti_nO_m-ZrO₂ are photocatalytically active in the oxidation of phenol under the action of UV radiation, and the mixed Ti/Ti_nO_m-ZrO₂ coatings formed from a sulfuric acid electrolyte exhibit a higher catalytic activity with respect to compared with both individual oxides and Ti/Ti_nO_m-ZrO₂ deposited from pyrophosphate electrolytes. The results obtained indicate the possibility of creating photocatalytic converters using mixed oxide sys-



tems formed on metal supports for purifying wastewater from organic aromatic compounds.

Keywords: coatings, titanium(IV) oxide, electrochemical anodizing, photocatalytic activity, zirconium(IV) oxide, organic aromatic pollutants, phenol, waste water, purification.

Author for correspondence Panasenrj V.A. e-mail: office@niochim.kharkov.ua

DOI: 10.31081 / 1681-309X-2021-0-2-33-40

Специальность 102; 161. УДК 669:696.135

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОКРЫТИЙ $Ti/Ti_nO_m-ZrO_2$ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

© В.В. Быканова, к.т.н., В.А. Панасенко, д.т.н., (Государственное учреждение «Государственный научно-исследовательский и проектный институт основной химии», 61002, г. Харьков, ул. Митрофановская, 25, Украина), С.М. Быканов, к.т.н. (Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 61002, г. Харьков, ул. Кирпичева, 2, Украина)

Показано, что фотокаatalитические процессы на полупроводниковых материалах являются перспективными для применения в технологиях очистки сточных промышленных вод и воздушного бассейна от токсичных органических примесей для решения важных экологических проблем.

Выполнены исследования по формированию покрытий оксидом титана(IV), дополненных оксидом циркония (IV). Формирование покрытий проводили методом анодного оксидирования технических сплавов титана марки ВТ1-0 и циркония марки Э-125 из водных растворов электролитов на основе 0,5 М серной кислоты и 1 М пирофосфата калия. Для получения смешанных оксидных покрытий состава $Ti/Ti_nO_m-ZrO_2$ в растворы электролитов дополнительно вводили оксид циркония (IV) заданной концентрации. Фотокаatalитическую активность полученных систем оценивали по реакции окисления фенола.

Показано, что в результате анодного оксидирования сплава ВТ1-0 в сернокислых и пирофосфатных электролитах возможно получение смешанных оксидных систем состава $Ti/Ti_nO_m-ZrO_2$ с пористой и микрокристаллической структурой поверхности и содержанием циркония до 2 % по массе. Установлено, что повышение pH электролита приводит к существенному снижению содержания циркония в покрытиях. Показано, что контактные массы Ti/TiO_2 , Zr/ZrO_2 , $Ti/Ti_nO_m-ZrO_2$ фотокаatalитически активны в реакции окисления фенола под действием УФ-излучения, причем смешанные покрытия $Ti/Ti_nO_m-ZrO_2$, сформированные из сернокислотного электролита, проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению как с индивидуальными оксидами, так и с $Ti/Ti_nO_m-ZrO_2$, нанесенными из пирофосфатных электролитов. Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания фотокаatalитических преобразователей с применением смешанных оксидных систем, сформированных на металлических носителях, для очистки сточных вод от органических ароматических соединений.

Ключевые слова: покрытия, оксид титана(IV), электрохимическое анодирование, фотокаatalитическая активность, оксид циркония(IV), органические ароматические загрязнители, фенол, сточные воды, очистка.

Автор для переписки Панасенко В.А. e-mail: office@niochim.kharkov.ua