

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.07.052>

УДК 544.032

**О.В. Санжак¹, Д.В. Бражник¹, В.В. Гончаров²,
В.О. Зажигалов¹, Ф.А. Азімов¹**

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

² ДЗ “Луганський державний медичний університет”, Рубіжне

E-mail: Sanzhakalena@bigmir.net

Синтез нанесених на поверхню нержавіючої сталі фотокаталізаторів на основі TiO_2

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.О. Зажигаловим

Методом іонної імплантації синтезовано нанесений Ti -вмісний каталізатор на поверхні нержавіючої сталі. Показана висока фотокаталітична активність цього каталізатора в процесі знешкодження бензолу у водних стоках при опроміненні видимим світлом, яка значно перевищує його активність в УФ діапазоні. Фізико-хімічними методами охарактеризовано склад поверхні нанесеного каталізатора та вплив на нього температурної обробки зразка. Показано, що в результаті іонної імплантації Ti на поверхню нержавіючої сталі формується нанорозмірний шар імплантату у вигляді рентгеноаморфної композиції, яка складається з оксиду, нітриду та оксинітриду титану. Підвищення температури обробки спричиняє зниження активності зразків. Подібні зміни фотоактивності зразків можна пояснити впливом температури на співвідношення між нітридною, оксинітридною та оксидною фазою титану, при цьому кількість останньої зростає зі збільшенням температури обробки. Висловлено гіпотезу про активні фази на поверхні носія, які забезпечують його високу активність у реакції фотодеструкції водного розчину бензолу при опроміненні видимим світлом. Таким чином, показано перспективність та практичність використання отриманих зразків у процесі видалення бензолу з його водних розчинів у видимому спектрі випромінювання, що є надзвичайно актуальним з екологічної точки зору.

Ключові слова: $N\text{-TiO}_2$, іонна імплантація, фотодеградація бензолу.

Фотокаталіз може бути однією з технологічних стадій очищення стічних вод промисловості від забруднень токсичними органічними речовинами, такими як феноли, формальдегід, органічні розчинники (ксилол, бензол, толуол) та ін. Відомо, що одним з найбільш популярних та активних фотокаталізаторів є діоксид титану. Недоліком цього каталізатора є поглинання лише УФ випромінювання, тоді як бажано використовувати видиме світло. У зв'язку з цим проводяться інтенсивні дослідження з промотування оксиду титану різними домішками, у тому числі й азотом. Ще одним технологічним недоліком застосування TiO_2 є його використання у вигляді дисперсних порошоків, у процесі постійного перемішування відбувається подрібнення частинок, а це призводить до проблем з видаленням відпрацьованого каталізатора з реакційної суміші. З іншого боку, під час фотокаталізу під

© О.В. Санжак, Д.В. Бражник, В.В. Гончаров, В.О. Зажигалов, Ф.А. Азімов, 2019

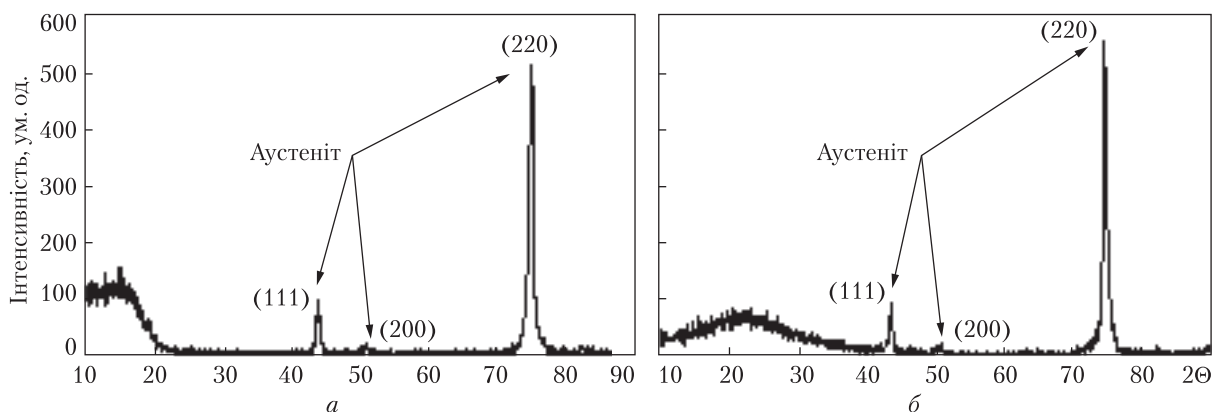


Рис. 1. Рентгенограми $\text{Ti}/\text{НС}$ (а) та $\text{Ti}/\text{НС}/600$ (б)

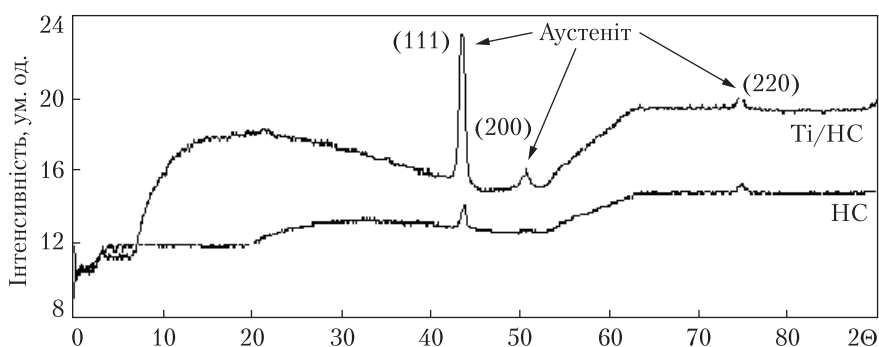


Рис. 2. Рентгенограми тонких плівок НС ; $\text{Ti}/\text{НС}$

дією опромінення знаходиться лише зовнішня поверхня каталізаторів, тому основна маса дисперсних зразків відіграє фактично роль носія. З цієї точки зору перспективним є створення нанесених фотокаталізаторів, у яких у ролі носія можуть бути використані як механічно міцні гранули, так і плоскі профільні композити. Використання нанесених каталізаторів дає можливість збільшити їх робочу поверхню, на яку падає випромінювання, підвищити їх термічну і механічну стійкість та полегшити видалення з реакційної суміші.

Нами здійснено синтез каталізатора на основі фольги з нержавіючої сталі 12X18H10T (AISI 321) (товщина 80 мкм) в установці іонної імплантації, яка описана в роботі [1]. Як мішень-імплантат використовували металічний титан. Катодне розпилення мішені (Ti) здійснювали іонами допоміжного газу – азоту. Енергія імплантації – 20 кеВ при дозі $5 \cdot 10^{17}$ іон/см². Отримані зразки прожарювали в атмосфері повітря в температурному інтервалі 200–600 °С. Структура і властивості отриманих зразків досліджені за допомогою фізико-хімічних методів. Методом рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) встановлено (рис. 1), що рентгенограми зразків містять лише рефлекси площин (111), (200) та (220) фази аустеніту [2], які характерні для носія – нержавіючої сталі (НС). Максимальну інтенсивність при цьому має рефлекс площини (220). Аналогічні результати наведені в роботах [3–6], хоча автори використовували більшу енергію та дози імплантації. Температурна обробка зразків не змінює структурний стан поверхні. Відсутність рефлексу від імплантованого титану та його сполук може вказувати на їх аморфний стан або незначну концентрацію в поверхневому шарі композита.

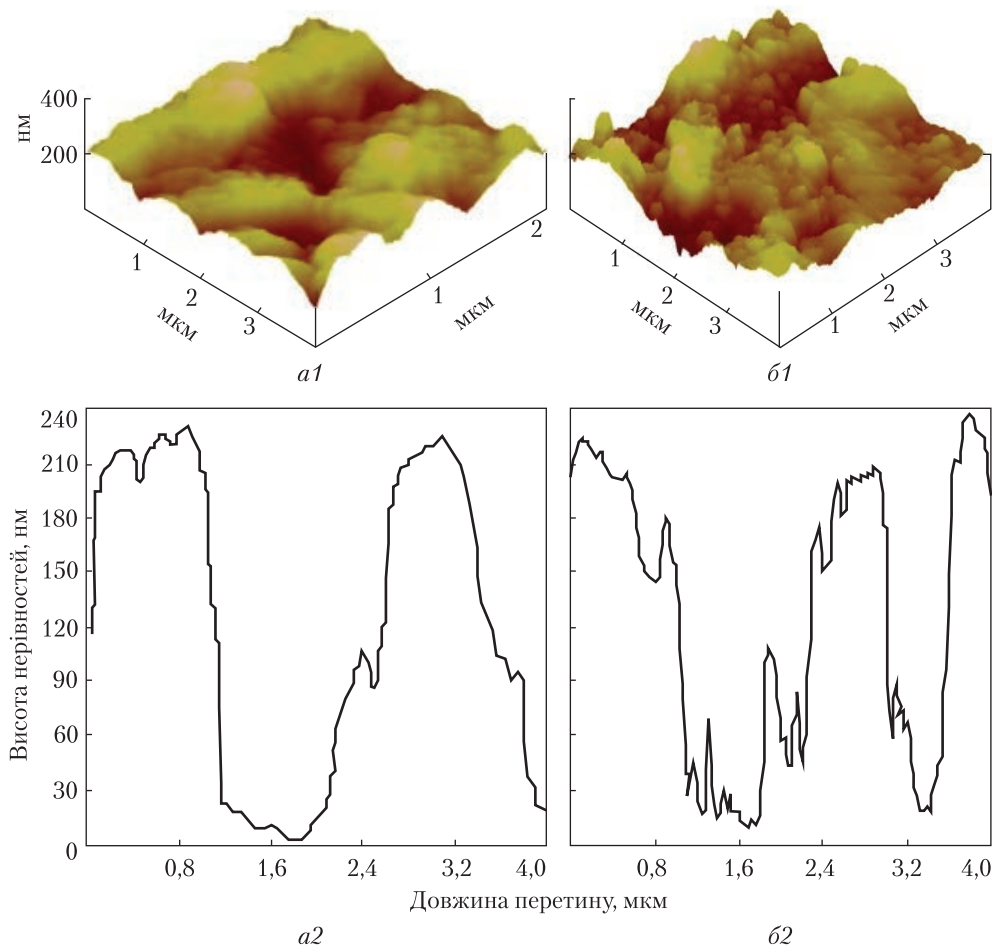


Рис. 3. Морфологія поверхні зразків за даними АСМ: *a* – Ti/НС; *б* – Ti/НС після термічної обробки. *a1, б1* – вигляд поверхні; *a2, б2* – профіль поверхні

Зважаючи на можливість утворення фазових сполук імплантату в приповерхневому шарі композита під час синтезу і подальшої температурної обробки, ми досліджували зразки методом РФА тонких плівок (рис. 2). Результати дослідження показали, що і в цьому випадку на дифрактограмах наявні лише рефлекси фази аустеніту. Однак відзначимо, що у разі імплантації іонів титану спостерігається низькокутовий зсув рефлексу від площини (111) аустеніту. Це свідчить про впровадження імплантату в решітку носія і відповідне її розширення.

Одержані результати свідчать про те, що внаслідок іонної імплантації на поверхні зразка утворюються рентгеноаморфні структури титану або концентрація їх кристалів настільки мала, що знаходиться поза межами чутливості методів.

Згідно з даними атомно-силової мікроскопії (АСМ), імплантація титану спричиняє згладжування рельєфу поверхні вихідного носія, але при цьому формуються нові дефекти поверхні (глибина 200–240 нм), що обумовлює її більшу неоднорідність. Після температурної обробки (600 °С) (рис. 3) спостерігається поява нових піків у середині існуючих западин. Результатом цього є незначна зміна висот нерівностей поверхні при досить значній зміні її середньої шорсткості.

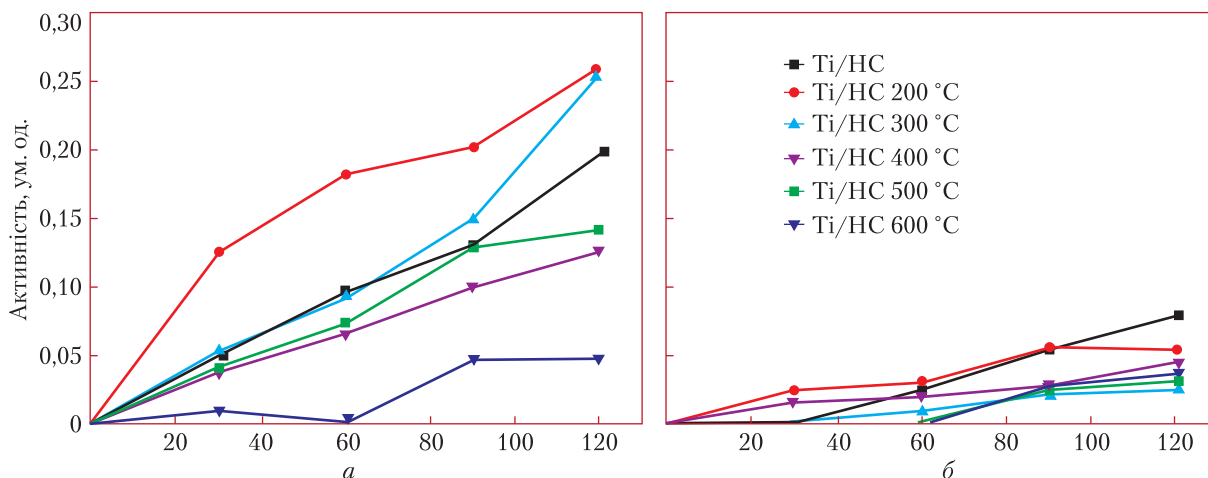


Рис. 4. Фотодеструкція водного розчину бензолу при опроміненні видимим світлом (а), УФ світлом (б)

Характеристики зразків за методом РФЕС

Зразок	Енергія зв'язку електронів, еВ (РФЕС)		
	O 1s	Ti 2p _{3/2}	N 1s
Ti/HC	527,6; 529,7; 531,6; 532,9; 535,8	457,9; 460,3	396,1; 398,2; 400
Ti/HC/ 600 °C	528,0; 529,7; 531,4	458,1; 459,1	400,4

Результати дослідження зразків методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) наведено в таблиці. У спектрі O 1s-електронів вихідного зразка ідентифікуються піки з енергією зв'язку ($E_{зв}$) 529,7 еВ (кисень кристалічної решітки оксиду), 531,6 еВ (кисень карбонатних груп C=O), 532,9 еВ (кисень гідроксильних груп), 535,8 еВ (адсорбований кисень). А також пік з $E_{зв} = 527,6$ еВ, який може вказувати на наявність додаткового перенесення електронної густини з елементів, які входять до складу поверхні композитів на кисень.

Спектр N 1s-електронів вихідного композита містить пік з $E_{зв} = 396,1$ еВ (нітрид титану), 398,2 еВ (елементний азот) та пік з енергією зв'язку вище 400 еВ, який вказує на утворення оксинітриду титану з істотним трансфером електронної густини з азоту на кисень. Це добре узгоджується з встановленим для O 1s-електронів піком при 527,6 еВ.

Після температурної обробки зразка на повітрі (600 °C) в спектрах O 1s-електронів залишаються піки, які належать кисню решітки оксиду титану ($E_{зв} = 529,7$ еВ), карбонатних груп C=O ($E_{зв} = 531,4$ еВ), а також зберігається пік з $E_{зв} = 528,0$ еВ (оксинітрид титану). З останнім корелює наявність в спектрі N 1s-електронів лише одного піка з $E_{зв} = 400,4$ еВ [4, 7–8].

У спектрі Ti 2p_{3/2}-електронів вихідного зразка спостерігаються два піки з енергією зв'язку 460,3 та 457,9 еВ. Перший із них за значенням енергії зв'язку та константи розщеплення між рівнями 2p_{1/2}- та 2p_{3/2}-електронів, яка дорівнює 4,7 еВ, однозначно відповідає нітриду титану. Другий пік за величинами енергії зв'язку та константи розщеплення

ня, яка дорівнює 5,3 еВ і має проміжне значення між оксидом титану (5,7 еВ) та нітридом титану (4,8 еВ), належить оксинітриду титану [9].

Термічна обробка зумовлює значні зміни в його РФЕ спектрі. У спектрі наявні пік з $E_{зв} = 459,1$ еВ і константою розщеплення 5,8 еВ, який належить оксиду титану, та пік з $E_{зв} = 458,1$ еВ і константою розщеплення 5,5 еВ, який відповідає оксинітриду титану. На підставі сукупності даних РФЕС можна констатувати, що в результаті термічної обробки відбувається окиснення оксинітриду титану до його оксиду, а нітриду титану — до оксинітриду.

Активність синтезованих зразків досліджували в реакції фотодеструкції бензолу (50 ГДК) у його водному розчині. Дослідження здійснювали в циліндричному реакторі (діаметр 9 см) з розміщеним по стінці зразком (імплантація з двох сторін носія) у вигляді стрічки висотою 10 см та зануреним термостатованим джерелом випромінювання. Як джерело випромінювання використовували ртутну або натрієву лампи високого тиску, що дало змогу проводити дослідження як в УФ, так і видимому діапазоні. Продукти реакції аналізували на хроматографі SelmiChrom-2 (ПД), на колонці (довжина 1 м, діаметр 3 мм), заповненій Porapak Q.

Як свідчать одержані дані (рис. 4), активність практично всіх синтезованих зразків у разі опромінення видимим світлом значно вища, ніж у випадку УФ опромінення (конверсія до 25 та 7 % відповідно). При цьому в останньому випадку температурна обробка зразка дещо знижує фотоактивність каталізатора, тобто формування оксидної фази титану негативно впливає на його показники. Водночас у разі опромінення видимим світлом активність вихідного синтезованого зразка (конверсія 20 %) збільшується після його прогріву при 200 і 300 °С (26 і 25 % відповідно). Підвищення температури обробки зумовлює зниження активності зразків. Подібні зміни фотоактивності зразків можна пояснити впливом температури на співвідношення між нітридною, оксинітридною та оксидною фазою титану, при цьому кількість останньої зростає зі збільшенням температури обробки (РФЕС та [10]). Можна висловити гіпотезу, що висока активність синтезованих зразків пов'язана з існуванням нітриду та оксинітриду титану на поверхні носія з нержавіючої сталі.

Таким чином, показано, що методом іонної імплантації можна одержати нанесений на поверхню нержавіючої сталі Ті-вмісний каталізатор, фотоактивний у процесі знешкодження бензолу у водних стоках при їх опроміненні видимим світлом. Висловлена гіпотеза про природу активного шару поверхні каталізатора.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Зажигалов В.А., Гончаров В.В. Формирование наноразмерного покрытия на стали 12X18H10T при ионной имплантации. *Металлофиз. новейшие технол.* 2014. **36**, № 6. P. 757–766. <https://doi.org/10.15407/mfint.36.06.0757>
2. Cherny A.A., Maschenko S.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A. Nanodimension layers on stainless steel surface syntesized by ionic implantation and their simulation. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies*. Cham: Springer, 2015. P. 203–213. (Springer Proceedings in Physics; Vol. 167). https://doi.org/10.1007/978-3-319-18543-9_12
3. Dudognon J., Vayer M., Pineau A., Erre R. Grazing incidence X-ray diffraction spectra analysis of expanded austenite for implanted stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* 2008. **202**, № 20. P. 5048–5054. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.015>

4. Dudognon J., Vayer M., Pineau A., Erre R. Mo and Ag ion implantation in austenitic, ferritic and duplex stainless steels: A comparative study. *Surf. Coat. Technol.* 2008. **203**, № 1–2. P. 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.08.069>
5. Stefanov P., Stoychev D., Aleksandrova A., Nicolova D., Atanasova G., Marinova Ts. Compositional and structural characterization of alumina coatings deposited electrochemically on stainless steel. *Appl. Surf. Sci.* 2004. **235**, № 1–2. P. 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.119>
6. Adraider Y., Pang Y., Nabhani F., Hodgson S., Zhang Z. Y. Laser-induced deposition of sol–gel alumina coating on stainless steel under wet condition. *Surf. Coat. Technol.* 2011. **205**, № 23–24. P. 5345–5349. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.044>
7. Dudognon J., Vayer M., Pineau A., Erre R. Modelling of grazing incidence X-ray diffraction spectra from Mo-implanted stainless steel. Comparison with experimental data. *Surf. Coat. Technol.* 2008. **200**, № 16–17. P. 5058–5066. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.025>
8. Diwald O., Thompson T.L., Goralski E.G., Walck S.D., Yates J.T. The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO_2 rutile single crystals. *J. Phys. Chem. B.* 2004. **108**. P. 52–57. <https://doi.org/10.1021/jp030529t>
9. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*. 2001. **293**. P. 269–271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
10. Sano T., Negishi N., Koike K., Takeuchi K., Matsuzawa S. Preparation of a visible light-responsive photocatalyst from a complex of Ti^{4+} with a nitrogen-containing ligand. *J. Mater. Chem.* 2004. **14**. P. 380–384. <https://doi.org/10.1039/B311444A>

Надійшло до редакції 13.03.2019

REFERENCES

1. Zazhigalov, V. O. & Honcharov, V. V. (2014). The formation of nanoscale coating on the 12Cr18Ni10Ti steel during ion implantation. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 36, No. 6, pp. 757-766. <https://doi.org/10.15407/mfint.36.06.0757>
2. Cherny, A. A., Maschenko, S. V., Honcharov, V. V. & Zazhigalov, V. A. (2015). Nanodimension layers on stainless steel surface synthesized by ionic implantation and their simulation. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies, Springer Proceedings in Physics, Vol. 167* (pp. 203-213). Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-18543-9_12
3. Dudognon, J., Vayer, M., Pineau, A. & Erre, R. (2008). Grazing incidence X-ray diffraction spectra analysis of expanded austenite for implanted stainless steel. *Surf. Coat. Technol.*, 202, No. 20, pp. 5048-5054. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.015>
4. Dudognon, J., Vayer, M., Pineau, A. & Erre, R. (2008). Mo and Ag ion implantation in austenitic, ferritic and duplex stainless steels: A comparative study. *Surf. Coat. Technol.*, 203, No. 1-2, pp. 180-185. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.08.069>
5. Stefanov, P., Stoychev, D., Aleksandrova, A., Nicolova, D., Atanasova, G. & Marinova, Ts. (2004). Compositional and structural characterization of alumina coatings deposited electrochemically on stainless steel. *Appl. Surf. Sci.*, 235, No. 1-2, pp. 80-85. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.119>
6. Adraider, Y., Pang, Y., Nabhani, F., Hodson, S. & Zhang, Z. Y. (2011). Laser-induced deposition of sol–gel alumina coating on stainless steel under wet condition. *Surf. Coat. Technol.*, 205, No. 23-24, pp. 5345-5349. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.044>
7. Dudognon, J., Vayer, M., Pineau, A. & Erre, R. (2008). Modelling of grazing incidence X-ray diffraction spectra from Mo-implanted stainless steel. Comparison with experimental data. *Surf. Coat. Technol.*, 200, No. 16-17, pp. 5058-5066. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.025>
8. Diwald, O., Thompson, T. L., Goralski, E. G., Walck, S. D. & Yates, J. T. (2004). The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO_2 rutile single crystals. *J. Phys. Chem. B.*, 108, pp. 52-57. <https://doi.org/10.1021/jp030529t>
9. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293, pp. 269-271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
10. Sano, T., Negishi, N., Koike, K., Takeuchi, K. & Matsuzawa, S. (2004). Preparation of a visible light-responsive photocatalyst from a complex of Ti^{4+} with a nitrogen-containing ligand. *J. Mater. Chem.*, 14, pp. 380-384. <https://doi.org/10.1039/B311444A>

Received 13.03.2019

Е.В. Санжак¹, Д.В. Бражник¹, В.В. Гончаров²,
В.А. Зажигалов¹, Ф.А. Азимов¹

¹ Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

² ГУ “Луганский государственный медицинский университет”, Рубежное

E-mail: Sanzhakalena@bigmir.net

СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ TiO₂

Методом ионной имплантации синтезирован нанесенный Ti-содержащий катализатор на поверхности нержавеющей стали. Показана высокая фотокаталитическая активность этого катализатора в процессе обезвреживания бензола в водных стоках при облучении видимым светом, которая значительно превышает его активность в УФ диапазоне. Физико-химическими методами охарактеризованы состав поверхности нанесенного катализатора и влияние на него температурной обработки образца. Показано, что в результате ионной имплантации Ti на поверхность нержавеющей стали формируется наноразмерный слой имплантата в виде рентгеноаморфной композиции, которая состоит из оксида, нитрида и оксинитрида титана. Повышение температуры обработки приводит к снижению активности образцов. Подобные изменения фотоактивности образцов можно объяснить влиянием температуры на соотношение между нитридной, оксинитридной и оксидной фазой титана, при этом количество последней возрастает при увеличении температуры обработки. Высказана гипотеза об активных фазах на поверхности носителя, которые обеспечивают его высокую активность в реакции фотодеструкции водного раствора бензола при облучении видимым светом. Таким образом, показана перспективность и практичность использования полученных образцов в процессе удаления бензола из его водных растворов при облучении видимым светом, что на сегодня весьма актуально с точки зрения экологии.

Ключевые слова: N-TiO₂, ионная имплантация, фотодегградация бензола.

O.V. Sanzhak¹, D.V. Brazhnyk¹, V.V. Goncharov²,
V.O. Zazhigalov¹, F.A. Azimov¹.

¹ Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, Kyiv

² Lugansk State Medical University, Rubizhne,

E-mail: Sanzhakalena@bigmir.net

SYNTHESIS OF TiO₂-BASED PHOTOCATALYSTS DEPOSITED ON STAINLESS STEEL

The supported Ti-containing catalyst on the surface of a stainless steel foil is prepared by the low-temperature ion implantation method. It shows the high photocatalytic activity in the process of neutralizing benzene in aqueous solutions under the irradiation with visible light, which significantly exceeds its activity in the UV range. The composition of the surface of the supported catalyst and the effect of the temperature on it are characterized by physico-chemical methods. It is shown that, as a result of the ion implantation of Ti on the surface of a stainless steel, a nanosized layer of the implant is formed in the form of an amorphous composition consisting of titanium oxide, nitride, and oxynitride. Increasing the temperature of the treatment leads to a decrease in the activity of samples. Similar changes in the photoactivity of samples can be explained by the influence of the temperature on the ratio between the nitride, oxynitride and oxide phases of titanium, while the latter increases with increasing the processing temperature. The hypothesis of active phases on the surface of a support is expressed, which ensures its high activity in the reaction of photodegradation of an aqueous solution of benzene under the visible light irradiation. Thus, the perspective and practicality of using the obtained samples in the process of removal of benzene from its aqueous solutions with the visible light irradiation is shown, which is very important today from the point of view of ecology.

Keywords: N-doped TiO₂, ion implantation, benzene photodegradation.