

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.478:544.52:544.653.1

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ
И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Zr- И/ИЛИ
Ce-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ

© 2022 г. М. С. Васильева^{а, б, *}, И. В. Лукиянчук^б, Е. В. Щитовская^{а, б},
А. Д. Голушко^а, Н. Б. Кондриков^а

^аДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

^бИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: vasileva.ms@dvfu.ru

Поступила в редакцию 03.02.2022 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Композиты Ti/TiO₂-ZrTiO₄-ZrO₂, Ti/TiO₂-CeO₂ и Ti/TiO₂-ZrTiO₄ сформированы одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в водных электролитах, содержащих 0.05 М Zr(SO₄)₂, 0.05 М Ce(SO₄)₂ или их смеси. Для изучения морфологии поверхности и состава композитов использованы методы сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного анализа. Фотоэлектрохимические свойства композитов изучены в условиях УФ-облучения при изменении потенциала от 0.0 до 1.2 В. Высокую фотоэлектрохимическую активность проявляют Ti/TiO₂-ZrTiO₄-ZrO₂ композиты, которые генерируют фототоки величиной 73 мкА без наложения потенциала и 230 мкА при наложении потенциала от 0.2 до 1.2 В. Такие композиты перспективны в качестве активных фотоанодов для разложения воды. Добавки церия в состав ПЭО-покрытий приводят к резкому снижению фототоков (0.1–10 мкА).

Ключевые слова: оксиды церия, циркония и титана, фототоки, плазменно-электролитическое оксидирование

DOI: 10.31857/S0044457X22090185

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для решения экологических и энергетических проблем современного мира активно разрабатываются “зеленые технологии”, основанные на использовании полупроводниковых материалов в качестве электро- и фотокатализаторов. Примером такой технологии является фотоэлектрохимическое разложение воды с целью экологически чистого получения водорода с использованием различных полупроводниковых материалов [1, 2], среди которых наиболее изучен диоксид титана [2–4]. Его преимуществами являются высокая химическая стабильность, безопасность для окружающей среды и низкая стоимость [4]. Однако широкое практическое применение электродов на основе диоксида титана ограничено поглощением только в УФ-диапазоне ($E_g \sim 3.2$ эВ), низкой квантовой эффективностью из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда и медленной скоростью окисления воды. Улучшить фотоэлектрохимические свойства диоксида титана можно путем его допирования или модифицирования различными элементами [5], среди кото-

рых особый интерес представляют церий и цирконий [6–11].

Использование циркония в качестве модификатора диоксида титана обусловлено тем, что титан и цирконий принадлежат к одной и той же группе элементов, а их четырехвалентные катионы имеют сопоставимые ионные радиусы [3]. Кроме того, оксиды обоих элементов (TiO₂ и ZrO₂) являются полупроводниками *n*-типа со схожими физико-химическими свойствами, что, вероятно, приводит к их взаимодействию при приготовлении катализатора [8].

Оксид церия эффективен в многочисленных реакциях фотокаталитической дегградации различных органических веществ, и в ряде случаев модификация церием различных полупроводниковых материалов, в том числе оксидов титана и циркония, приводит к значительному увеличению их активности [6, 9, 11, 12].

Согласно [13–24], Ce-, Zr-содержащие оксидные слои на титане с хорошей адгезией к металлической подложке можно получить одностадийным методом плазменно-электролитического ок-

Таблица 1. Обозначения образцов и значения конечного напряжения U_f , В в зависимости от состава электролитов

Образец	Электролит	U_f , В	Внешний вид покрытий
Ti/Zr	0.05 M $Zr(SO_4)_2$	197	Однородные светло-серые
Ti/Ce	0.05 M $Ce(SO_4)_2$	93	Коричневые, муаровые
Ti/Zr + Ce	0.05 M $Zr(SO_4)_2$ + 0.05 M $Ce(SO_4)_2$	121	Однородные серо-зеленые

сидирования (ПЭО). ПЭО – электрохимическое окисление поверхности металла или сплава под действием искровых и дуговых электрических разрядов [25]. В качестве электролитов для ПЭО-формирования таких сложнооксидных систем используют растворы, содержащие наноразмерные частицы ZrO_2 [13, 14], CeO_2 [15, 16] или водорастворимые соли циркония и церия [17–24]. Большинство исследований посвящено изучению коррозионной стойкости и износостойкости [13, 15–17, 19, 21], твердости [13, 16] и жаропрочности [14] Ce- и/или Zr-содержащих ПЭО-слоев. В ряде работ изучались биосовместимость [13] и каталитические свойства [22–25] таких покрытий. В то же время фото- и фотоэлектрохимические свойства подобных систем практически не изучены. Кроме того, для введения церия в состав ПЭО-слоев на титане, как правило, используют сульфат церия(III), в то время как применение сульфата церия(IV) мало изучено.

Цель работы состояла в ПЭО-формировании Ce- и/или Zr-содержащих оксидных слоев на титане в водных электролитах, содержащих сульфаты церия(IV) и/или циркония(IV), исследовании их состава, морфологии поверхности и фотоэлектрохимической активности в условиях облучения УФ-светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды для ПЭО изготавливали из листового титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером $2.0 \times 2.0 \times 0.05$ см. Предварительную обработку образцов, которая включала механическое шлифование, полирование в смеси концентрированных кислот ($HF : HNO_3 = 1 : 3$), промывание и сушку, проводили аналогично [22].

ПЭО-обработку проводили в гальваностатических условиях при плотности анодного тока $i = 0.05$ А/см² в течение 10 мин в водных электролитах, содержащих 0.05 М $Ce(SO_4)_2$, 0.05 М $Zr(SO_4)_2$ или их смеси. Для приготовления электролитов использовали коммерческие реактивы $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ марки “х. ч.” и дистиллированную воду. В качестве источника питания использовали тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н с однополярной импульсной формой тока. Температура электролита в ходе ПЭО не превышала 26°C. После оксидирования образцы

промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Германия) в CuK_{α} -излучении с использованием программы поиска “EVA” с банком данных “PDF-2”. Морфологию поверхности и элементный состав покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенный приставкой Thermo Scientific (США) для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа. Глубина проникновения зондирующего луча ~1 мкм.

Для исследования фотоэлектрохимических свойств образцов применяли потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT302N (Великобритания), в качестве источника УФ-облучения использовали лампу Labino Duo UV S135 Midlight (35 Вт) с максимумом излучения при длине волны $\lambda = 365$ нм. В качестве рабочих электродов использовали ПЭО-образцы $S = 4$ см², противоэлектродом служила платиновая проволока, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод. Измерения проводили в фосфатном буфере (рН 6.86) при наложении потенциала от 0.0 до 1.2 В с шагом 0.2 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены обозначения образцов, составы электролитов для ПЭО, значения конечного напряжения формирования. Как показывает анализ табл. 1, конечное напряжение формирования U_f зависит от состава электролита. В электролите, содержащем 0.05 М $Zr(SO_4)_2$, его значение приближается к 200 В, а в электролите, содержащем 0.05 М $Ce(SO_4)_2$, $U_f = 93$ В. В смешанном электролите конечное напряжение формирования имеет промежуточное значение (~121 В). Большая величина U_f может свидетельствовать о большем сопротивлении образующихся покрытий.

От состава электролита зависит и цвет покрытий. Покрытия, сформированные в электролите, содержащем 0.05 М $Zr(SO_4)_2$, являются однородными и имеют светло-серую окраску. Покрытия, полученные в электролите, содержащем 0.05 М

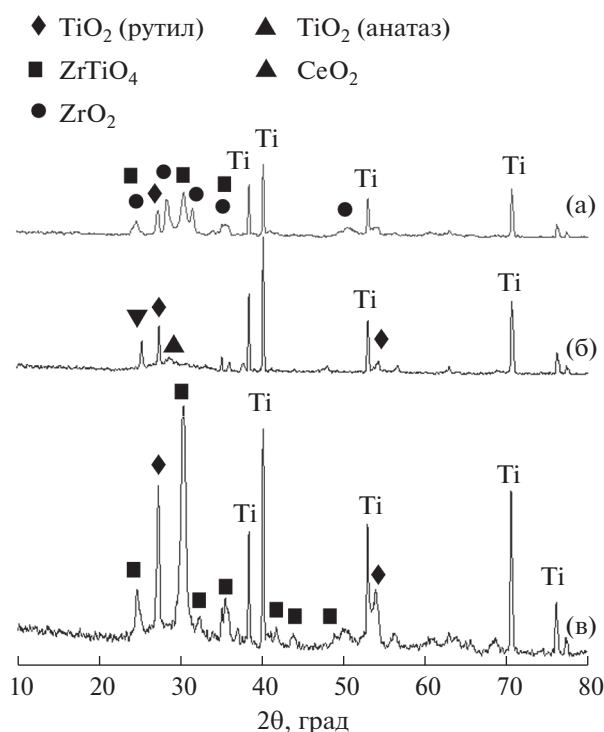


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: (а) Ti/Zr, (б) Ti/Ce и (в) Ti/Zr + Ce.

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, коричневые со светлыми вкраплениями по всей площади. Образцы Ti/Zr + Ce однородные и имеют серо-зеленую окраску.

На рис. 1 приведены рентгенограммы покрытий, сформированных в различных электролитах. На рентгенограммах образцов Ti/Zr (рис. 1а), присутствуют рефлексы, отнесенные к диоксиду титана в модификации рутил, ZrO_2 и ZrTiO_4 . В электролите, содержащем 0.05 М сульфат церия(IV), образуются покрытия, содержащие TiO_2 в модификациях рутил и анатаз, и CeO_2 (рис. 1б). На рентгенограммах образцов Ti/Zr + Ce видны пики TiO_2 со структурой рутила и ZrTiO_4 (рис. 1в).

Согласно данным энергодисперсионного анализа (табл. 2), все полученные ПЭО-покрытия

содержат высокое количество углерода, элементы, входящие в состав компонентов электролита (за исключением серы), и титан. Наибольшие концентрации циркония и церия наблюдаются в составе образцов Ti/Zr и Ti/Ce, сформированных в индивидуальных электролитах. Концентрации тех же элементов в образце Ti/Zr + Ce, полученном в смешанном электролите, значительно ниже, несмотря на использование тех же концентраций сульфатов церия и циркония. При этом более высокое соотношение Zr/Ti (~ 2) в Ti/Zr образце, по сравнению с Ti/Zr + Ce образцом (0.4), предполагает в первом случае преобладание цирконийсодержащих фаз, а во втором – титансодержащих фаз. При более низких концентрациях циркония в покрытиях Zr(IV) включается в решетку TiO_2 с образованием ZrTiO_4 . При более высоких концентрациях циркония, наряду с титанатом циркония, возможно образование ZrO_2 . Эти данные согласуются с результатами РФА (рис. 1).

Таким образом, при ПЭО-обработке титана в смешанном электролите, содержащем сульфаты церия и циркония в тех же концентрациях, что и в индивидуальных электролитах, формируются покрытия с меньшим содержанием каждого из активных компонентов.

Согласно СЭМ-изображениям, приведенным на рис. 2, все покрытия имеют структурированную и пористую поверхность. При этом на поверхности Zr-содержащих ПЭО-покрытий преобладают поры диаметром 500 нм, в то время как на поверхности Ce-содержащих ПЭО-покрытий доминируют поры диаметром 1 мкм.

Фотоэлектрохимическую активность сформированных композитов оценивали путем измерения интенсивности фототоков при изменении потенциалов от 0 до 1.0–1.2 В. Профили фототоков во времени при разных потенциалах приведены на рис. 3, значения фототоков – в табл. 3. Без наложения потенциала заметные по величине фототоки в условиях УФ-облучения возникают только для Zr-содержащих ПЭО-слоев (Ti/Zr и

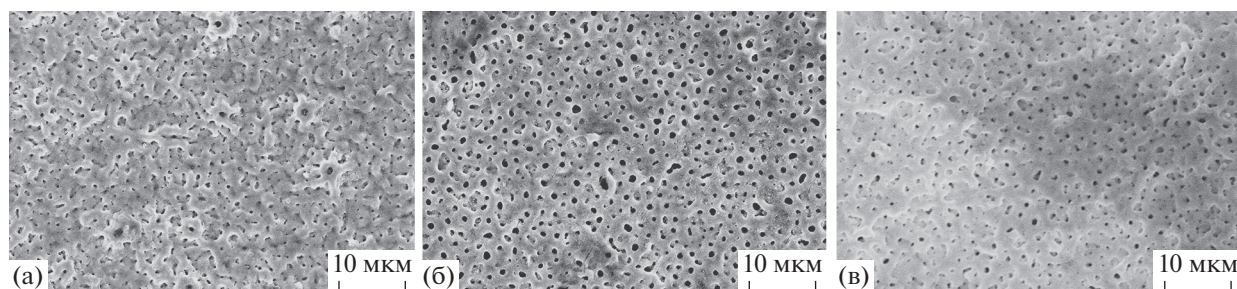


Рис. 2. СЭМ-снимки поверхности образцов: (а) Ti/Zr, (б) Ti/Ce и (в) Ti/Zr + Ce.

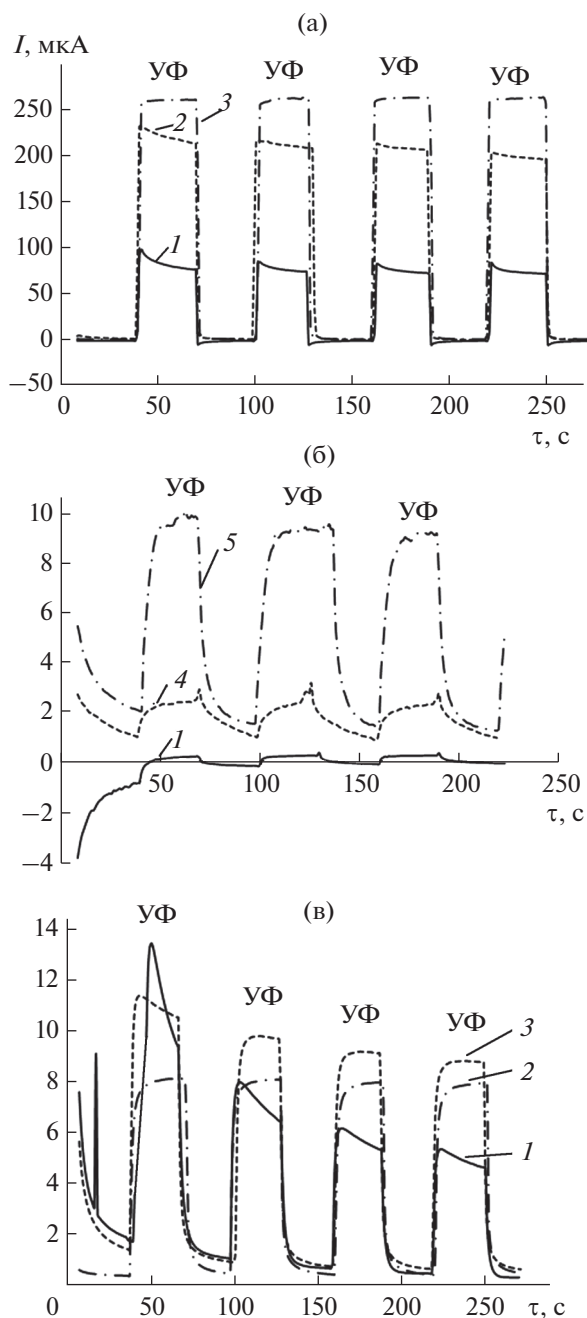


Рис. 3. Значения фототоков, генерируемых образцами: (а) Ti/Zr, (б) Ti/Ce и (в) Ti/Zr + Ce без наложения (1) и с наложением потенциалов: 2 – 0.2; 3 – 1.0; 4 – 0.6; 5 – 1.2 В.

Ti/Zr + Ce). В случае Ti/Ce образца наблюдается очень слабый отклик ~ 0.1 мкА. При этом наибольшие по величине (до 73 мкА) и устойчивые во времени фототоки генерируются на Ti/Zr образце. В случае Ti/Zr + Ce образца значения токов не только намного ниже (10 мкА), но они постепенно затухают с течением времени и ростом циклов облучений.

Наложение потенциала на электроды, которое способствует транспорту электронов к проводящей подложке, во всех случаях приводит к увеличению интенсивностей генерируемых фототоков. Резкое увеличение фототоков от 73 до 230 мкА наблюдается при наложении потенциала 0.2 В на Ti/Zr электрод, при этом дальнейшее повышение потенциала вплоть до 1.2 В приводит к незначительному росту интенсивности фототоков. В случае двух других образцов увеличение фототоков с ростом потенциала незначительно.

Таким образом, Ti/Zr образец обладает наибольшей фотоэлектрохимической активностью. Согласно результатам рентгенофазового анализа, на поверхности этого образца имеются сложнооксидные гетероструктуры $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ZrTiO}_4$, представляющие собой смесь разных полупроводниковых фаз. По мнению авторов [26, 27], высокая фотоэлектрохимическая активность сложнооксидных систем $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-ZrTiO}_4$ обусловлена эффективным разделением фотогенерированных электронов и дырок и лучшим переносом электронов за счет гетероперехода между двумя полупроводниками. Эти предположения подтверждаются также фотоэлектрохимическими исследованиями ПЭО-покрытий, сформированных в тетраборатном электролите и содержащих диоксид титана преимущественно в модификации рутил. Согласно экспериментальным данным, значения фототоков, измеренных на этих ПЭО-электродах в тех же самых условиях, не превышают 2 мкА.

Низкая фотоэлектрохимическая активность образцов Ti/Ce и Ti/Zr + Ce может быть связана с присутствием в их составе церия, оксиды которого в ряде случаев обладают низкой фотокаталитической активностью [12, 28, 29] и УФ-протекторными свойствами [30]. Отметим, что в обоих процессах ключевую роль играет образование фотогенерированных зарядов. Низкая фотокаталитическая активность частиц диоксида церия, по мнению авторов [28], объясняется как их способностью поглощать кванты света, приобретаемая свойства УФ-фильтра, так и нестехиометричностью их состава. При взаимодействии с гидроксильными и супероксидными радикалами нестехиометричные частицы CeO_{2-x} способны окисляться до CeO_2 , препятствуя протеканию процесса фотоокисления органических ионов. Нанесение смешанных оксидов церия Ce(III) и Ce(IV) на поверхность частиц диоксида титана приводит к значительному снижению его фотокаталитической активности [29], что может быть обусловлено способностью оксида церия захватывать электроны и дырки, фотогенерированные в TiO_2 .

Таблица 2. Фазовый и элементный состав ПЭО-слоев

Образец	Элементный состав, ат. %				
	C	O	Ti	Zr	Ce
Ti/Zr	26.0	55.2	5.8	12.9	—
Ti/Ce	25.8	58.5	10.8	—	3.8
Ti/Zr + Ce	14.0	65.3	13.8	6.1	0.8

Таблица 3. Значения фототоков I при разных потенциалах на Ti/Zr, Ti/Ce и Ti/Zr + Ce образцах в фосфатном буфере (pH 6.86) при освещении УФ-светом

E , В	I , мкА		
	Ti/Zr	Ti/Ce	Ti/Zr + Ce
0.0	73	0.1	10.0
0.2	230	0.4	6.0
0.4	230	0.4	8.5
0.6	230	0.5	9.0
0.8	230	1.0	8.0
1.0	230	2.4	8.0
1.2	230	9.5	8.0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности формирования, состав и фотоэлектрохимические свойства Ce- и/или Zr-содержащих оксидных покрытий на титане, полученных одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования в водных электролитах, содержащих 0.05 М $Zr(SO_4)_2$ и/или 0.05 М $Ce(SO_4)_2$. Наибольшие концентрации циркония или церия обнаружены в составе покрытий, сформированных в индивидуальных электролитах, в то время как использование смешанного электролита ведет к уменьшению встраивания этих элементов. Наилучшими фотоэлектрохимическими свойствами обладают композиты, на поверхности которых находятся гетероструктуры $TiO_2-ZrTiO_4-ZrO_2$. Введение церия в состав ПЭО-покрытий приводит к значительному снижению фотоэлектрохимической активности композитов (Ti/TiO_2-CeO_2 и $Ti/TiO_2-ZrTiO_4$), что может быть связано со способностью оксида церия поглощать кванты света и захватывать электроны и дырки, фотогенерированные в TiO_2 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maeda K., Domen K.* // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. № 18. P. 2655. <https://doi.org/10.1021/jz1007966>
2. *Hisatomi T., Kubota J., Domen K.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 22. P. 7520. <https://doi.org/10.1039/c3cs60378d>
3. *Vasić M.B., Randjelović M.S., Momčilović M.Z. et al.* // Process. Appl. Ceram. 2016. V. 10. № 3. P. 189. <https://doi.org/10.2298/PAC1603189V>
4. *Кудряшова Ю.С., Здравков А.В., Уголков В.Л. и др.* // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 427.
5. *Chawla P., Tripathi M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 19. P. 7987. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.118>
6. *Duan P.Z., Gao S.H., Lia X. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 841. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.061>
7. *Contreras-García M.E., García-Benjume M.L., Macías-Andrés V.I. et al.* // Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol. 2014. V. 183. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.01.007>
8. *Lukáč J., Klementová M., Bezdička P. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. 2007. V. 74. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.01.014>
9. *Kusmierek E.A.* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1435. <https://doi.org/10.3390/catal10121435>
10. *Singh K.P., Shin C.H., Lee H.Y. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 4. P. 3634. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00346>
11. *Kumar V., Chen W.F., Zhang X.C. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 17. P. 22085. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.225>
12. *Jiang B.T., Zhang S.Y., Guo X.Z. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. № 11. P. 5975. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.049>
13. *Molaei M., Nouri M., Babaei K. et al.* // Surf. Interfaces 2021. V. 22. P. 100888. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2020.100888>
14. *Zhou K., Xie F.Q., Wu X.Q. et al.* // Materials. 2020. V. 13. № 1. P. 11. <https://doi.org/10.3390/ma13010011>
15. *Aliofkhaezrai M., Gharabagh R.S., Teimouri M. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 685. P. 376. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.315>
16. *Di S.C., Guo Y.P., Lv H.W. et al.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 5. P. 6178. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.134>
17. *Yang C., Cui S.H., Wu Z.C. et al.* // Tribol. Int. 2021. V. 160. P. 107018. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107018>
18. *Руднев В.С., Кулин К.Н., Яровая Т.П. и др.* // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 1. С. 69.

19. *Мальшев И.В., Руднев В.С.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 2. С. 192.
<https://doi.org/10.31857/S0044185620020163>
20. *Руднев В.С., Мальшев И.В., Лукиянчук И.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 391.
<https://doi.org/10.1134/S207020511203015X>
21. *Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 517.
22. *Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 362. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.101>
23. *Штефан В.В., Смирнова А.Ю.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 12. С. 1309.
<https://doi.org/10.7868/S0424857015120105>
24. *Liu X.Y., Wang K., Zhou Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 792. P. 644.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.057>
25. *Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М. и др.* Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий. Т. I: Микродуговое оксидирование. М.—СПб.: Реноме, 2017. 648 с.
26. *Guerrero-Araque D., Ramírez-Ortega D., Acevedo-Peña P. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2017. V. 335. P. 276.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.11.030>
27. *Liu C.Q., Li X., Wu Y.T. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 17163.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.271>
28. *Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 2. С. 308.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20020183>
29. *Gao H., Qiao B., Wang T.J. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 1. P. 189.
<https://doi.org/10.1021/ie402539n>
30. *Колесник И.В., Щербаков А.Б., Козлова Т.О. и др.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 872.