

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2018

А.Г. Денисова, аспирант кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

А.А. Викарчук, доктор физико-математических наук, профессор,
начальник НИО-3 «Нанокатализаторы и функциональные материалы»
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: электроосаждение; двухкомпонентное покрытие; развитая поверхность; наноразмерная структура; катализатор; органические вещества; этиленгликоль; сточные воды.

Аннотация: В последнее время больше внимания стали уделять научным разработкам катализаторов, предназначенных для решения экологических проблем. Это в первую очередь связано с тем, что с каждым годом отмечается существенное увеличение загрязнения окружающей среды. Огромный урон экологии наносят сточные воды, сбрасываемые в водоемы. Одним из опасных токсичных загрязнителей сточных вод является этиленгликоль, входящий в состав антиобледенителей, применяемых в аэропортах. В качестве передовых методов очистки сточных вод от органических загрязнителей выделяют деструктивные технологии, к числу которых относится каталитическое окисление. Гетерогенное каталитическое окисление органических загрязнений воды требует создания эффективных катализаторов, состоящих из нескольких компонентов.

В статье предложена методика получения медь-цинковых покрытий с наноразмерной структурой и различным процентным содержанием компонентов в них. Методом электроосаждения из раствора электролита получены медь-цинковые покрытия двух типов. При помощи сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, а также метода низкотемпературной газовой адсорбции изучена их морфология, элементный, фазовый состав и удельная поверхность. Показано, что такие покрытия состоят из кристаллов меди и пластин цинка наноразмерной толщины и обладают высокой удельной поверхностью. Отмечено, что увеличение концентрации цинка в покрытии приводит к изменению морфологии и увеличивает удельную площадь поверхности. Приведены результаты предварительных исследований каталитической активности разработанного материала при разложении этиленгликоля в присутствии смеси озон/кислород, которые уже на этом этапе показали степень очистки сточных вод от этиленгликоля от 64 до 78 %.

ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире вопрос очистки сточных вод (далее – СВ) от токсичных загрязнителей до норм предельно допустимых концентраций (далее – ПДК) выходит на первый план [1–3]. Одним из таких загрязнителей является этиленгликоль, который входит в состав антиобледенителей, применяемых для опрыскивания самолетов в аэропортах [4; 5]. По данным [6], только аэропорты США и Канады тратят около 200–600 миллионов галлонов антиобледенительной жидкости, содержащей до 35 % гликолей. Она используется перед взлетом и на взлетно-посадочных полосах в холодный период времени, и отказ от ее использования пока невозможен. Антиобледенитель накапливается в специальных емкостях [6; 7]. Сбрасывать такие воды в стоки запрещено, поэтому необходима их очистка. На сегодняшний день эффективными и экологичными методами очистки СВ от вредных веществ являются передовые окислительные технологии деструкции [3; 8–10], в число которых входит озонирование. В работе [4] была предложена очистка сточных вод, содержащих этиленгликоль, при помощи озона. Для модельного раствора были выбраны различные концентрации этиленгликоля: низкие (5–100 мг/л) и высокие (500–1500 мг/л). Во всех случаях очистка показала от 20 до 93 % [4]. Однако большое количество озона вредно для окружающей среды, энергетически затратно, а обработка не всегда приводит к полному окислению органических соединений. Для повышения эффективности процесса необходимо применять гетерогенные катализаторы [11–13]. В связи с этим существует по-

требность в разработке и получении функциональных материалов, которые могли бы использоваться в качестве перспективного катализатора для очистки СВ от загрязнений. Работа катализатора зависит от содержания каталитически активного компонента. В качестве активного материала помимо благородных металлов [14; 15] также применяют Co, Mn, Cr, Zn, Cu, Ni и др., их оксиды и сочетания, причем многокомпонентные катализаторы могут быть наиболее эффективны [16; 17]. Данная статья посвящена получению и исследованию каталитически активных материалов, содержащих компоненты Cu и Zn, имеющих развитую поверхность и обладающих наноразмерной структурой.

Цель работы – получение и исследование морфологии поверхности и фазового состава двухкомпонентных (медь-цинковых покрытий) с большой удельной поверхностью, а также их испытания в качестве катализатора разложения этиленгликоля в воде.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе проводилось сравнение образцов двух типов, полученных методом электроосаждения при одинаковых технологических режимах, но с разным содержанием меди и цинка в покрытии. Для электроосаждения использовался потенциостат-гальваностат Elins P-150J и раствор электролита следующего состава: нитрат меди – 10 г/л и нитрат цинка – 100 г/л и 200 г/л для первого и второго типа образцов соответственно. Электроосаждение всех образцов проводилось по методике, описанной в работах [18–20], в потенциостатическом режиме ($\eta=400$ мВ, $t=30$ минут) при комнатной температуре.

В качестве катода использовался сетчатый носитель из нержавеющей стали марки 12Х18Н10 с размером ячейки 228 мкм (± 3) и диаметром проволоки 90 мкм (± 2).

Для исследования морфологии поверхности применялся электронный сканирующий микроскоп Carl Zeiss Sigma. Рентгеноспектральный анализ (РСА) проводился при помощи специальной приставки EDX TEAM EDS. Исследования рентгенофазового анализа (РФА) проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в отражающей геометрии с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения (длина волны 1,5406 Å). Измерение площади удельной поверхности полученных материалов осуществлялось на газо-адсорбционном порозиметре Thermo Scientific Surfer методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). В качестве газа-адсорбата выступал азот. Перед измерением изотерм адсорбции проводили дегазацию образцов при 190 °С в течение 2 часов. Испытания на каталитическую активность проводились на лабораторной установке, созданной специалистами лаборатории НИО-3 «Нанокатализаторы и функциональные материалы». Объем реактора для каталитического окисления этиленгликоля 2 л, исходная концентрация этиленгликоля в воде превышала в несколько раз ПДК. Анализ содержания этиленгликоля в растворе проводили с помощью метода ГХ-МС на приборе GCMS-QP2010 Ultra со следующей пробоподготовкой: в пробу добавляли ацетонитрил, затем упариванием удаляли из нее воду с последующим переводом этиленгликоля в его диацетат. Смесь озона

с кислородом подавалась с расходом 2 л/мин (озона в том числе 5,8 мг/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические исследования образца первого типа (рис. 1) показали, что на сетке получено равномерное покрытие (см. рис. 1 а), состоящее из кристаллов меди средним размером от 350–500 нм, которые объединены в более крупные образования микронных размеров (см. рис. 1 б). Такие образования окружены нанопластинами цинка, имеющими толщину 20–50 нм (см. рис. 1 б).

Проведение РСА анализа показало (см. рис. 1 в), что в покрытии около 17 масс. % цинка и 80 масс. % меди, остальное кислород. РФА анализ определил наличие трех фаз: медь, оксид меди (I) и цинк (см. рис. 2).

Удельная поверхность образца первого типа составила $50 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, тогда как удельная поверхность исходной микросетки, на которую осуществляли электроосаждение, всего $0,015 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$. Таким образом, мы получили увеличение удельной поверхности гетерогенного катализатора на несколько порядков.

Анализ микрофотографий образца второго типа показал, что внешний вид покрытия на микросетке изменился. Поверхность образца представлена в виде сферических образований микронных размеров агломератов из наноразмерных медных кристаллитов, покрытых электроосажденным цинком наноразмерной толщины (см. рис. 3 а, 3 б).

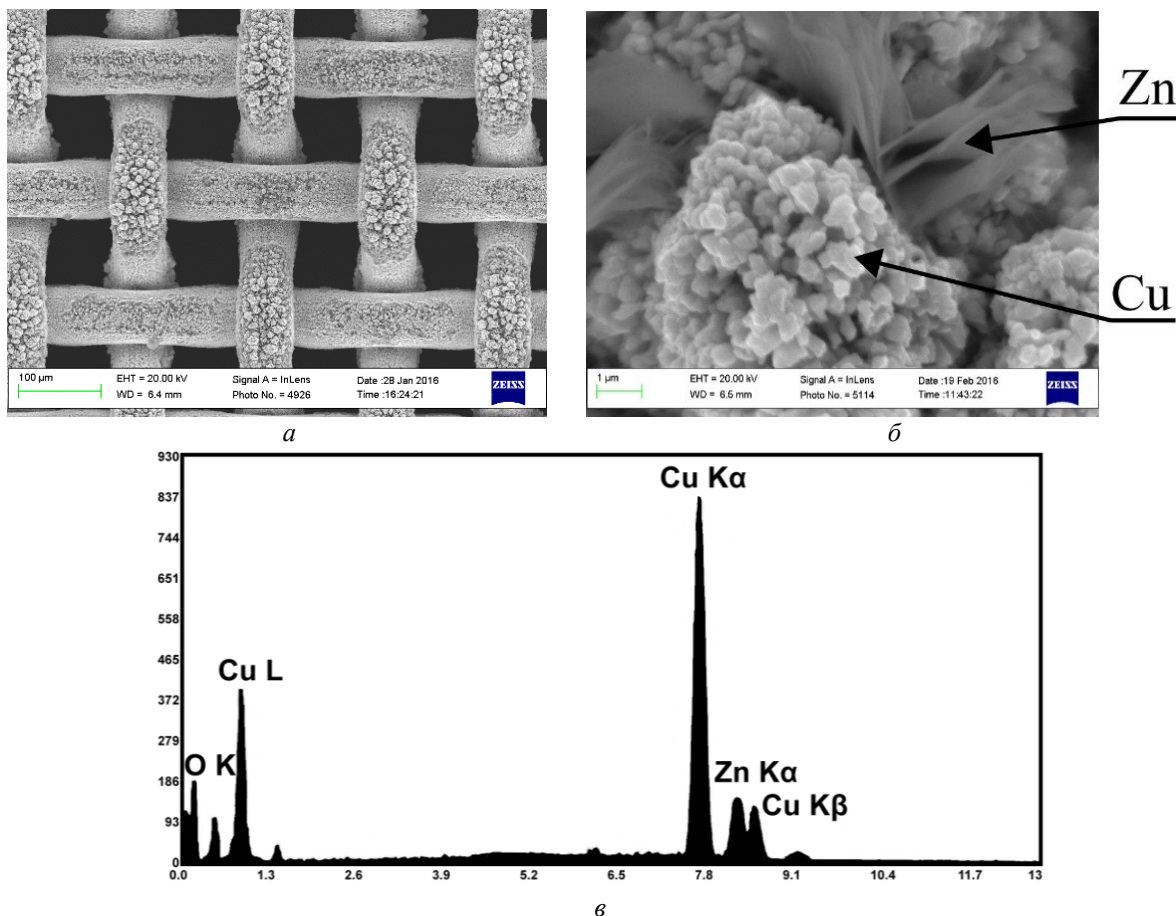


Рис. 1. СЭМ изображения (а, б) и РСА анализ (в) образца первого типа

РСА анализ покрытия второго образца (см. рис. 3 в) в массовых долях показал увеличение содержания цинка в покрытии почти в два раза (около 27 масс. % цинка, 60 масс. % меди, остальное кислород). При этом площадь удельной поверхности второго образца возросла примерно в 1,5 раза по сравнению с первым. РФА анализ показал наличие в составе покрытия таких же фаз, что и в первом образце.

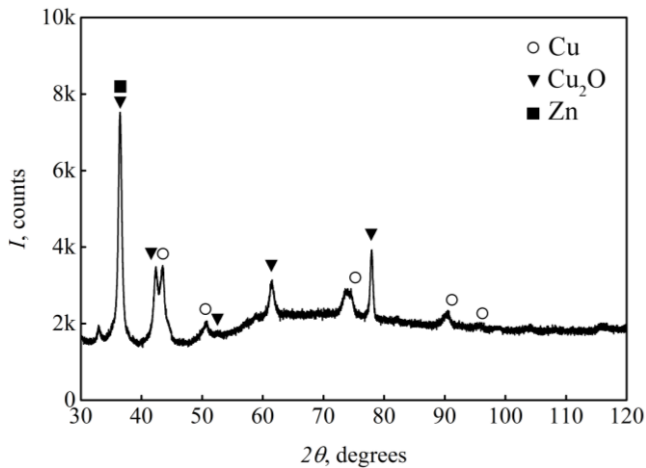
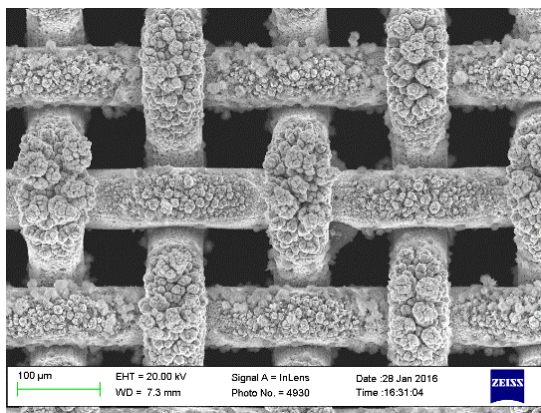


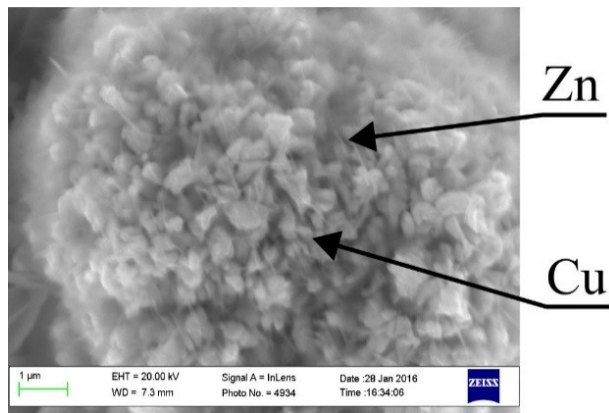
Рис. 2. Рентгенограмма образца первого типа

После проведенной аттестации образцов по фазовому и элементному составу и изучения особенностей морфологии поверхности полученные двухкомпонентные покрытия, нанесенные на сетчатый носитель, были исследованы на каталитическую активность при разложении этиленгликоля в воде. Испытания образцов проводились при одинаковых условиях в течение 5 часов.

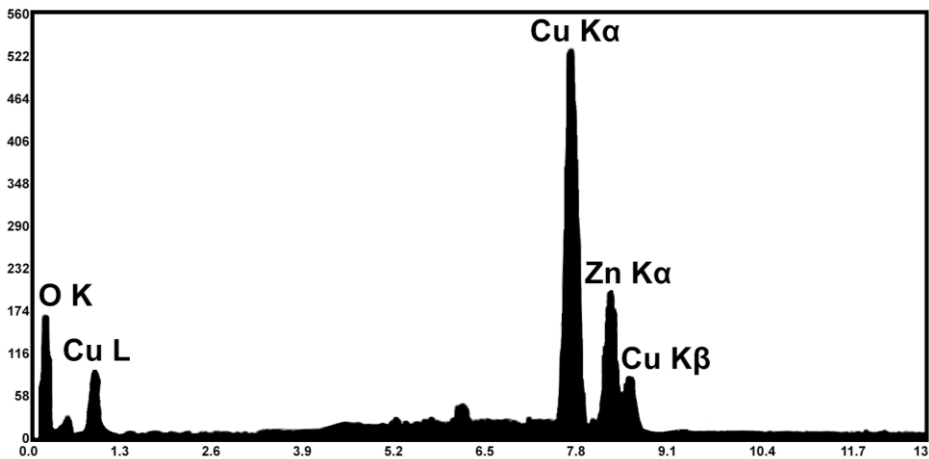
Из графиков (см. рис. 4) видно, что результат очистки воды в присутствии полученных покрытий существенно выше по сравнению с холостым экспериментом (носитель без катализатора) лишь в случае образца второго типа. Как говорилось ранее, для образца первого типа удельная поверхность носителя вместе с медьцинковым покрытием возросла на несколько порядков по сравнению с исходным носителем, а содержание цинка составляло 17 масс. %. Для образца второго типа удельная поверхность возросла примерно в 1,5 раза по сравнению с образцом первого типа и примерно в два раза увеличилось процентное содержание цинка в покрытии. Однако при холостом эксперименте (носитель без катализатора) степень очистки составила 59 %, в присутствии образца первого типа степень очистки возросла всего до 64 %, для образца второго типа достигла 78 %. Различия в активности покрытий по сравнению с холостым экспериментом, по нашему мнению, могут быть связаны с несколькими факторами: величиной удельной поверхности, различной морфологией покрытий и количеством образующихся гидроксильных радикалов. Если говорить о первых двух факторах,



а



б



в

Рис. 3. СЭМ изображения (а, б) и РСА анализ (в) образца второго типа

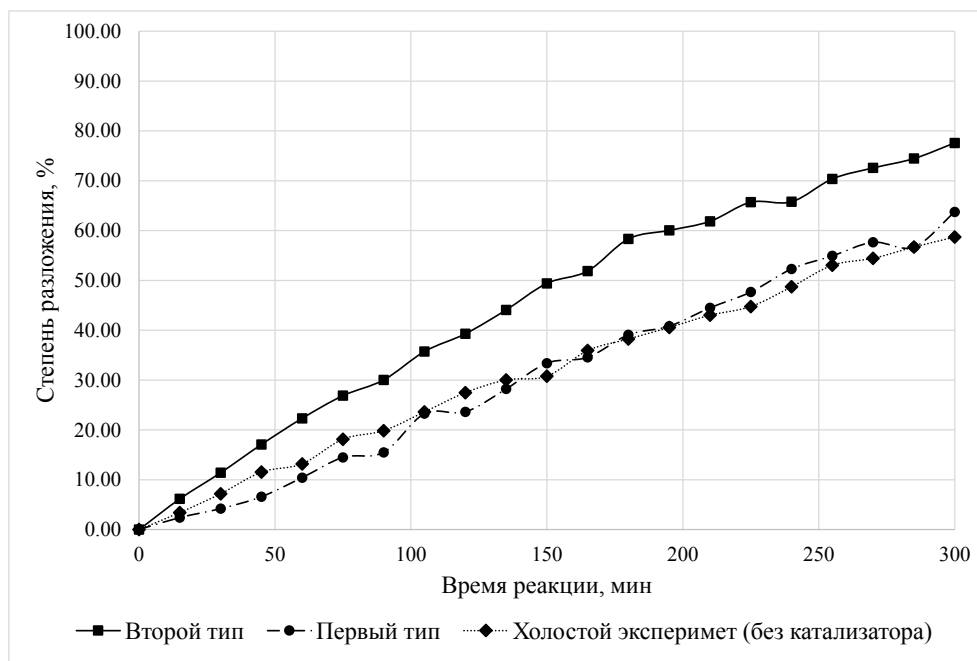


Рис. 4. Графики очистки воды от этиленгликоля в присутствии каталитически активного материала и без него

то увеличение удельной поверхности (в нашем случае) связано с особенностью морфологии поверхности. В образце первого типа – цинк в виде обособленных тонких пластинок, а в образце второго типа – однородная мелкодисперсная смесь частиц меди и цинка, что и привело к увеличению удельной поверхности. Что касается третьего фактора, то окисление этиленгликоля идет по двум направлениям. Для холостого эксперимента – окисление кислородными радикалами, образующимися из озона, а при введении катализатора помимо кислородных радикалов в системе появляются гидроксильные радикалы, обусловленные наличием цинка в покрытии. Для образца первого типа, по нашему мнению, образуется недостаточное количество гидроксильных радикалов, и их вклад относительно кислородных радикалов невелик, плюс малая удельная поверхность покрытия, поэтому не наблюдается значительное увеличение степени очистки. Для образца второго типа увеличение концентрации цинка в покрытии на 10 масс. % существенно меняет морфологию поверхности, приводит к увеличению удельной поверхности покрытия, а также к увеличению гидроксильных радикалов в процессе разложения этиленгликоля, поэтому степень разложения этиленгликоля образцом с более высоким содержанием цинка в покрытии привело к повышению эффективности очистки до 78 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Подобран состав электролита и режимы электроосаждения, которые позволили получить медь-цинковые покрытия с наноразмерной структурой и развитой поверхностью. Увеличение концентрации цинка в покрытии с 17 до 27 масс. % существенно меняет морфологию поверхности и увеличивает удельную поверхность с 50 до 80 м²·г⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в стационарном слое электролита медь-цинковые покрытия показали положительные результаты в экспериментах разложения этиленгликоля в воде. Однако такие несущественные различия в разложении этиленгликоля при холостом эксперименте и с использованием медь-цинкового покрытия с низкой концентрацией цинка требуют дальнейших детальных исследований.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации 16.2314.2017/4.6 «Разработка комбинированной технологии и создание образцов инновационного оборудования, предназначенных для глубокой очистки сточных вод промышленных предприятий от опасных токсических загрязнений».

Статья подготовлена по материалам докладов участников VIII Международной школы «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 3–12 сентября 2017 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou H., Smith D.W. Advanced technologies in water and wastewater treatment // Canadian Journal of Civil Engineering. 2001. Vol. 28. № 1. P. 49–66.
2. Викарчук А.А., Романов А.Е. Физические основы получения принципиально новых нанокатализаторов на основе меди // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11. № 1. С. 87–98.
3. Heponiemi A. Catalytic wet air oxidation of industrial wastewaters. Oulu: Juvenes print tampere, 2015. 76 p.
4. Hassani H., Borghei S.M., Samadyar H., Mirbagheri S.A., Javid A.H. Treatment of waste water containing ethylene glycol using ozonation: kinetic and performance

- study // *Bulletin of Environment, Pharmacology Life Science*. 2013. Vol. 2. № 9. P. 78–82.
5. Preliminary Data Summary. Airport Deicing Operations (Revised). Washington: US EPA, 2000. 447 p.
 6. VSEP Filtration for Glycol Recovery. A cost-effective and energy efficient processing solution // *New Logic Research*. URL: vsep.com/pdf/GlycolRecovery.pdf.
 7. Рекомендации по проектированию сооружений для очистки стока дождевых и талых вод с территории аэропортов. М.: ГПИ и НИИ ГА, 1992. 49 с.
 8. Munter R. Advanced oxidation processes – current status and prospect // *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*. 2001. Vol. 50. № 2. P. 59–80.
 9. Ganzenko O., Huguenot D., Hullebusch E.D. van, Esposito G., Oturan M.A. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches // *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. Vol. 21. № 14. P. 8493–8524.
 10. Фаттахова А.М., Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А. Совершенствование способов очистки трудноокисляемых сточных вод // *Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура*. 2013. № 4. С. 37–42.
 11. Фаттахова А.М., Абдрахманова Ю.Ф., Кирсанова А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А., Шарафутдинова Г.М. Катализаторы для процессов окисления в водной среде // *Башкирский химический журнал*. 2010. Т. 17. № 5. С. 16–20.
 12. Фаттахова А.М., Кирсанова А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А. Применение катализаторов в окислительных процессах очистки природных и сточных вод // *Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура*. 2011. № 2. С. 83–87.
 13. Фаттахова А.М. Усовершенствованный способ очистки сточных вод полигонов захоронения отходов // *Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура*. 2015. № 2. С. 60–66.
 14. Бокий В.А. Опыт промышленной эксплуатации нанесенных сетчатых катализаторов // *Катализ в промышленности*. 2012. № 3. С. 62–65.
 15. Roy S., Vashishtha M., Saroha A.K. Catalytic Wet Air Oxidation of Oxalic Acid using Platinum Catalysts in Bubble Column Reactor: A Review // *Journal of Engineering Science and Technology Review*. 2010. Vol. 3. № 1. P. 95–107.
 16. Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А. Каталитические процессы очистки трудноокисляемых сточных вод и их аппаратное оформление // *Башкирский химический журнал*. 2015. Т. 22. № 3. С. 31–40.
 17. Конькова Т.В., Алехина М.Б., Садыков Т.Ф., Никифорова М.А., Михайличенко А.И., Либерман Е.Ю. Гетерогенные катализаторы фентона для очистки сточных вод от органических красителей // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2012. Т. 55. № 11. С. 85–89.
 18. Денисова А.Г. Медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью, полученное методом электроосаждения металла // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2016. № 2. С. 29–34.
 19. Денисова А.Г., Викарчук А.А., Фирсов В.С., Грызунова Н.Н. Медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью, полученное из комплексного электролита // *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов*. Екатеринбург, 2016. С. 270–272.
 20. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Денисова А.Г., Шафеев М.Р. Особенности получения многокомпонентных покрытий с развитой поверхностью методами электроосаждения и термообработки // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2017. Т. 14. № 1. С. 9–15.

REFERENCES

1. Zhou H., Smith D.W. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2001, vol. 28, no. 1, pp. 49–66.
2. Vikarchuk A.A., Romanov A.E. Principal physics of getting fundamentally new cuprum-based catalysts. *Fundamentalnye problemy sovremennogo materialovedeniya*, 2014, vol. 11, no. 1, pp. 87–98.
3. Heponiemi A. *Catalytic wet air oxidation of industrial wastewaters*. Oulu, Juvenes print tampere, 2015. 76 p.
4. Hassani H., Borghei S.M., Samadyar H., Mirbagheri S.A., Javid A.H. Treatment of waste water containing ethylene glycol using ozonation: kinetic and performance study. *Bulletin of Environment, Pharmacology Life Science*, 2013, vol. 2, no. 9, pp. 78–82.
5. Preliminary Data Summary. Airport Deicing Operations (Revised). Washington, US EPA, 2000. 447 p.
6. VSEP Filtration for Glycol Recovery. A cost-effective and energy efficient processing solution. *New Logic Research*. URL: vsep.com/pdf/GlycolRecovery.pdf.
7. Rekomendatsii po proektirovaniyu sooruzheniy dlya ochistki stoka dozhdevykh i talykh vod s territorii aeroportov [Recommendations for the design of facilities for cleaning the drain of rain and meltwater from the airports]. Moscow, GPI i NII GA Publ., 1992. 49 p.
8. Munter R. Advanced oxidation processes – current status and prospect. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*, 2001, vol. 50, no. 2, pp. 59–80.
9. Ganzenko O., Huguenot D., Hullebusch E.D. van, Esposito G., Oturan M.A. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, vol. 21, no. 14, pp. 8493–8524.
10. Fattakhova A.M., Balandina A.G., Khangildin R.I., Martyasheva V.A. Ways of improving the treatment of difficult oxidized waste water. *Vestnik SGASU. Gradostroitelstvo i arkhitektura*, 2013, no. 4, pp. 37–42.
11. Fattakhova A.M., Abdrakhmanova Yu.F., Kirsanova A.G., Khangildin R.I., Martyasheva V.A., Sharafutdinova G.M. Catalysts for oxidation processes in the water environment. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal*, 2010, vol. 17, no. 5, pp. 16–20.
12. Fattakhova A.M., Kirsanova A.G., Khangildin R.I., Martyasheva V.A. The usage of catalysers in the oxidation process on natural and waste water purification. *Vestnik SGASU. Gradostroitelstvo i arkhitektura*, 2011, no. 2, pp. 83–87.

13. Fattakhova A.M. Improved method of landfills wastewater treatment. *Vestnik SGASU. Gradostroitel'stvo i arkhitektura*, 2015, no. 2, pp. 60–66.
14. Bokii V.A. Experience from the industrial operation of gauze supported catalysts. *Catalysis in industry*, 2012, vol. 4, no. 3, pp. 191–194.
15. Roy S., Vashishtha M., Saroha A.K. Catalytic Wet Air Oxidation of Oxalic Acid using Platinum Catalysts in Bubble Column Reactor: A Review. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 2010, vol. 3, no. 1, pp. 95–107.
16. Balandina A.G., Khangildin R.I., Martyasheva V.A. Catalytic processes of cleaning of difficult oxidative wastewater and hardware design. *Bashkirskiy khimicheskij zhurnal*, 2015, vol. 22, no. 3, pp. 31–40.
17. Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Sadykov T.F., Nikiforova M.A., Mikhaylichenko A.I., Lieberman E.Yu. Heterogeneous fenton catalysts for waste water purification from organic dyes. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskay tehnologiya*, 2012, vol. 55, no. 11, pp. 85–89.
18. Denisova A.G. Cuprum-zinc coating with high specific surface produced by metal electrodeposition method. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2016, no. 2, pp. 29–34.
19. Denisova A.G., Vikarchuk A.A., Firsov V.S., Gryzonova N.N. Copper-zinc coating with a high specific surface obtained from a complex electrolyte. *XX Mendeleevskiy syezd po obshchey i prikladnoy khimii. Tezisy dokladov*. Ekaterinburg, 2016, p. 270–272.
20. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Denisova A.G., Shafeev M.R. Features of fabrication multicomponent coatings with developed surface by electrodeposition and heat treatment. *Basic problems of material science*, 2017, vol. 14, no. 1, pp. 9–15.

TWO-COMPONENT COATINGS WITH A DEVELOPED SURFACE AND NANOSCALE STRUCTURE

© 2018

A.G. Denisova, postgraduate student of Chair “Nanotechnologies, material science and mechanics”

A.A. Vikarchuk, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Head of the Research and Development Department-3 “Nanocatalysts and functional materials”

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: electrodeposition; two-component coating; developed surface; nanoscale structure; catalyst; organic substances; ethylene glycol; wastewater.

Abstract: In recent times, more attention is paid to the scientific development of catalysts intended for the solution of the environmental problems. First of all, it is associated with the fact that, every year, the essential increase of the environmental pollution is observed. The Huge ecological loss is caused by the wastewater dumped to reservoirs. One of the dangerous toxic pollutants of wastewater is the ethylene glycol, which is a part of the deicers applied at the airports. The destructive technologies that include catalytic oxidation are considered the advanced methods of wastewater treatment from organic pollutants. The heterogeneous catalytic oxidation of organic pollutions of water requires the creation of the effective catalysts consisting of several components.

In this paper, the authors proposed a technique for producing copper-zinc coatings with a nanoscale structure and a different percentage content of their components. Using the electrodeposition method, the copper-zinc coatings of two types were produced. The scanning electronic microscopy, the X-ray spectral and X-ray phase analysis and the method of low-temperature gas adsorption were used to study morphology, phase and element structure and the specific surface of copper-zinc coatings. It is shown that such coatings consist of copper crystals and zinc plates of nanoscale thickness and have high specific surface area. It is noted that the increase of zinc concentration in the coating causes the morphology change and expands the specific surface area. The paper presents the results of preliminary studies of the catalytic activity of the developed material when decomposing ethylene glycol in the presence of ozone/oxygen mixture, which even at this stage showed the level of purification of wastewater from ethylene glycol from 64 to 78 %.