

Se–WO₃ dangų ant AISI304 markės plieno sintezė ir fotoelektrokatalizinis aktyvumas

S. Ostachavičiūtė, A. Šulčiūtė, E. Valatka

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas evalatka@ktu.lt

Gauta 2010 m. rugpjūčio 27 d.; priimta spaudai 2010 m. spalio 5 d.

Taikant potenciostatinį metodą pagamintos seleno turinčios volframo trioksido (Se–WO₃) dangos ant AISI304 markės nerūdijančio plieno. Tolygiausias ir stabiliausias dangos gautos, kuomet sintezė vykdyta -0,35 V potencialo sąlygomis 20 min esant 291 K temperatūrai. Nustatyta, kad gautosios dangos yra aktyvios veikiant UV spinduliotei ir gali būti taikomos alifatiniams alkoholiams fotoelektrokataliziškai oksiduoti vandeninėje terpėje.

Įvadas

Volframo trioksidas (WO₃) yra plačiai naudojamas dažų, katalizatorių, elektronikos ir statybos pramonėje [1]. Pastaraisiais metais intensyviai tiriamos WO₃ fotoelektrocheminės savybės [2–11]. Šie tyrimai siejasi su galimybe WO₃ taikyti įvairiuose fotokataliziniuose procesuose, nes iki šiol plačiausiai ištirtam titano dioksidui (TiO₂) būdingas fotoaktyvumas tik ultravioletinio (UV) spektro ribose, o susidariusios skylutės ir elektronai yra linkę greitai rekombinuoti. Volframo trioksidas yra *n*-tipo puslaidininkis, kurio draustinės juostos plotis lygus 2,6–2,8 eV, o tai reiškia, kad WO₃ absorbuoja dalį regimosios šviesos. Be to, WO₃ yra svarbi elektrochrominė medžiaga, kurios dangas ant įvairių paviršių galima suformuoti elektrocheminiu, zolių–gelių, cheminiu, fizinio nusodinimo iš garų fazės ir kitais metodais [12].

Iš literatūroje pateiktų duomenų matyti, kad WO₃ gali būti pritaikytas organiniams teršalams fotochemiškai nukenksminti vandeninėje terpėje. Pavyzdžiui, Hepel su bendraautorais ištyrė įvairių azodažiklių fotoelektrocheminę oksidaciją naudojant WO₃ / Pt elektrodą [2–4]. Iš gautų rezultatų matyti, kad WO₃ yra aktyvesnis katalizatorius už TiO₂. Darbo [5] autoriai nustatė, kad WO₃ / Ti elektrodas gali būti naudojamas praktikoje fenoliui elektrochemiškai oksiduoti vandenyje. Elektrocheminiu metodu susintetintai nanostruktūrinio WO₃ dangai būdingas didelis stabilumas, o elektrocheminis aktyvumas yra beveik toks pat kaip ir pramonėje jau naudojamo PbO₂ / Ti elektrodo.

Georgieva su bendraautorais [6–8] išsamiai tyrė TiO₂ / WO₃ elektrochemiškai nusodintų dangų ant nerūdijančio plieno fotoelektrocheminį aktyvumą. Buvo nustatyta, kad WO₃ padidina TiO₂ aktyvumą veikiant UV ir regimajai spinduliotei, o dvisluoksniai TiO₂ / WO₃ elektrodai yra aktyvesni nei atskirai naudojant TiO₂ ar WO₃. Darbuose [9–11] parodyta, kad dėl UV šviesos poveikio WO₃ katalizuoja deguonies ir vandenilio išsiskyrimą iš vandeninių tirpalų. Nustatyta, kad WO₃ paviršiuje efektyviausiai vyksta deguonies skyrimosi reakcija, kadangi šviesoje susidariusioms skylutėms yra būdinga labai didelė oksidacinė geba. Naudojant Cu, Pd, Rh, Pt metalais

modifikuotą volframo trioksidą ir į reakcijos mišinį pridėdant įvairių organinių junginių (pavyzdžiui, oksalo rūgšties, metilviologeno) arba Ce⁴⁺, Fe³⁺ jonų, pasiektas gana didelis vandens skaidymo į elementus našumas. Iš literatūroje pateiktų duomenų matyti, kad didžiausias aktyvumas fotokataliziniuose procesuose būdingas nanostruktūriniam WO₃. Jo fotokataliziniui aktyvumui didinti gali būti taikomi įvairūs metodai [13]: legiravimas kintamojo valentingumo metalų jonais, paviršiaus modifikavimas metalais, kompozitinių katalizatorių sintezė, fotoelektrocheminė aktyvacija.

Siekiant praktikoje įdiegti fotoelektrocheminius vandens skaidymo arba organinių junginių oksidavimo metodus reikia suformuoti WO₃ dangas ant tinkamo nešiklio. Šiam tikslui vienas tinkamiausių yra elektrocheminio nusodinimo metodas, kuris jau seniai taikomas pramonėje įvairiems paviršiams metalizuoti, apsaugai nuo korozijos, įvairių katalizatorių sintezei. Svarbiausi elektrocheminio nusodinimo metodo privalumai – naudojama palyginti nebrangi aparatūra, gaunamų dangų storį ir struktūrą galima reguliuoti tinkamai parinkus potencialą ar srovės tankį, elektrolito sudėtį bei pH, procesas efektyviai vyksta atmosferos slėgio ir žemų temperatūrų (< 100 °C) sąlygomis [14, 15]. Tačiau tokiam metodui būdingi ir kai kurie trūkumai: oksidinės dangos dažniausiai yra amorfinės, todėl reikia papildomai jas iškaitinti; gautosioms dangoms būdinga nevienalytė struktūra; dengiamas paviršius turi būti laidus elektrai.

Šio darbo tikslas – elektrocheminio nusodinimo metodu pagaminti seleno turinčias WO₃ dangas ant nerūdijančio plieno ir ištirti jų fotoelektrokatalizinį aktyvumą alifatinių alkoholių atžvilgiu.

Naudotos medžiagos ir tyrimo metodika

Seleno turinčios volframo trioksido (toliau žymima Se–WO₃) dangos buvo elektrochemiškai nusodintos ant 0,5 mm storio AISI304 markės nerūdijančio plieno plokštelių. Remiantis gamintojo pateiktais duomenimis, plieno sudėtis yra (masės %): C – 0,08; Cr – 18–20; Ni – 8–10,5; Mn – 2,0; Si – 1,0; P – 0,045; S – 0,03; likęs kiekis – Fe.

Visi sintezei reikalingi tirpalai buvo paruošti iš analitiškai grynų reagentų ir distiliuoto vandens. Elektrolito gamyba vykdta tokia seka: į natrio volframo ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,7 %, Reachim, Rusija) tirpalą pridėta vandenilio peroksido (H_2O_2 , 30 %, Lach-Ner, Čekija). Tirpale susidaro volframo(VI)–perokso kompleksas, į kurį pilami reikalingi kiekiai selenito (H_2SeO_3 , >99,8 %, Reachim, Rusija) ir azoto (HNO_3 , 65 %, Penta, Čekija) rūgščių. Sintezė ir elektrocheminiai matavimai atlikti esant 291 K naudojant tik šviežiai paruoštus tirpalus. Se– WO_3 dangos pagamintos elektrocheminio nusodinimo metodu pastovaus potencialo sąlygomis. Sintzei naudota standartinė termostatuojama trijų elektrodų celė (ISE-2, Rusija). Anodas (platinos viela) buvo atskirtas nuo katodo (plieno plokštelė) membranine pertvara. Lyginamasis elektrodas – $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}_{(\text{sotus})}$. Ieškant tinkamiausių dangų nusodinimo ant plieno sąlygų tirtas potencialų intervalas nuo -0,2 iki -0,5 V. Nustatyta, kad patvariausias ir tolygiausiai plieno paviršių padengiantis Se– WO_3 sluoksnis gaunamas palaikant pastovų -0,35 V nusodinimo potencialą ir elektrolizę vykdant 20 min. Šiomis sąlygomis nusodinama $1,3 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^2$ Se– WO_3 . Gautosios dangos buvo termiškai apdorotos 1 h oro aplinkoje esant 673 K (1 h) temperatūrai, atsižvelgiant į ankstesnių tyrimų rezultatus [16–19]. Atominės absorbcinės spektrinės (AAS) analizės metodu nustatyta, kad pagamintose dangose yra 0,04 % seleno. Matavimams naudotas *Perkin Elmer AAnalyst 400* spektrometras. Seleno kiekio dangose įtaka jų fotokatalizinėms savybėms šiame darbe nebuvo tirta.

Gryno seleno dangos taip pat buvo elektrochemiškai nusodintos -0,35 V ir 291–353 K sąlygomis naudojant 0,01 mol/l H_2SeO_3 + 0,3 mol/l HNO_3 elektrolitą. Gryno WO_3 dangos nusodintos esant -0,35 V ir 291 K naudojant 0,1 mol/l Na_2WO_4 + 0,1 mol/l H_2O_2 + 0,3 mol/l HNO_3 elektrolitą.

Se– WO_3 dangų fotoaktyvumas buvo tiriamas naudojant fotoelektrocheminę celę, pagamintą iš kvarco [17]. Elektrocheminiai matavimai atlikti *Autolab PGSTAT12* (Ecochemie, Nyderlandai) aparatu. Eksperimentiniams duomenims gauti ir apdoroti naudota GPES® 4.9 kompiuterinė programa. Elektrolito (0,1 mol/l K_2SO_4 , >99 %, Reachim, Rusija) kiekis anodinėje ir katodinėje fotoelektrocheminės celės dalyse buvo vienodas (po 100 ml). Anodinėje dalyje panardinti Se– WO_3 darbinis bei lyginamasis $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}_{(\text{sotus})}$ elektrodai. Katodinėje srityje (taip pat 100 ml elektrolito) patalpintas platinos elektrodas (paviršiaus plotas apie 15 cm^2). Viena darbinio elektrodo pusė buvo padengta epoksidine derva siekiant eliminuoti jos įtaką matavimų rezultatams.

UV spinduliuotės šaltiniu buvo naudojama *General Electric F8W/BLB* lempa ($\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$), sumontuota 2 cm atstumu nuo Se– WO_3 elektrodo. Vidutinis spinduliuotės stipris buvo $1,8 \text{ mW/cm}^2$ [17].

Gautų dangų fotoelektrocheminis efektyvumas (angl. *incident photon-to-current efficiency*, IPCE) įvertintas pagal formulę [20]:

$$\text{IPCE} (\%) = 100 \frac{1240 j_{\text{fot}}}{\lambda P}; \quad (1)$$

čia j_{fot} – fotosrovės tankis (mA/cm^2), λ – krintančios spinduliuotės bangos ilgis (nm), P – krintančios spinduliuotės stipris (mW/cm^2).

Paruoštų dangų fotoelektrokatalizinis aktyvumas buvo įvertintas oksiduojant alifatinius alkoholius (metanolį, etanolį, 2-propanolį ir 1-butanolį). Fotovoltamperometrijai ir fotoelektrolizei naudota ta pati įranga ir sąlygos (tirpalo tūris, elektrodai, UV spinduliuotės šaltinis), tik fotoelektrolizės eksperimentų metu tirpalas buvo maišomas.

Bandinių rentgenogramos gautos DRON-6 (Bourestnik Inc., Rusija) aparatu naudojant CuK_α spinduliuotę. Kristalitų dydis apskaičiuotas pagal Šererio formulę [21]:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \Theta}; \quad (2)$$

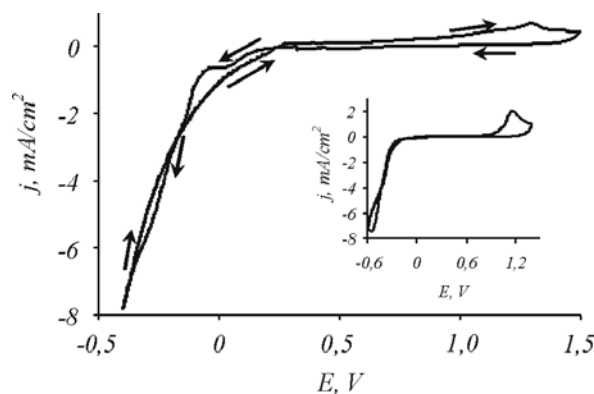
čia λ – CuK_α spinduliuotės bangos ilgis ($1,54056 \cdot 10^{-10} \text{ m}$), θ – difrakcijos kampas, B_{hkl} – būdingosios smailės plotis radianais esant pusei smailės aukščio ($2\theta = 24,3^\circ$), k – konstanta (0,94).

Metanolio mineralizacijos laipsniui įvertinti taikytas cheminio deguonies suvartojimo metodas, pagrįstas organinių junginių visiška oksidacija kalio bichromatu rūgščioje terpėje [22].

Tirpalų pH matuotas pH-metru 673 M.

Rezultatai ir jų aptarimas

Pradinis šio darbo etapas buvo naudoto elektrolito redukcijos ant nerūdijančio plieno tyrimai ciklinės voltamperometrijos metodu, siekiant nustatyti bendruosius proceso kinetinius dėsningumus (1 pav.).

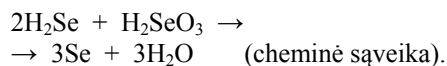
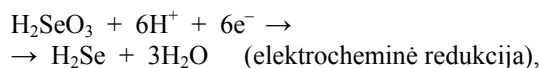


1 pav. AISI304 markės plieno ciklinė voltamperograma 0,1 mol/l Na_2WO_4 + 0,1 mol/l H_2O_2 + 0,01 mol/l H_2SeO_3 + 0,3 mol/l HNO_3 elektrolite. Potencialo skleidimo greitis $v = 50 \text{ mV/s}$. Intarpas: ciklinė voltamperograma 0,01 mol/l H_2SeO_3 + 0,3 mol/l HNO_3 elektrolite

Skleidžiant elektrodo potencialą nuo pradinio (0,38 V) neigiamų potencialų link stebimas srovės padidėjimas neigiamesnių kaip 0 V potencialų srityje. Tai galima sieti su keliais procesais: volframo(VI)–perokso kompleksų, laisvo vandenilio peroksido ir selenito rūgšties redukcija

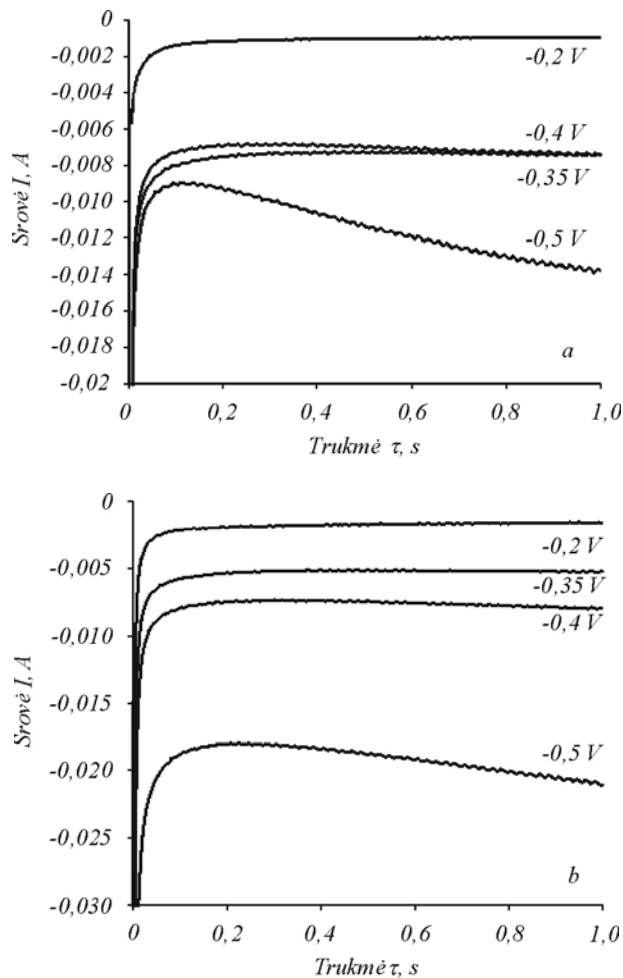
bei vandenilio išsiskyrimu. Šie rezultatai gerai dera su gautaisiais [23] darbe. Gautoji histerezės kilpa gali būti siejama su netirpių junginių susidarymu elektrodo paviršiuje.

Skleidžiant potencialą nuo -0,45 V teigiamų potencialų kryptimi, stebimas srovės padidėjimas teigiamesnių kaip 0,7 V potencialų srityje. Tai gali būti siejama su elektrodo paviršiuje susidariusių volframo ir seleno junginių daline oksidacija bei paties nerūdijančio plieno tirpimu, į elektrolitą atsipalaiduojant Cr(VI) ir Fe(III) jonams [24]. 1 paveikslo intarpe parodyta AISI304 markės plieno ciklinė voltamperograma 0,01 mol/l H_2SeO_3 mol/l + 0,3 mol/l HNO_3 elektrolite. Stebimi srovės padidėjimai katodinėje ir anodinėje dalyse gali būti siejami atitinkamai su selenito rūgšties redukcija ir plieno paviršiuje susidariusio amorfinio seleno oksidacija. Manoma [25], kad seleno sluoksnis susidaro pagal tokį mechanizmą:



Naudojamo elektrolito elektrocheminės redukcijos mechanizmas yra labai sudėtingas, nes tirpale gali susidaryti įvairūs jonai, skirtingai sąveikaujantys su nerūdijančio plieno paviršiumi. Yra žinoma [26], kad silpnai šarminiuose ar rūgščiuose tirpaluose (pH 5–9), į tirpalą su WO_4^{2-} jonais pridėdant H_2O_2 perteklių, susidaro geltoni tetraperoksovolframato $[\text{W}(\text{O}_2)_4]^{2-}$ jonai. Jei pH < 5, šie jonai jungiasi į dimerus $[\text{W}_2\text{O}_{11}]^{2-}$ arba $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. $[\text{W}_2\text{O}_{11}]^{2-}$ jonai rūgščioje terpėje gali virsti $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$ kompleksais, kurie, darbo [23] autoriaus teigimu, nedalyvauja WO_3 elektrocheminio susidarymo procesuose. Spėjama, kad praskiestuose rūgščiuose tirpaluose (0,1–1,0 mol/l H^+) formuojasi $[\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ jonai. Esant selenito rūgšties gali susidaryti seleno–volframo heteropolirūgštis. Be to, selenito rūgštis vandenilio peroksidu gali būti oksiduojama iki seleno rūgšties [27].

WO_3 ir Se– WO_3 dangų formavimosi mechanizmui įvertinti buvo taikomas chronoamperometrinis analizės metodas. Keičiant elektrocheminio nusodinimo potencialą nuo -0,2 iki -0,5 V gautos chronoamperogramos (2 pav.), kuriose stebimas labai staigus katodinės srovės padidėjimas per labai trumpą laiką. Po kurio laiko srovė pasiekia ribinę vertę, kuri rodo, kad elektrocheminė redukcija yra limituojama redukuojamos medžiagos difuzijos. Šias eksperimentines kreives lyginant su teorinėmis, gautomis naudojant atitinkamus modelius, galima gauti svarbios informacijos apie dangų užuomazgų susidarymo mechanizmą ir tipą. Plačiausiai naudojamas teorinis modelis, taikomas metalų užuomazgų elektrocheminio susidarymo mechanizmui nustatyti ir augimo parametrams apskaičiuoti, yra Sharifker ir Hills modelis [28]. Remiantis šiuo modeliu yra nagrinėjami du ribiniai užuomazgų susidarymo atvejai: momentinis (angl. *instantaneous*) ir tolydusis (angl. *progressive*).



2 pav. AISI304 markės plieno elektrodo chronoamperogramos esant skirtingiems elektrolizės potencialams ir tirpalams: a – 0,1 mol/l Na_2WO_4 + 0,1 mol/l H_2O_2 + 0,3 mol/l HNO_3 ; b – 0,1 mol/l Na_2WO_4 + 0,1 mol/l H_2O_2 + 0,3 mol/l HNO_3 + 0,01 mol/l H_2SeO_3

Minėtiems mechanizms aprašyti taikomos šios matematinės lygtys [28]:

Momentiniams :

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,9542}{\tau/\tau_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{\tau}{\tau_m} \right) \right] \right\}^2 ;$$

Progresiniams:

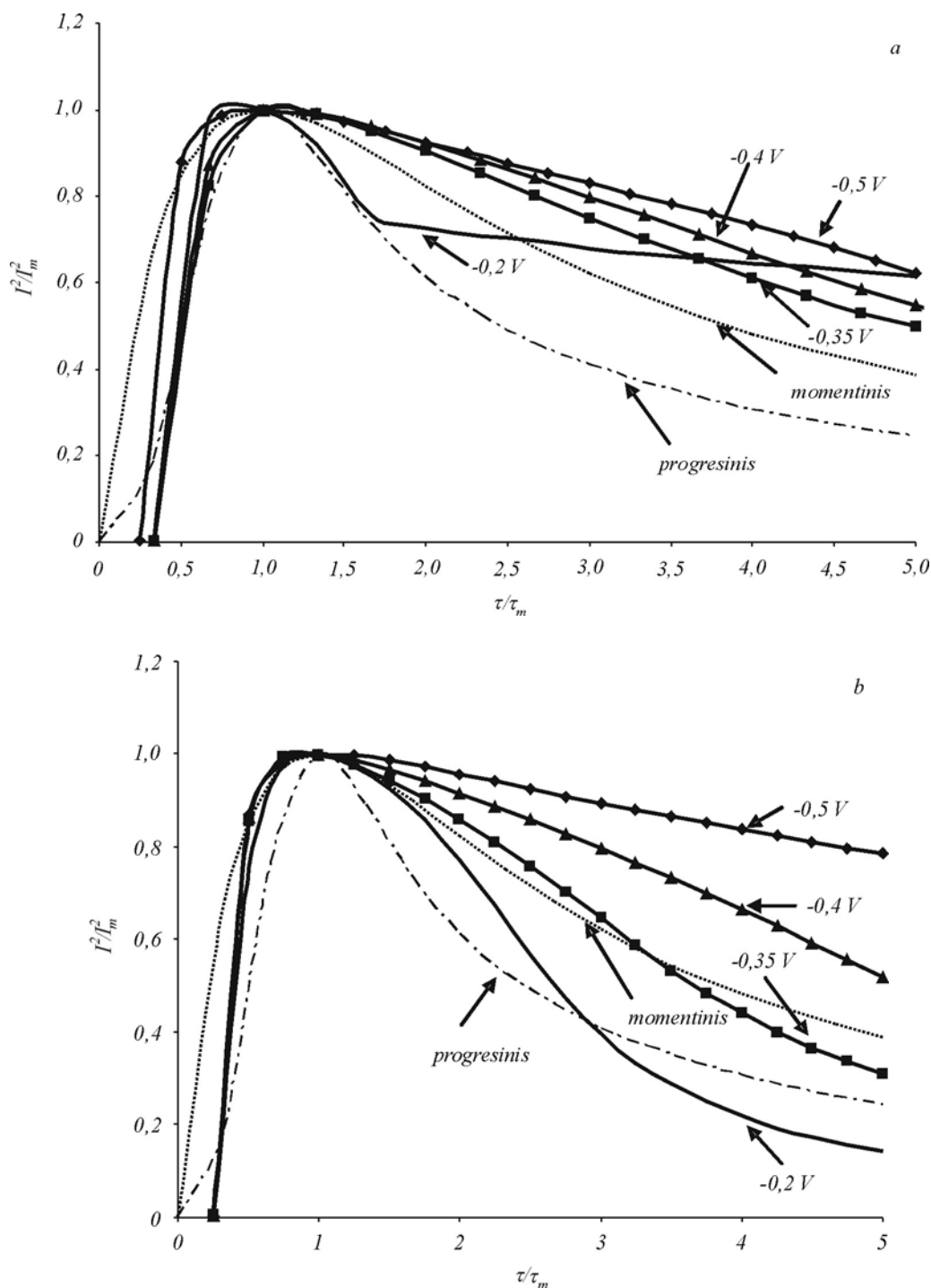
$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,2254}{\tau/\tau_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{\tau}{\tau_m} \right)^2 \right] \right\}^2 ;$$

čia i – srovė; i_m – didžiausia srovės vertė; τ – trukmė; τ_m – laiko momentas, atitinkantis didžiausią srovę.

Siekiant nustatyti užuomazgų augimo mechanizmą sudaromos grafinės priklausomybės $\left(\frac{i}{i_m} \right)^2 = f \left(\frac{t}{\tau_m} \right)$ eksperimentiniams ir teoriniams duomenims. Remiantis

skaičiavimų rezultatais (3 pav.) galima teigti, kad WO_3 ir Se-WO_3 kristalinių užuomazgų mechanizmas tirtų potencialų sąlygomis yra artimas momentiniam, tačiau stebimi nukrypimai nuo šio teorinio modelio. Šio neatitikimo prie-

žastis – Šarifker ir Hills modelis geriausiai tinka metalams nusodinti, tuo tarpu šiame darbe pagamintos dangos susidaro dėl sudėtingų elektrocheminių ir cheminių procesų, galinčių vykti elektrolituose.

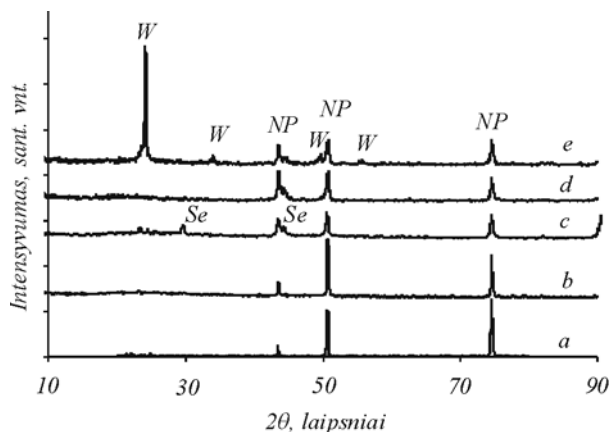


3 pav. Santykinės srovės priklausomumas nuo santykinės trukmės Sharifker ir Hills koordinatėse: *a* – 0,1 mol/l Na_2WO_4 + 0,1 mol/l H_2O_2 + 0,3 mol/l HNO_3 ; *b* – 0,1 mol/l Na_2WO_4 + 0,1 mol/l H_2O_2 + 0,3 mol/l HNO_3 + 0,01 mol/l H_2SeO_3 . Skaičiavimams naudoti 2 paveiksle pateikti eksperimentiniai duomenys

Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai patvirtino (4 pav., d), kad šviežiai nusodintos Se-WO_3 dangos yra amorfinės, kadangi rentgenogramose aptinkamos tik nerūdijančiam plienui būdingos difrakcijos smai-

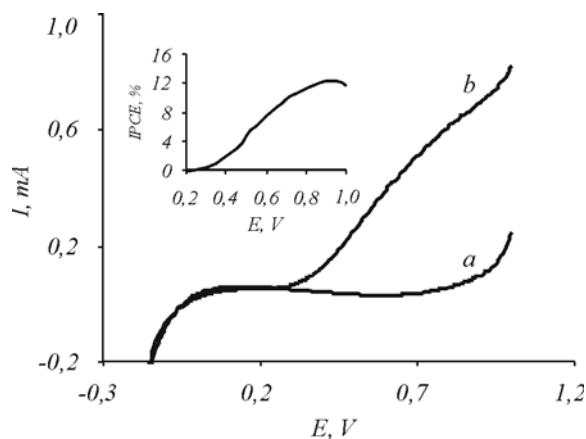
lės. Iškaitinus pagamintas dangas 673 K temperatūroje, rentgenogramose atsiranda difrakcinės smailės, priklausančios kristalinės būsenos monoklininiam WO_3 (4 pav., e). Pagal Šererio lygtį (2 lygtis) apskaičiuotas vidutinis

WO₃ kristalitų dydis yra 62,6 nm. Dėl nedidelio kiekio rentgenogramoje nėra selenui būdingų difrakcijos smailių. Darbe [19] rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos metodu nustatyta, kad selenas tokiose dangose nusėda selenido formos. Palyginimui pateiktos skirtingose temperatūrose nusodintų seleno dangų rentgenogramos (4 pav., b ir c). Nustatyta, kad 291 K sąlygomis plieno paviršiuje susidaro amorfinio seleno danga. Elektrolizę vykdančią 343 K temperatūroje susidaro kristalinis selenas.



4 pav. AISI304 markės plieno (a), 291 K nusodinto seleno (b), 343 K nusodinto seleno (c), šviežiai pagamintos Se-WO₃ (d) ir 673 K iškaitintos Se-WO₃ (e) dangų rentgenogramos. Žymėjimai: W – volframo trioksidas, NP – nerūdijantis plienas, Se – selenas

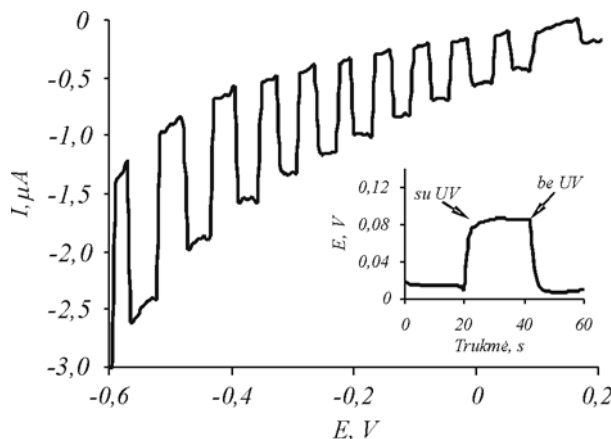
5 paveiksle parodytos voltamperogramos, gautos Se-WO₃ elektrodą poliarizuojant 0,1 mol/l K₂SO₄ tirpale tamsoje ir veikiant UV spinduliuotei. Bandymų metu potencialas buvo keičiamas nuo -0,2 iki +1,0 V esant 10 mV/s skleidimo greičiui. Iš pateiktųjų duomenų matyti, kad veikiant UV spinduliuotei gaunamas ženklus srovės padidėjimas anodinėje srityje. Gautos kreivės yra būdingos n-tipo puslaidininkinėms medžiagoms [29]. Registruojama anodinė fotosrovė gali būti siejama su laisvųjų



5 pav. 673 K temperatūroje iškaitinto Se-WO₃ elektrodo būdingosios voltamperogramos tamsoje (a) ir UV spinduliuotės poveikyje (b). Potencialo skleidimo greitis $v = 10$ mV/s. Intarpas: fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) priklausomumas nuo potencialo

hidroksilo radikalų (OH[•]) ir kitų oksidacijos produktų (pvz., H₂O₂) susidarymu ant Se-WO₃ elektrodo paviršiaus [13]. Remiantis eksperimentiškai išmatuotų fotosrovių vertėmis, pagal (1) formulę buvo apskaičiuotas Se-WO₃ elektrodo fotoelektrocheminis efektyvumas (IPCE). Skaičiavimų rezultatai parodyti 5 paveikslo intarpe. Šios IPCE vertės yra didesnės už gautąsias, tomis pačiomis sąlygomis tiriant gryno WO₃ [16] ar TiO₂ [17] elektrodus.

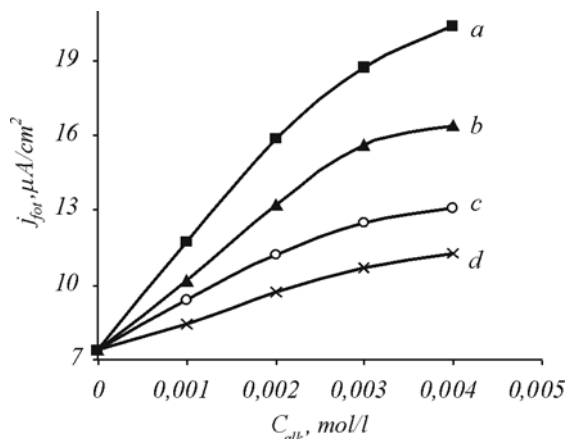
Iš 5 paveiksle parodytų duomenų matyti, kad Se-WO₃ elektrodai teigiamesni kaip +0,8 V potencialų srityje fotosrovės tankis pasiekia ribinę vertę. Ši ribinė fotosrovė apibūdina bendrą dangų fotoelektrokatalizinį aktyvumą, kuriam įtakos turi įvairūs veiksniai: katalizatoriaus struktūra, sudėtis, dalelių dydis ir forma, elektrinis laidumas ir kt. Elektronų pernaša fotoelektrocheminės oksidacijos procesuose susideda iš dviejų pagrindinių stadijų [13, 29]. Pirmoji – elektronų judėjimas puslaidininkio sluoksnyje link elektrai laidaus pagrindo (mūsų atveju – nerūdijančio plieno). Antroji – elektronų pernaša fazių sąlyčio paviršiuje, t. y. skylių reakcijos su paviršiuje absorbuotomis molekulėmis. Svarbiausia pridėto išorinio elektrinio lauko funkcija yra palengvinti fotogeneruotų elektronų pernašą dangose, kad jie greičiau pasiektų plieno plokštelę ir išorinę elektros grandinę. Kai tik elektronų pernašos greitis sluoksnyje tampa artimas fotogeneruotų skylių reakcijų katalizatoriaus dalelės paviršiuje greičiui, tuomet fotosrovės pasiekia ribinę vertę. Tokiomis sąlygomis viso fotoelektrocheminio proceso limituojančia stadija tampa skylių reakcijos su absorbuotais junginiais (pavyzdžiui, vandens molekulėmis, organiniais junginiais) dalelės paviršiuje. Neigiamesnių potencialų srityje elektronų judėjimas fotokatalizatoriaus sluoksnyje limituoja viso katalizinio proceso greitį, todėl fotosrovės didėja didėjant potencialui.



6 pav. UV spinduliuotės įtaka 343 K temperatūroje pagamintos seleno dangos ant plieno voltamperogramos pobūdžiui. Potencialo skleidimo greitis $v = 10$ mV/s. Intarpas: stacionariojo potencialo 0,1 Na₂SO₄ tirpale priklausomumas nuo apšvietimo UV spinduliuote

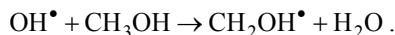
Palyginimui 6 paveiksle parodytos būdingos voltamperogramos, gautos seleno elektrodą poliarizuojant 0,1 mol/l K₂SO₄ tirpale tamsoje ir veikiant UV spinduliuotei. Iš pateiktųjų duomenų matyti, kad dėl UV spinduliuotės poveikio gaunamas žymus srovės padidėjimas katodinėje

srityje. Toks elgesys yra būdingas *p*-tipo puslaidininkinėms medžiagoms [29]. UV spinduliuotė turi įtakos seleno elektrodo stacionariojo potencialo vertei (6 pav., intarpas). Veikiant UV spinduliuotei, potencialas kinta nuo pradinio +0,02 V iki +0,08 V. Šis reiškinys gali būti siejamas su fotogeneruotų skylių kaupimusi seleno paviršiuje. Išjungus UV spinduliuotę, stacionariojo potencialo vertė vėl pasiekia pradinę vertę.



7 pav. Se-WO₃ elektrodo generuojamos fotosrovės tankio j_{fot} esant +0,6 V potencialui priklausomumas nuo alkoholio koncentracijos C_{alk} : a – metanolis; b – etanolis; c – 2-propanolis; d – 1-butanolis

Iš 7 paveikslė parodytų duomenų matyti, kad generuotų fotosrovių vertės didėja, didinant metanolio ir kitų alkoholių koncentraciją elektrolite. Tai reiškia, kad nei alkoholių molekules, nei tarpiniai jų oksidacijos produktai, sąlytyje su metalo oksido paviršiumi, nelėtina fotogeneruotų skylių reakcijų greičio [30]. Nustatyta, kad daugėjant anglies atomų alkoholio molekulėje, fotosrovės vertė mažėja. Gautiesiems eksperimentiniams duomenims interpretuoti gali būti taikomas kinetinis modelis [31], kuris numato, kad metanolio fotoelektrokatalizinė oksidacija vyksta pagal netiesioginės oksidacijos skylytėmis mechanizmą, t. y. metanolio skilimas vyksta dėl sąveikos su OH• radikalais. Taip sudaromos sąlygos vykti srovės „dvigubino“ efektui (angl. *current doubling*) [32], kuomet katalizatoriaus paviršiuje susidarę laisvieji hidroksiradikalai OH• gali reaguoti su metanolio molekulėmis, susidarant CH₂OH• radikalui:



Šis radikalas toliau reaguoja pagal reakciją



kurios metu susidaro formaldehido molekulė ir dar vienas elektronas peršoka į WO₃ laidumo juostą, o tai ir padidina stebimąsias sroves. Tai reiškia, kad vienas absorbuotos šviesos kvantas gali inicijuoti dviejų elektronų susidarymą, t. y. kvantinis našumas lygus 2. Tačiau toks teorinis kvantinis našumas retai pasiekiamas, nes gali vykti kiti procesai, pavyzdžiui, reakcijos su paviršiuje esančiomis priemaišomis.

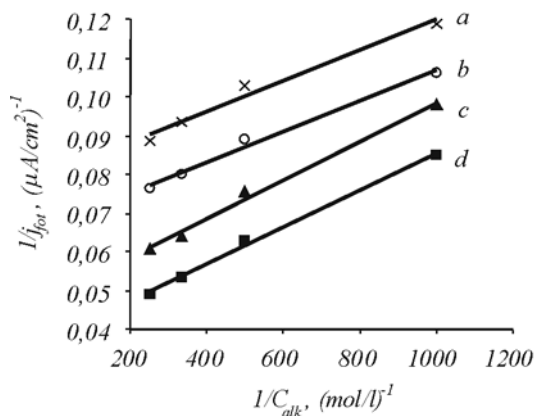
Visuotinai priimta, kad metanolio molekulės silpnai sąveikauja su oksidų paviršiumi, jos nėra atrankiai adsorbuojamos ir nekonkuruoja su vandens molekulėmis, kad būtų adsorbuotos [30, 31]. Tačiau stipri ir atranki adsorbcija yra būtina sąlyga tiesioginiam skylių mechanizmui vykti, kaip yra skruzdžių rūgšties atveju [31].

Organinių junginių fotokatalizinės oksidacijos greičiui įvertinti dažniausiai taikomas Lengmiūro–Hinšelvudo kinetinis modelis [13]. Fotoelektrocheminės sistemos atveju šis modelis gali būti išreikštas lygtimi [7]:

$$j_{fot} = \frac{A'C^0}{C'+B'C^0};$$

čia j_{fot} – fotosrovės tankis, A' , B' , C' – konstantos, C^0 – pradinė tirpalo koncentracija.

8 paveiksle parodyta priklausomybė $1/j_{fot} = f(1/C^0)$ alkoholių oksidacijos atveju. Gautieji rezultatai patvirtino, kad tirtų alkoholių fotoelektrokatalizinę oksidaciją galima aprašyti Lengmiūro–Hinšelvudo modeliu.



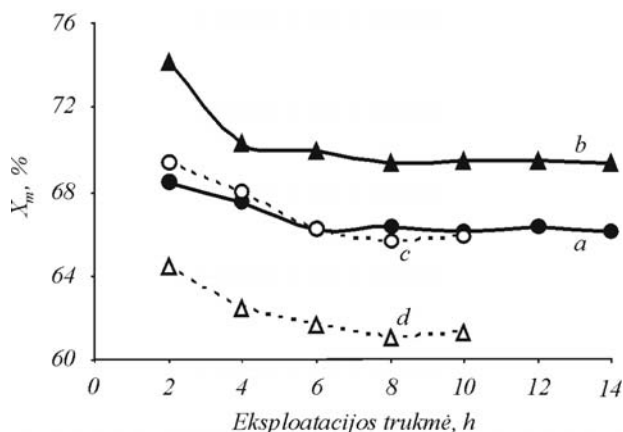
8 pav. Lengmiūro ir Hinšelvudo lygties tiesiniai priklausomumai skirtingiems alkoholiams: a – 1-butanoliui; b – 2-propanoliui; c – etanoliui; d – metanoliui. Skaičiavimams naudoti 7 paveiksle pateikti eksperimentiniai duomenys

Fotoelektrocheminių matavimų rezultatai suteikia svarbios informacijos apie oksidacijos proceso kinetiką, tačiau norint fotokatalizinius procesus pritaikyti praktikoje, reikia žinoti ir proceso efektyvumą. Dėl to buvo atlikti metanolio oksidacijos 0,1 mol/l K₂SO₄ tirpale tyrimai naudojant paruoštą Se-WO₃ elektrodą. Šių bandymų metu pradinė metanolio koncentracija buvo 3·10⁻³ mol/l. Norint įvertinti fotoanodų stabilumą, tomis pačiomis sąlygomis buvo atliekami keli iš eilės eksperimentai, kurių trukmė buvo po 2 h. Oksidacijos potencialas buvo palaikomas pastovus (+0,6 V). Šiomis sąlygomis tamsoje metanolio oksidacija nevyksta. Mineralizacijos laipsnis buvo apskaičiuotas, remiantis deguonies suvartojimo (ChDS) analizės duomenimis:

$$X_m = \frac{ChDS_0 - ChDS_t}{ChDS_0} \cdot 100\%;$$

čia $ChDS_0$ ir $ChDS_t$ – cheminio deguonies suvartojimo vertės atitinkamai reakcijos pradžioje ir po 2 h.

Gauti eksperimentinių tyrimų rezultatai parodyti 9 paveiksle. Iš jų matyti, kad Se-WO₃ elektrodai stebimas nedidelis (apie 4 %) aktyvumo sumažėjimas pirmų trijų bandymų metu. Vėliau metanolio mineralizacijos laipsnis išlieka pastovus, t. y. paruoštas elektrodas yra pakankamai fotostabilus. 9 paveiksle taip pat parodyti metanolio mineralizacijos, naudojant gryno WO₃, TiO₂ ir Ag / TiO₂ elektrodus, tyrimų rezultatai, gauti identiškais eksperimento sąlygomis [18, 19]. Iš pateiktųjų rezultatų matyti, kad susintetintos Se-WO₃ dangos yra aktyvesnės už Degussa P25 markės TiO₂ pagrindu pagamintus katalizatorius.



9 pav. Metanolio fotoelektrokatalizinės mineralizacijos laipsnio (X_m) priklausomumas nuo WO₃ (a), Se-WO₃ (b), Ag / TiO₂ (c) [18] ir TiO₂ (d) [18] dangų eksploatacijos trukmės esant +0,6 V įtampai

Išvados

Nustatyti Se-WO₃ dangų ant AISI304 markės plieno elektrocheminio susidarymo bendrieji dėsningumai ir optimalios sintezės sąlygos: nusodinimo potencialas -0,35 V, elektrolizės trukmė 20 min, Se-WO₃ kiekis dangose ~1,3 mg/cm². Nustatyta, kad šviežiai nusodintos dangos yra amorfinės, o 673 K temperatūroje iškaitintose dangose vyrauja monoklininis WO₃, kurio vidutinis kristalitų dydis 62,6 nm. Ištyrus dangų fotoelektrokatalizinį aktyvumą K₂SO₄ vandeniniuose tirpaluose nustatyta, kad Se-WO₃ dangos yra aktyvesnės už gryno WO₃ dangas. Fotoelektrocheminiai matavimai atskleidė, kad alifatinių alkoholių (metanolio, etanolio, 2-propanolio ir 1-butanolio) priedai elektrolite didina stebimąsias fotosroves. Daugėjant anglies atomų alkoholio molekulėje, fotosrovės vertė mažėja. Gauti kinetiniai duomenys gali būti aprašyti Lengmiūro ir Hinšelvudo lygtimi. Pagamintos dangos yra stabilios ir aktyvesnės už ankstesniuose darbuose susintetintas TiO₂ ir Ag / TiO₂ dangas, todėl gali būti taikomos metanolio fotoelektrokataliziškai mineralizuoti vandeniniuose tirpaluose.

Literatūra

1. Lassner E., Schubert W. D. Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds. Kn.: (eds.). Elvers B., Haw-

- kins S. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1996. Vol. A27. P. 229–267.
2. Hepel M., Hazelton S. // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. P. 5278–5291.
3. Hepel M., Luo J. // Electrochim. Acta. 2001. Vol. 47. P. 729–740.
4. Luo J., Hepel M. // Electrochim. Acta. 2001. Vol. 46. P. 2913–2922.
5. Habazaki H., Hayashi Y., Konno H. // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 47. P. 4181–4188.
6. Georgieva J., Armyanov S., Valova E., Tsacheva Ts., Poulis I., Sotiropoulos S. // J. Electroanal. Chem. 2005. Vol. 585. P. 35–43.
7. Georgieva J., Armyanov S., Poulis I., Valova E. // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 2076–2087.
8. Georgieva J., Armyanov S., Valova E., Poulis I., Sotiropoulos S. // Electrochem. Commun. 2007. Vol. 9. P. 365–368.
9. Bamwenda G. R., Arakawa H. // Appl. Catal. 2001. Vol. 210. P. 181–191.
10. Ashokkumar M. // Int. J. Hydrogen Energy. 1998. Vol. 23. P. 427–438.
11. Yagi M., Maruyama S., Sone K., Nagai K., Norimatsu T. // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181. P. 175–182.
12. Granqvist C. G. // Solar Energy Mater Solar Cells. 2000. Vol. 60. P. 201–262.
13. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 69–96.
14. Corni L., Ryan M. P., Boccaccini A. R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. P. 1353–1367.
15. Boccaccini A. R., Zhitomirsky I. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2002. Vol. 6. P. 251–260.
16. Valatka E., Venskus A., Ancutienė I. // Cheminė technologija. 2008. Nr. 2 (48). P. 30–34.
17. Kulėšius Ž., Purvinis Š., Ancutienė I., Valatka E. // Cheminė technologija. 2007. Nr. 2 (44). P. 35–40.
18. Kulėšius Ž., Ancutienė I., Valatka E. // Cheminė technologija. 2009. Nr. 2 (51). P. 69–74.
19. Ostachavičiūtė S., Baltrušaitis J., Valatka E. // J. Appl. Electrochem. 2010. Vol. 40. P. 1337–1347.
20. Mintsouli I., Philippidis N., Poulis I., Sotiropoulos S. // J. Appl. Electrochem. 2006. Vol. 36. P. 463–474.
21. Azaroff L. V. Elements of X-ray Crystallography. New York, 1968.
22. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва, 1984.
23. Meulenkamp E. A. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 1664–1671.
24. Betova I., Bojinov M., Laitinen T., Makela K., Pohjanne P., Saario T. // Corros. Sci. 2002. Vol. 44. P. 2675–2681.
25. Mickevičius D. Seleno, telūro ir jų junginių su metalais elektrolitinis nusodinimas. Kaunas, 2003.
26. Dickman M. N., Pope M. T. // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. P. 569–583.
27. Hughes F. J., Martin D. S. Jr. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. P. 410–415.
28. Hyde M. E., Compton R. G. // J. Electroanal. Chem. 2003. Vol. 549. P. 1–12.
29. Rajeshwar K. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. Kn.: (eds.). Bard A. J., Stratmann M., Licht S. Encyclopedia of Electrochemistry. 2002. Vol. 6. P. 3–53.
30. Jiang D., Zhao H., Zhang S., John R. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. Vol. 177. P. 253–260.
31. Lana Villarreal T., Gomez R., Neumann-Spallart M., Alonso-Vante N., Salvador P. // J. Phys. Chem. B. 2004.

Vol. 108. P. 15172–15179.

32. Hykaway N., Sears W. M., Morisaki H., Morrison S. R. // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 6663–6667.

S. Ostachavičiūtė, A. Šulčiūtė, E. Valatka

SYNTHESIS AND PHOTOELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF Se–WO₃ COATINGS ON AISI304 TYPE STEEL

S u m m a r y

The aim of the current work was to obtain photoactive Se–WO₃ coatings on stainless steel and to determine their photoelectrocatalytic activity towards oxidation of some aliphatic alcohols (methanol, ethanol, 2-propanol, 1-butanol). This work is relevant to developing photocatalytic methods for the oxidative destruction of organic pollutants.

Se–WO₃ coatings on stainless steel were prepared by electrochemical deposition under potentiostatic conditions. The synthesis was carried out by using 0.1 M Na₂WO₄ + 0.1 M

H₂O₂ + 0.01 H₂SeO₃ + 0.3 M HNO₃ electrolyte at 291 K. The obtained Se–WO₃ coatings were characterized by photovoltammetry and X-ray diffraction (XRD) analysis.

The experimental results show that the most uniform and mechanically stable Se–WO₃ coatings were obtained at -0.35 V, the deposition time being 20 min. The incident photon-to-current efficiency (IPCE) amounts to 12% at +0.8 V for a Se–WO₃ electrode annealed at 673 K. Such coatings consist mostly of the monoclinic WO₃ phase, as was evidenced by XRD analysis. The average WO₃ crystallite size was calculated to be about 62.6 nm.

An increase in the concentration of the aliphatic alcohols in K₂SO₄ electrolyte leads to the enhancement of generated photocurrents. An increase in the molar weight of the alcohols causes a decrease in photocurrents. The obtained results show that the kinetics of the photoelectrochemical oxidation of methanol can be described in terms of the Langmuir–Hinshelwood model. The bulk electrolysis experiments revealed that the prepared films are more active than the previously studied TiO₂ and Ag / TiO₂ films. They are stable and can be used for photoelectrochemical mineralization of methanol.

DOI: 10.5755/j01.ct.56.3-4.16418