

Синтез и фотокаталитическая активность покрытий на основе системы $Ti_xZn_yO_z$

В. В. Быканова, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, e-mail: fogymorning1@rambler.ru

Синтезированы покрытия системы $Ti_xZn_yO_z$ методом анодного оксидирования сплавов титана в щелочных растворах на основе пирофосфата и гидроксида калия. Исследованы элементный состав и морфология поверхности полученных покрытий, установлены их фотокаталитические свойства. Установлено, что наибольшую фотокаталитическую активность в реакции деструкции азокрасителя метилового оранжевого под действием ультрафиолетового излучения проявляет покрытие на основе системы $Ti_xZn_yO_z$ на сплаве BT1-0 с содержанием цинка около 1% масс. Определены константы скорости процесса, факторы синергизма и квантовая эффективность покрытий.

Ключевые слова: анодное оксидирование, покрытия $Ti_xZn_yO_z$, фотокаталитическая активность, азокрасители.

УДК 621.35

ВВЕДЕНИЕ

Предприятия современного промышленного комплекса оказывают негативное влияние на окружающую среду, сбрасывая большие объемы сточных вод в природные водоемы. Такие сбросы, как правило, содержат значительные количества органических и минеральных примесей, могут обладать высокой цветностью, ненормированными показателями органолептических свойств, что приводит к ухудшению общесанитарного состояния водоемов [1–3].

Существующие механические, физико-химические и биологические способы обработки сточных вод обеспечивают относительно невысокую степень очистки, требуют применения химических реагентов, а также больших временных и энергетических затрат [4–6]. Поэтому значительный интерес представляет фотокаталитический метод, основанный на использовании процессов гетерогенного фотокатализа на полупроводниках. Он позволяет создавать экологически безопасные и экономичные технологии очистки сточных вод от токсичных примесей [7, 8].

Одним из наиболее распространенных полупроводниковых материалов, применяющихся в фотокатализе, является диоксид титана. Это объясняется его достаточно высокими фотокаталитическими свойствами, химической стабильностью в различных условиях эксплуатации, нетоксичностью, относительно невысокой стоимостью [9]. Вместе с тем установлено, что в большинстве случаев контактные массы на основе сложных двухкомпонентных оксидных систем проявляют более высокую фотокаталитическую активность и селективность [10–14].

Известно, что оксид цинка применяется в качестве самостоятельного фотокатализатора либо в составе композиционного материала, а использование системы на основе $ZnO-TiO_2$ в реакциях окисления отдельных органических веществ дает возможность повысить степень фотокаталитической деструкции загрязнителей [15–20]. Введение в состав каталитической композиции оксида цинка обусловлено его большей в сравнении с TiO_2 эффективностью в некоторых реакциях фотокаталитического окисления органических соединений [21], а также близкими значениями ширины запрещенной зоны ($\sim 3,37$ и $\sim 3,2$ эВ соответственно) [22].

Большое влияние на фотокаталитические свойства материалов оказывает метод синтеза. Среди всего многообразия существующих способов синтеза фотокаталитических структур на основе полупроводниковых систем $Ti_xZn_yO_z$ наиболее распространены золь-гель технологии и различные методы напыления (плазменное, магнетронное и т.д.) [23–25]. Однако данные способы являются многостадийными, энергоемкими, в определенных случаях требуют использования органических прекурсоров, не позволяют в полной мере достичь равномерности распределения допанта в покрытии. Несомненными преимуществами обладает метод электрохимического анодного оксидирования сплавов титана. Благодаря электрохимическому синтезу путем варьирования параметров процесса получают покрытия с различной пористостью и содержанием оксидов, высокой адгезией к подложке, износостойкостью и фотокоррозионной стойкостью [26, 27]. Процесс формирования покрытий происходит в одну стадию, что значительно упрощает технологию изготовления фотокатализаторов. Поэто-

Таблица 1. Состав сплавов титана, % масс.

Сплав	Ti	Fe	C	Si	N	O	Mn	Zr	Примеси
BT1-0	99,2–99,7	<0,25	<0,07	<0,1	<0,04	<0,2	–	–	0,3
OT4-1	94,3–97,5	<0,3	<0,1	<0,12	<0,05	<0,15	0,7-2,0	<0,3	0,3

Таблица 2. Покрытия, полученные методами анодного оксидирования и электрофоретического осаждения на различных сплавах

№ образца	Материал подложки	Состав электролита, г/дм ³	Состав покрытия	Метод анализа	Содержание элементов, % масс.			
					Ti	Zn	O	Другие вещества
1	BT1-0	KOH – 90; ZnO – 40	Ti _x Zn _y O _z	ЭРС	76,65	1,04	22,09	0,22
				РФА	73,45	0,98	25,22	0,35
2	BT1-0	K ₄ P ₂ O ₇ – 280; ZnO – 40	Ti _x Zn _y O _z	ЭРС	77,35	1,10	20,90	0,65
				РФА	75,78	1,00	22,54	0,68
3	OT4-1	K ₄ P ₂ O ₇ – 280; ZnO – 40	Ti _x Zn _y O _z	ЭРС	68,10	0,98	28,08	2,84
				РФА	66,96	0,94	29,19	2,81
4	BT1-0	KOH – 90	TiO ₂ /Ti	–	–	–	–	
5	BT1-0	K ₄ P ₂ O ₇ – 280	TiO ₂ /Ti	–	–	–	–	
6	OT4-1	K ₄ P ₂ O ₇ – 280	TiO ₂ /Ti	–	–	–	–	
7	ЦАМ 4-1	K ₄ P ₂ O ₇ – 280	ZnO/Zn	–	–	–	–	

му выявление возможности получения наноструктурных покрытий на основе системы Ti_xZn_yO_z анодным оксидированием сплавов титана с дальнейшим исследованием фотокаталитических свойств в модельной реакции окисления азокрасителя метилового оранжевого (МО) предопределило цель данной работы.

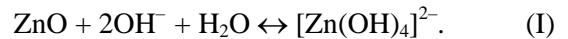
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фотокатализаторов

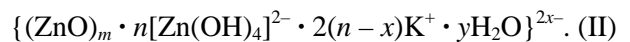
При синтезе покрытий на основе системы Ti_xZn_yO_z применяли метод анодного оксидирования технических сплавов титана BT1-0 и OT4-1 (табл. 1). Допирующей добавкой служил оксид цинка (Zinca Industrials Nacionales S.A.) квалификации «ч».

Титановые пластины размером 60×20×5 мм предварительно полировали, обезжирили в растворе карбоната натрия, а затем травили в смеси плавиковой и азотной кислот с соотношением 1:1 с промывкой дистиллированной водой до pH 7 после каждой операции, после чего высушивали на воздухе. Электрохимический процесс проходил по двухэлектродной схеме: в качестве рабочего электрода использовали пластины из сплавов титана, в качестве вспомогательного – нержавеющую сталь. Анодные пленки Ti_xZn_yO_z формировали в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,5 А/дм² и напряжении до 70 В в водных растворах электролитов на основе KOH и K₄P₂O₇ при pH 9,3 и 9,5 соответственно. Электролиз проводили при температуре 25°C и постоянном перемешивании в течение 60 минут.

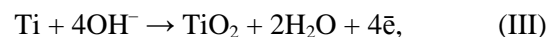
В растворе электролита в результате взаимодействия амфотерного ZnO со щелочью происходят уменьшение размера частиц оксида цинка и формирование зарядообразующих ионов по реакции [28, 29]:



Последние способствуют образованию и стабилизации золя:



Гранулы (II) перемещаются в электрическом поле к аноду, на котором имеет место формирование диоксида титана по реакции



в результате чего расходуются OH⁻-ионы, а следовательно, создаются предпосылки для разрушения частиц (II) с последующим включением ZnO в матрицу оксида титана.

Синтезированные покрытия промывали в дистиллированной воде, сушили, а затем отжигали в муфельной печи при температуре 450°C в течение 4 часов. Такая процедура обеспечивала переход аморфной пленки диоксида титана в кристаллический анатаз [30].

Для сопоставительного анализа были сформированы монооксидные системы: покрытия диоксидом титана методом анодного окисления и пленки оксида цинка методом электрофореза на различных подложках (табл. 2).

Морфология и свойства образцов

Образцы фотокатализаторов Ti_xZn_yO_z исследовали с использованием современных физико-

химических методов: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА).

Изучение морфологии покрытий проводили методом СЭМ с помощью микроскопа высокого разрешения "JSM 7500F" (JEOL, Япония). Элементный состав покрытий определяли методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) на спектрометре "INCA Penta FET-x3" (Oxford Instruments, Великобритания) и РФА на портативном рентгеновском универсальном техническом спектрометре «СПРУТ» (Украина). Изображение было получено в режиме вторичных электронов (SEI-детектор).

Изучение фотокаталитических свойств покрытий

Фотокаталитические свойства покрытий тестируют в модельной реакции окисления азокрасителя МО. Исследования проводили в термостатированном фотокаталитическом реакторе (рис. 1) при температуре 25°C и непрерывном перемешивании, концентрация красителя составляла $2,00 \cdot 10^{-2}$ г/дм³ (C_0). Раствор (рН 6,3) с пластинами фотокатализаторов $Ti_xZn_yO_z$ освещали ртутной лампой DeLux EBT-01, излучающей мягкий ультрафиолет А. Предварительно все растворы с полученными катализаторами выдерживали в темноте для установления адсорбционного равновесия в течение 60 мин. Содержание красителя МО в реакторе определяли через равные промежутки времени фотоколориметрическим методом согласно [31]. Параллельно проводили исследование процесса окисления МО без ультрафиолетового облучения.

В отдельных экспериментах оценивали степень фотодеструкции азокрасителя на монооксидных катализаторах TiO_2 и ZnO .

Световую чувствительность полученных материалов оценивали по величине квантовой эффективности ϕ [32]

$$\phi = N_a \cdot r_0 / 60 \cdot N_{\text{фот}}, \quad (1)$$

где N_a – число Авогадро, $N_a = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; r_0 – начальная скорость фотокаталитической деструкции красителя, моль/мин; $N_{\text{фот}}$ – количество фотонов, падающих на фотокатализатор в единицу времени, фотон/с.

С учетом того, что количество фотонов, испускаемых лампой в единицу времени N_0 (фотон/с), определяется выражением

$$N_0 = P/h \cdot \omega, \quad (2)$$

где P – мощность излучения (26 Вт); h – постоянная Планка ($6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ω – частота излучения, с⁻¹ ($2\pi c/\lambda$); λ – длина волны, м; c – ско-

рость света в вакууме, м/с; количество фотонов, падающих на фотокатализатор, определяли как [33]:

$$N_{\text{фот}} = N_0 \cdot \frac{S}{4\pi R^2}, \quad (3)$$

где S – площадь поверхности фотокатализатора (12 см²); R – расстояние от источника излучения до фотокатализатора (8 см).

Расчеты проводили с учетом того факта, что спектр испускания лампы DeLux EBT-01 в диапазоне волн 315–400 нм имеет 3 пика – 320, 360 и 375 нм с относительной интенсивностью 6,16; 47,69; 46,15% соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образцов

Анализ морфологии и состава пленок $Ti_xZn_yO_z$, полученных из электролитов на основе КОН и $K_4P_2O_7$, свидетельствует о сходном характере поверхности покрытий. Установлено, что покрытия, сформированные в щелочном электролите на основе КОН (рис. 2а,б), имеют пористую структуру с размером пор 15–50 нм и содержанием цинка в поверхностном слое ~ 1,00% масс. Из электролита на основе $K_4P_2O_7$ в оксидный слой включается ~ 1,10% масс. цинка, а на поверхности присутствуют нанопоры с размером менее 15 нм (рис. 3а,б). Кроме того, результаты РФА и ЭРС анализа элементного состава покрытий свидетельствуют также о наличии в них титана, кислорода и незначительного количества примесей (табл. 2).

Следует отметить, что данные ЭРС и РФА достаточно хорошо согласуются между собой. Меньшее содержание титана и цинка в покрытии на сплаве ОТ4-1 можно объяснить наличием значительного количества легирующих компонентов в составе материала подложки и вследствие этого в покрытии.

Фотокаталитическая активность покрытий

При облучении МО источником УФ-излучения происходит деструкция красителя с интенсивным обесцвечиванием раствора уже в течение 75 мин (рис. 4). Наибольшая степень фотодеструкции красителя отмечена для покрытий смешанными оксидами $Ti_xZn_yO_z$ на сплаве ВТ1-0 (94,90 и 82,60%), сформированных в растворах пирофосфата и гидроксида калия соответственно, тогда как покрытия на сплаве ОТ4-1 и индивидуальные оксиды, нанесенные из электролитов того же состава, менее активны.

Исследования показали, что фотодеструкция МО при УФ-воздействии при отсутствии катализатора не происходит. В то же время зафиксиро-

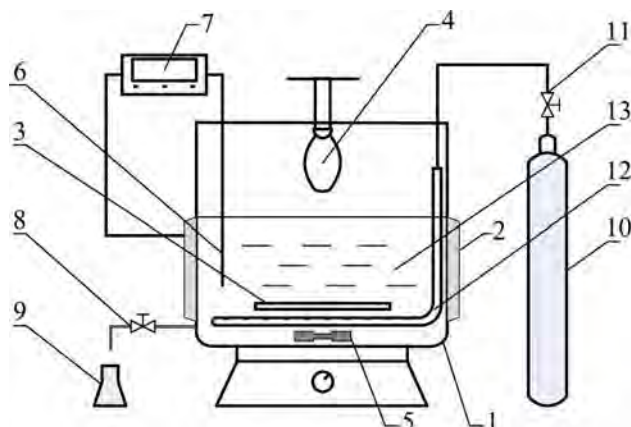
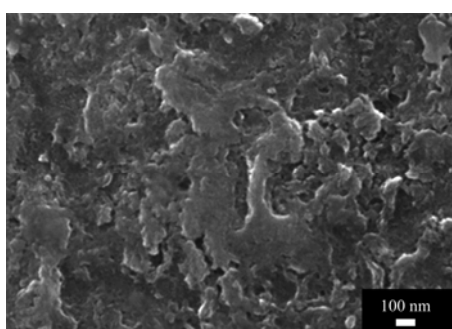
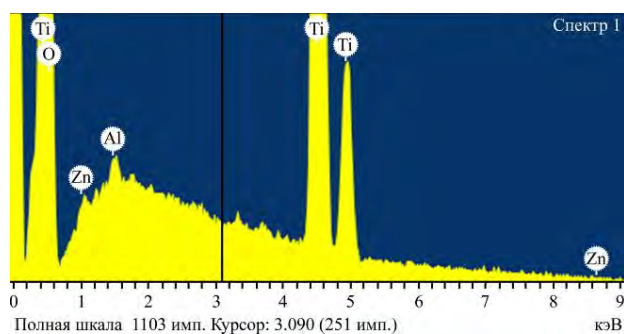


Рис. 1. Схема установки для фотокаatalитических исследований: 1 – оболочка реактора; 2 – тепловая рубашка; 3 – фотокаatalизатор; 4 – источник УФ-излучения; 5 – магнитная мешалка; 6 – термометр; 7 – термоконтроллер; 8 – пробоотборник; 9 – емкость для отбора проб; 10 – баллон со сжатым воздухом; 11 – вентиль для подачи воздуха; 12 – барботер; 13 – рабочий раствор.

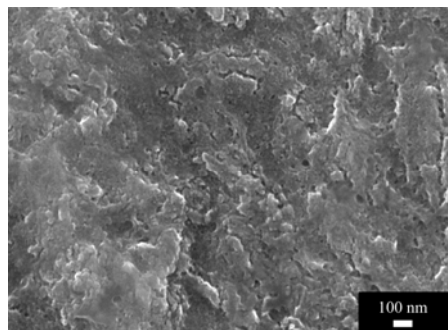


(а)

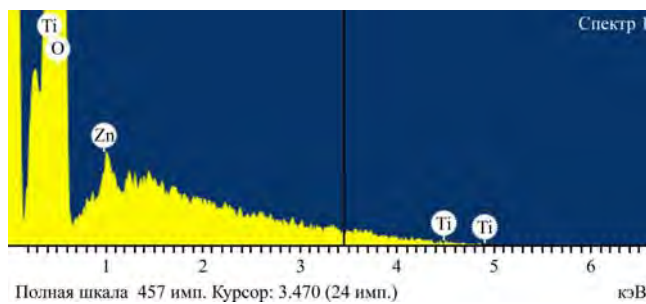


(б)

Рис. 2. Результаты СЭМ при $\times 50000$ (а) и ЭРС (б) покрытия $Ti_xZn_yO_z$, сформированного из щелочного электролита на сплаве ВТ1-0 (№ 1).



(а)



(б)

Рис. 3. Результаты СЭМ при $\times 50000$ (а) и ЭРС (б) покрытия $Ti_xZn_yO_z$, сформированного из пирофосфатного электролита на сплаве ВТ1-0 (№ 2).

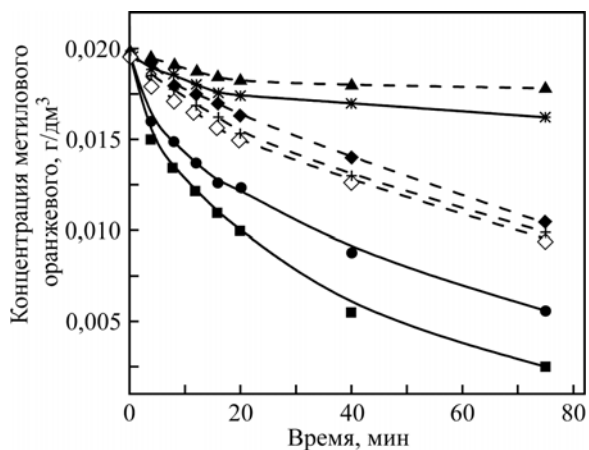


Рис. 4. Хронограммы концентрации метилового оранжевого на фотокаatalизаторах: 1 (1); 2 (2); 3 (3); 4 (4); 5 (5); 6(6); 7(7). Условия процесса: $t = 25^\circ\text{C}$; $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ г/дм}^3$.

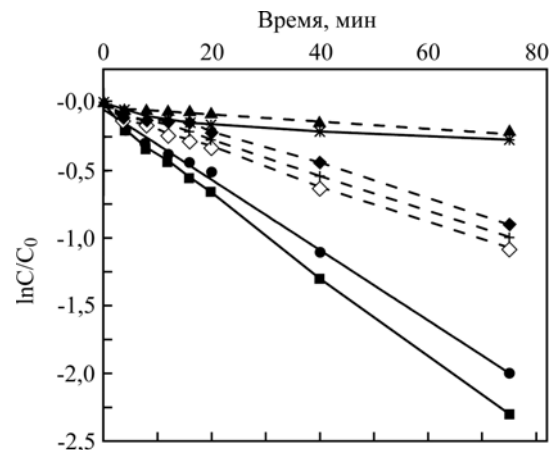


Рис. 5. Зависимость логарифма концентрации метилоранжа от времени облучения на фотокаatalизаторе: 1(1); 2(2); 3(3); 4(4); 5(5); 6(6); 7(7).

Таблица 3. Результаты тестирования фотокаталитической активности покрытий

№ образца	Степень фотодеструкции метилового оранжевого в течение 75 мин, %	Константа скорости $k_{эксп} \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	Фактор синергизма R	Квантовая эффективность ϕ	Литературный источник
1	82,60	2,61	1,01	0,0995	–
2	94,90	2,97	1,1	0,115	–
3	23,55	0,42	0,24	0,053	–
4	42,15	1,26	–	0,048	–
5	51,11	1,39	–	0,0565	–
6	8,52	0,37	–	0,011	–
7	46,85	1,32	–	0,0498	–
TiO ₂	–	–	–	0,084	[36]
Au/TiO ₂	–	–	–	0,128	[37]
TiO ₂ (P25)	–	–	–	0,11	[37]

вано незначительное изменение концентрации красителя в пределах 1–5% от начальной в течение 75 мин для всех образцов фотокатализаторов, не подвергавшихся УФ-излучению, что хорошо согласуется с литературными данными [34].

Полученные результаты позволяют заключить, что фотокаталитическая активность покрытий зависит не только от материала подложки, но и от условий формирования покрытий. Очевидно, что покрытия на сплаве ВТ1-0 обладают более высокими фотокаталитическими свойствами в сравнении с ОТ4-1, поскольку содержат меньше примесей (табл. 1), а включение P₂O₇⁴⁻-ионов в состав матрицы оксидов благоприятно влияет на процесс фотодеструкции красителя.

Для количественного описания фотокаталитических реакций из линеаризированных зависимостей $\ln C_t/C_0$ (рис. 5) были определены константы скорости $k_{эксп}$. Линейный характер указанных зависимостей является свидетельством того, что реакция фотокаталитического окисления красителя МО имеет первый порядок, а скорость процесса w описывается уравнением

$$w = -\frac{dC_t}{dt} = k_{эксп} \cdot C_t, \quad (4)$$

где $k_{эксп}$ – экспериментальное значение константы скорости, мин⁻¹; C_t – концентрация красителя в момент времени t , г/дм³.

Полученные значения были использованы для оценки фактора синергизма R [35]:

$$R = \frac{k_{эксп}(Ti_xZn_yO_z)}{k_{эксп}(TiO_2) + k_{эксп}(ZnO)}, \quad (5)$$

где $k_{эксп}(Ti_xZn_yO_z)$, $k_{эксп}(TiO_2)$, $k_{эксп}(ZnO)$ – константы скорости фотокаталитического окисления МО на покрытии Ti_xZn_yO_z, TiO₂ и ZnO соответственно, мин⁻¹.

Исходя из полученных результатов (табл. 3) можно заключить, что наибольшее значение константы скорости реакции и фактора синергизма отмечено для покрытия Ti_xZn_yO_z, сформированного на подложке ВТ1-0 из электролита на основе K₄P₂O₇.

Квантовая эффективность покрытий

Для анализа световой чувствительности покрытий использовали величину квантовой эффективности ϕ , которая, учитывая достаточно обширный спектр веществ, применяемых в фотокатализе, позволяет проводить их сравнительный анализ.

Количество фотонов $N_{фот}$, падающих на поверхность фотокатализатора в единицу времени, согласно (3), составляет $1,1 \cdot 10^{17}$ фотон/с. Сопоставление квантовой эффективности исследуемых в работе фотокатализаторов (табл. 3) с известными из литературы [36], а также с промышленным фотокатализатором Degussa P25 [37] показало, что синтезированные покрытия обладают высокими характеристиками.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность формирования нанопористых пленок системы Ti_xZn_yO_z с содержанием цинка около 1% масс. методом анодного окисления сплавов ВТ1-0 и ОТ4-1 в водных растворах электролитов на основе гидроксида или пирофосфата калия.

2. Тестирование полученных оксидных покрытий в модельной реакции окисления метилового оранжевого под действием УФ-облучения показало, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают покрытия Ti_xZn_yO_z на сплаве ВТ1-0, сформированные из пирофосфатного и щелочного электролитов, для которых степень фотодеструкции метилового оранжевого в течение 75 мин составляет 94,90 и 82,60% соответственно.

3. Установлено, что реакция окисления метилового оранжевого под действием УФ-облучения на синтезированных покрытиях имеет первый порядок, а наибольшим значением фактора синергизма $R = 1,1$ по отношению к покрытиям индивидуальным диоксидом титана и оксидом цинка обладает анодный оксид состава $Ti_xZn_yO_z$, сформированный из $K_4P_2O_7$.

4. Наиболее высокие значения квантовой эффективности в фотокаталитических процессах окисления метилового оранжевого имеют фотокатализаторы $Ti_xZn_yO_z$ на сплаве ВТ1-0, сформированные из $K_4P_2O_7$ ($\varphi = 0,115$) и КОН ($\varphi = 0,0995$).

5. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности применения покрытий $Ti_xZn_yO_z$ на сплаве ВТ1-0 для фотокаталитической очистки сточных вод от органических ароматических загрязнителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. *Водоотведение и очистка сточных вод*. М.: Ассоциация строительных вузов, 2006. 702 с.
2. Рябчиков Б.Е. *Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования*. М.: ДеЛи принт, 2004. 328 с.
3. Скворцов Л.С., Жмур Н.С. Современное состояние и перспективы улучшения водоснабжения в Российской Федерации. *Вестник Российской академии естественных наук*. 2010, (3), 35–39.
4. Исаев А.Б., Магомедова Г.А., Закаргаева Н.А., Адамдзиева Н.К. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление азокрасителя хромового коричневого с использованием в качестве катализатора TiO_2 . *Кинетика и катализ*. 2011, **52**(2), 204–208.
5. Кузубова Л.И., Кобрин В.Н. *Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование): Аналитический обзор*. Новосибирск: СО РАН, 1996. 132 с.
6. Rajeshwar K., Osugi M.E., Chanmanee W., Chenthamarakshana C.R. Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Organic Dyes in Air and Aqueous Media. *J Photoch Photobio C: Photochem Rev*. 2008, (9), 171–192.
7. Tong H., Ouyang S., Bi Y., Umezawa N., Oshikiri M. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Adv Mater*. 2012, (24), 229–251.
8. Ollis D.F., Al-Ekabi H. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Amsterdam: Elsevier, 1993. 820 p.
9. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *J Photoch Photobio C: Photochem Rev*. 2000, (1), 1–9.
10. Akurati K.K., Vital A., Hany R., Bommer B. One-step Flame Synthesis of SnO_2/TiO_2 Composite Nanoparticles for Photocatalytic Applications. *Int J Photoenergy*. 2005, (7), 153–157.
11. Zhu J., Yang D., Geng J., Chen D., Jiang Z. Synthesis and Characterization of Bamboo-like CdS/TiO_2 Nanotubes Composites with Enhanced Visible-light Photocatalytic Activity. *J Nanoparticle Research*. 2008, (10), 729–736.
12. Zhang Z., Shao C., Li X., Wang C. Electrospun Nanofibers of *p*-Type NiO/n -Type ZnO Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Activity. *Appl Mater Interfaces*. 2010, **2**(10), 2915–2925.
13. Bian Z., Zhu J., Wang S., Cao Y. Self-Assembly of Active Bi_2O_3/TiO_2 Visible Photocatalyst with Ordered Mesoporous Structure and Highly Crystallized Anatase. *J Phys Chem C*. 2008, **112**, 6258–6262.
14. Hirano M., Ota K. Direct Formation and Photocatalytic Performance of Anatase (TiO_2)/Silica (SiO_2) Composite Nanoparticles. *J Am Ceram Soc*. 2004, **87**(8), 1567–1570.
15. Yan X., Zou C., Gao X. and Gao W. ZnO/TiO_2 Core-brush Nanostructure: Processing, Microstructure and Enhanced Photocatalytic Activity. *J Mater Chem*. 2012, **22**, 5629–5640.
16. Zhang Z., Yuan Y., Fang Y., Liang L., Ding H., Jin L. Preparation of Photocatalytic Nano- ZnO/TiO_2 Film and Application for Determination of Chemical Oxygen Demand. *Talanta*. 2007, **73**, 523–528.
17. Yang H.Y., Yu S.F., Lau S.P., Zhang X., Sun D.D. Direct Growth of ZnO Nanocrystals onto the Surface of Porous TiO_2 Nanotube Arrays for Highly Efficient and Recyclable Photocatalysts. *Small*. 2009, **5**(20), 2260–2264.
18. García-Ramírez E., Mondragón-Chaparro M., Zelaya-Angel O. Band Gap Coupling in Photocatalytic Activity in $ZnO-TiO_2$ thin Films. *Appl Phys A*. 2012, **108**, 291–297.
19. Zhu L., Liu G., Duan X., Zhang Z.J. A Facile Wet Chemical Route to Prepare ZnO/TiO_2 Nanotube Composites and their Photocatalytic Activities. *J Mater Res*. 2010, **25**(7), 1278–1287.
20. Janitabar-Darzi S., Mahjoub A.R. Investigation of Phase Transformations and Photocatalytic Properties of Sol-gel Prepared Nanostructured ZnO/TiO_2 Composites. *J Alloys Compd*. 2009, **486**, 805–808.
21. Xu F., Yuan Z.-Y., Du G.-H., Halasa M. High-yield Synthesis of Single-crystalline ZnO Hexagonal Nanoplates and Accounts of their Optical and Photocatalytic Properties. *Appl Phys A-Mater*. 2007, **86**, 181–185.
22. Wang N., Li X., Wang Y., Hou Y. Synthesis of ZnO/TiO_2 Nanotube Composite Film by a Two-step Route. *Mater Lett*. 2008, **62**, 3691–3693.
23. Shaogui Y., Xie Q., Xinyong L., Yazhi L. Preparation, Characterization and Photoelectrocatalytic Properties of Nanocrystalline Fe_2O_3/TiO_2 , ZnO/TiO_2 , and $Fe_2O_3/ZnO/TiO_2$ Composite Film Electrodes Towards Pentachlorophenol Degradation. *Phys Chem Chem Phys*. 2004, **6**, 659–664.
24. Dakhel A.A. Structural and Optical Properties of Evaporated Zn Oxide, Ti Oxide and $Zn-Ti$ Oxide Films. *Appl Phys A*. 2003, **77**, 677–682.

25. Kwon T.-H., Park S.-H., Ryu J.-Y., Choi H.-H. Zinc Oxide thin Film Doped with Al_2O_3 , TiO_2 and V_2O_5 as Sensitive Sensor for Trimethylamine Gas. *Sens Actuators B*. 1998, **46**, 75–79.
26. Дасоян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В. *Технология электрохимических покрытий*. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1989. 391 с.
27. Zhang Z., Yuan Y., Linhong L., Yuxiao C. Preparation and Photoelectrocatalytic Activity of ZnO Nanorods Embedded in Highly Ordered TiO_2 Nanotube Arrays Electrode for azo-dye Degradation. *J Hazard Mater*. 2008, **158**, 517–522.
28. Zhang X.D. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New-York: Plenum Press, 1996. 475 p.
29. Degen A., Kosec M. Effect of pH and Impurities on the Surface Charge of Zinc Oxide in Aqueous Solution. *J Europ Ceram Soc*. 2000, **20**, 667–673.
30. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А. Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана. *Российские нанотехнологии*. 2009, **4**(5–6), 78–82.
31. Исаев А.Б., Магомедова Г.А., Закараева Н.А., Адамдзиева Н.К. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление азокрасителя хромового коричневого с использованием в качестве катализатора TiO_2 . *Кинетика и катализ*. 2011, **52**(2), 204–208.
32. Serpon N., Salinaro A. Terminology, Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis. Part I: Suggested Protocol (Technical Report). *Pure and Appl Chem*. 1999, **71**(2), 303–320.
33. Любина Т.П., Козлова Е.А. Новые фотокатализаторы на основе сульфидов кадмия и цинка для выделения водорода из водных растворов Na_2S – Na_2SO_3 при облучении видимым светом. *Кинетика и катализ*. 2012, **53**(2), 197–205.
34. Ашуркевич К.В., Николаенко И.А., Борисенко В.Е. Формирование и свойства фотокаталитических толстых пленок с диоксидом титана. *Доклады БГУИР*. 2012, **6**(68), 1–6.
35. Silva C.G. *Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants*, Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical and Biological Engineering, at the Faculty of Engineering, University of Porto 2008. 195 p.
36. Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Andreeva D., Kitova S. Characterization and Photocatalytic Activity of Au/ TiO_2 thin Films for azo-dye Degradation. *J Catalysis*. 2003, **220**, 127–135.
37. Wang C., Rabani J., Bahnemann D.W., Dohrmann J.K. Photonic Efficiency and Quantum Yield of Formaldehyde Formation from Methanol in the Presence of Various TiO_2 Photocatalysts. *J Photochem Photobiol A: Chem*. 2002, **148**, 169–176.

Поступила 02.04.14

После доработки 05.06.14

Summary

The $\text{Ti}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ coatings on titanium alloys in alkaline electrolyte solutions based on $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and KOH were synthesized by the anodic oxidizing method. The elemental composition and the morphology of the synthesized materials were investigated by the scanning electronic spectroscopy; the photocatalytic properties of the studied coatings were determined. It was found that the $\text{Ti}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ coatings on the VT1-0 alloys with 1% wt. zinc have the highest photocatalytic activity in the oxidation reaction of the methyl orange azo-dye under UV irradiation. The process rate constants, synergy factors, and quantum efficiency for those coatings were calculated.

Keywords: anodic oxidation, $\text{Ti}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ coatings, photocatalytic activity, azo-dyes.