

УДК 621.35

doi:10.20998/2413-4295.2021.03.14

ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ МЕТАЛОКСИДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ДОПОВАНИХ d-ЕЛЕМЕНТАМИ СПЛАВІВ ТИТАНУ

М. Д. САХНЕНКО¹, І. І. СТЕПАНОВА², С. І. ЗЮБАНОВА¹, А. В. ДЖЕНЮК¹, С. М. ІНДИКОВ¹

¹Кафедра фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» м. Харків, УКРАЇНА

²Кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» м. Харків, УКРАЇНА

АНОТАЦІЯ Досліджено Co-, W-, Mo- та Zn- вмісні гетеро-оксидні наноструктуровані покриття на титані та його сплавах, сформовані методом плазмо-електролітного оксидування (ПЕО) у гальваностатичному режимі з лужних електролітів. Морфологію поверхні сформованих покриттів вивчали методом сканівної мікроскопії на мікроскопі ZEISS EVO 40XVP. Фазовий склад одержаних покриттів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2. Фотокаталітичну активність плівок ZnO-WO₃/TiO₂, ZnO-MoO₃/TiO₂, ZnO-Co₃O₄/TiO₂, CoO-WO₃/TiO₂ тестували в модельній реакції розкладання водного розчину барвника метилового жовтогогарячого з концентрацією 12,2·10⁻⁵ моль/л (МЖ) при УФ опроміненні. Показано, що при плазмо-електролітному оксидуванні титану та його сплавів у лужних дифосфатних електролітах в режимі «спадаючої потужності» формуються гетероструктурні композиції з мікроглобулярною морфологією поверхні. Підтверджено можливість керування фазовим та елементним складом оксидних шарів, а також топографією поверхні за рахунок зміни складу електроліту і вмісту окремих компонентів, а також режимів формування. Сформовані у ПЕО-режимах гетерооксидні покриття різняться складом і морфологією поверхні, але всі виявляють фотокаталітичні властивості різного ступеню активності. Дослідження за допомогою УФ-тестування фотокаталітичної активності одержаних покриттів в реакції розкладання азобарвника дозволило провести ранжування гетерооксидних систем за означеним параметром. Так, ступінь розкладання МЖ на плівках ZnO-WO₃/TiO₂ за 50 хвилин склала 23 %. Метал-оксидні системи ZnO-Co₃O₄/TiO₂ мали схожі характеристики ступеню розкладання – 21 %. Інкorporація оксидів CoO та WO₃ до складу покриття знизило каталітичну активність системи до 19 %. Нестабільний режим формування оксидів ZnO-MoO₃/TiO₂ та низька швидкість процесу вплинули на якість каталітичної активності покриття, що зменшили ступінь розкладання МЖ до значень, притаманних монооксиду оксиду титану Ti/TiO₂ без допантів. Порівняння кількісних характеристик властивостей отриманих покриттів дозволило визначити вплив допантів, інкорпорованих до складу метал-оксидних систем, на їх фотокаталітичну активність.

Ключові слова: плазмо-електролітне оксидування; фотокаталітична активність; гетеро- оксидні покриття; сплави титану; d –елементи

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF METAL OXIDE SYSTEMS BASED ON DOPED d-ELEMENTS OF TITANIUM ALLOYS

М. SAKHNENKO¹, I. STEPANOVA², S. ZYUBANOVA¹, A. DJENYUK¹, S. INDYKOV¹

¹Department of Physical Chemistry National Technical University "KhPI", Kharkiv, UKRAINE

²Department of General and Inorganic Chemistry National Technical University "KhPI", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT CO-, W-, MO- and Zn-containing hetero-oxide nanostructured coatings on titanium and its alloys formed by plasma-electrolyte oxidation in galvanostatic mode from alkaline electrolytes were investigated. The morphology of the surface of the formed coatings was studied by scanning microscopy on the Zeiss Evo 40XVP microscope. The phase composition of the obtained coatings was determined on the X-ray diffractometer Drone-2. Photocatalytic activity of ZnO-WO₃/TiO₂ films, ZnO-MOO₃/TiO₂, ZnO-Co₃O₄/TiO₂, CoO-WO₃/TiO₂ tested in a model reaction of decomposition of an aqueous solution of azo dye with a concentration of 12,2·10⁻⁵ mol/L (MO) at UV irradiation. It is shown that with plasma-electrolyte oxidation of titanium and its alloys in alkaline diphosphate electrolytes in the mode of «drop-down power» forming heterostructural composites with micro-globular surface morphology. The possibility of controlling the phase and elemental composition of oxide layers, as well as the topography of the surface by changing the composition of the electrolyte and the content of individual components, as well as the modes of formation is confirmed. Heteroxide coatings formed in PEO modes differ in composition and surface morphology, but all exhibit photocatalytic properties of varying degrees of activity. The study of the photocatalytic activity of the obtained coatings in the azo dye decomposition reaction by means of UV testing allowed to rank the heteroxide systems according to the specified parameter. Thus, the degree of decomposition of MF on ZnO-WO₃/TiO₂ films in 50 minutes was 23 %. Metal oxide systems ZnO-Co₃O₄/TiO₂ had similar characteristics of the degree of decomposition – 21 %. The incorporation of CoO and WO₃ oxides into the coating composition reduced the catalytic activity of the system to 19 %. The unstable mode of formation of ZnO-MoO₃/TiO₂ oxides and the low speed of the process have affected the quality of the catalytic coating activity, reduced the degree of decomposition of MO to values of titanium monoxide Ti/TiO₂ without dopants. Comparison of quantitative characteristics of the properties of the obtained coatings allowed to determine the effects of dopants, incorporated into metal oxide systems, on their photocatalytic activity.

Keywords: plasma-electrolyte oxidation; photo-catalytic activity; hetero-oxide coatings; titanium alloys; d-elements

Вступ

Плазмо-електролітне оксидування (ПЕО) – це процес формування оксидних шарів на металах і

сплавах у електролітах під дією електричних іскрових і/або мікродугових розрядів. Відмінності цього процесу від класичного оксидування дозволяють

вводити до складу покриттів, що формуються, компоненти електроліту. Функціональні властивості ПЕО-покриттів, отриманих на металевих носіях, залежать від спектру різних чинників, зокрема, складу та морфології їх поверхні. Розмаїття гетерооксидних покриттів на титані та його сплавах визначає напрями використання покриттів у ролі захисних, біоінертних або каталітично активних матеріалів, зокрема електро- та фотокаталізаторів [1-5]. Останнім часом проведено численні дослідження фотокаталітичних властивостей модифікованих покриттів на основі титан (IV) оксиду, але особливу увагу приділено вивченню впливу добавок d- і p-елементів на ефективність їх дії [5,6]. Тому з'ясування впливу режимів синтезу та природи компонентів, що входять до складу покриттів і дозволяють цілеспрямовано змінювати склад і морфологію поверхні ПЕО- покриттів на нано- та мікрорівні, є перспективним та актуальним завданням, що і зумовило мету дослідження.

Мета роботи

Метою роботи є дослідження фотокаталітичних властивостей гетерогенних систем, допованих d-елементами на сплавах титану для детоксикації газових середовищ.

Матеріали і методи

Гетерооксидні ПЕО-покриття формували на пластинах із сплаву титану ВТ1-0 (вміст Ті -99%). Для уніфікації вихідного стану поверхні та видалення природної плівки зразки знежирювали у розчині карбонату натрію та травили у суміші нітратної та фторидної кислот (1:3) із промивкою у проточній воді. Покриття наносили в електролітах, які склалися з суміші розчинів дифосфату лужного металу, оксиду Zn(II) та сполук W(VI), Mo (VI) або Co (II). Склад електролітів та режими електролізу наведено у табл. 1. Для отримання Zn-вмісних ПЕО-покриттів використовували електроліти – суспензії з диспергованими частинками оксиду цинку. Інші електроліти готували з водних розчинів солей вольфраму, кобальту або молібдену, розчинених у дистильованій воді з послідовним додаванням до розчину дифосфату лужного металу. Вольфрамат та молібдати лужних металів, які утворені сильною основою та кислотами середньої сили ($K_d \text{WO}_4^{2-} = 6,3 \cdot 10^{-3}$ і $K_d \text{MoO}_4^{2-} = 2,9 \cdot 10^{-3}$), гідролізу у лужному середовищі не піддаються, чим зумовлюють рН розчинів електролітів у межах 10–12.

Оксидування проводили в гальваностатичному режимі одностадійно при густині струму 2,0–10 А/дм² та максимальній напрузі $U_{\phi} = 100\text{--}250\text{В}$ протягом 10–30 хвилин при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту. Поляризацію здійснювали від джерела постійного струму Б5-50. Формування фази покриттів у ПЕО режимі починалося за 20–60 секунд від моменту вмикання струму. Після аноду-

вання пластини промивали дистильованою водою та висушували при кімнатній температурі.

Морфологію поверхні сформованих покриттів вивчали методом сканівної мікроскопії на мікроскопі ZEISS EVO 40XVP. Топографію одержаних шарів досліджували методом атомно-силової мікроскопії на мікроскопі НТ-206. Хімічний склад покриттів визначали на енерго-дисперсійному спектрометрі Oxford INCA Energy 350 з програмним забезпеченням SmartSEM. Фазовий склад одержаних покриттів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.

Фотокаталітичну активність плівок ZnO-WO₃/TiO₂, ZnO-MoO₃/TiO₂, ZnO-Co₃O₄/TiO₂, CoO-WO₃/TiO₂ тестували в модельній реакції розкладання водного розчину барвника метилового жовтогогарячого (МЖ) при УФ опроміненні. Експерименти проводили у скляному реакторі об'ємом 50 мл, обладтаному магнітною мішалкою (швидкість обертання 100 об/хв) при кімнатній температурі в присутності кисню повітря. Опромінення проводили УФ лампою ДРТ-125-1 (діапазон випромінювання 230–400 нм, потужність 125 Вт), яку розташовували безпосередньо над розчином на відстані 5 см від зразка.

Пластину носія з гетерооксидним покриттям робочою площею 7 см² занурювали у скляний реактор, що містив 25 см³ розчину МЖ з початковою концентрацією 40 мг/л. Перед опромінюванням фотокаталізатор витримували без доступу світла у реакторі з МЖ 30 хв. до встановлення сорбційної рівноваги, після чого систему опромінювали протягом 70 хв. Вимірювання концентрації МЖ проводили кожні 5 хв в інтервалі часу 0–70 хв спектрофотометром КФК-2 за оптичною щільністю при $\lambda = 490\text{нм}$. Ступінь окиснення МЖ визначали як відношення $(C_{\tau} - C_0) / C_0$, де C_0 і C_{τ} – концентрації МЖ в початковий момент і у момент часу τ , відповідно, і за отриманими значеннями будували хронограми розкладання [1].

Результати експерименту та їх обговорення

Формування ПЕО-покриттів в електролітах, до складу яких входили сполуки солей перехідних металів та оксидів d-елементів (табл. 1), дозволило отримати гетерооксидні композити. Синтез у ПЕО режимах відмінних за складом та структурою оксидних композицій на поверхні твердого носія з вентиляного металу або його сплаву відбувався за рахунок перебігу анодної реакції у режимі пробою, де у зоні розряду температури можуть сягати 2000°C. Додавання до електроліту сполук, які містять метал у складі оксигенвмісних аніонів, забезпечує підвищений вміст оксидів металу в складі покриттів та збільшує питому площу поверхні, що прогнозовано має сприяти зростанню каталітичної активності синтезованих матеріалів. За результатами досліджень встановлено, що збільшення концентрації компонентів вище 1,0 моль/дм³ негативно впливає на якість отриманих покриттів і робить поверхневі шари крихкими та нерівномірними, а завелика кількість сполук

фосфору у плівках негативно впливає на каталітичні властивості отриманих зразків.

Хронограми напруги у процесі формування гетерооксидних покриттів на титані у дифосфатних електролітах мають традиційно класичний вигляд – три характерні ділянки [7]. Початковою є доіскрова ділянка лінійної форми, що відповідає зростанню товщини оксидного шару. Для всіх досліджуваних електролітів час виходу на напругу іскріння складає 10–60 с. Виключення становить електроліт, який містить MoO_4^{2-} -іони, для якого цей термін зростає до 150–200 с.

Область іскрового формування оксидних покриттів на хронограмах (друга ділянка) плавно переходить у плато, при цьому час переходу майже однаковий для всіх електролітів – 180 с.

Таблиця 1 – Склад електролітів та параметри синтезу ПЕО-покриттів.

| № з/п | Склад електроліту | | Час початку іскріння, с. | Напруга початку іскріння, В | Час формування, х | Робоча напруга, В |
|-------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| | Компоненти | Концентрація, моль/дм ³ | | | | |
| 1 | $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,5 | 30 | 80 | 25 | 120 |
| | Na_2WO_4 | 0.1 | | | | |
| | ZnO | 0.1 | | | | |
| 2 | $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,5 | 60 | 100 | 20 | 120-130 |
| | CoSO_4 | 0,1 | | | | |
| | ZnO | 0,1 | | | | |
| 3 | $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,5 | 120 | 70 | 25 | 120-130 |
| | Na_2WO_4 | 0,05 | | | | |
| | CoSO_4 | 0,05 | | | | |
| 4 | $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,5 | 180 | 120 | 20 | 260 |
| | Na_2MoO_4 | 0,1 | | | | |
| | ZnO | 0,1 | | | | |

Область іскрового формування оксидних покриттів на хронограмах поступово переходить у третю ділянку, яка має форму плато при максимальному значенні напруги формування покриттів. Час виходу режиму на плато майже однаковий для усіх електролітів і становить близько 180 с. Після цього процес стабілізується та перебігає за іскрових і дугових розрядів, які супроводжуються кавітацією парогазових бульбашок. Розряди рівномірно локалізуються по всій поверхні зразків, що забезпечує інкорпорацію компонентів електроліту до складу оксидної плівки з високотемпературними перетвореннями у зоні іскріння.

Як відомо [9], ґратки оксидів вольфраму та молібдену допускають відхилення від стехіометрії, що зумовлює дефіцит кисню і надає оксидам фотокаталітичні властивості, особливо у реакціях розкладання органічних сполук. Якщо врахувати наявність значної кількості вакансій кисню в оксидах вольфраму та молібдену та різноманітні їх модифікації (кубічна, гексагональна, ромбічна та моноклінна), то цілком очікуваним є наявність

каталітичних, зокрема фотокаталітичних властивостей у отриманих покриттів. Саме цьому значну увагу було приділено отриманню покриттів, легованих оксидами вольфраму та молібдену, які формувались у ПЕО режимах з відповідних електролітів (табл. 1).

Морфологія поверхні та аналіз розподілу вмісту легувальних компонентів по поверхні покриттів свідчать, що збільшення концентрації вольфраматів у електроліті призводить до симпатної зміни вмісту оксиду вольфраму у покритті, що дозволяє отримати більш компактну коралоподібну структуру (рис. 1). Кількісний склад покриттів вказує на підвищений приблизно на 8 % вміст сполук вольфраму на поверхні кратерів порівняно з дном.

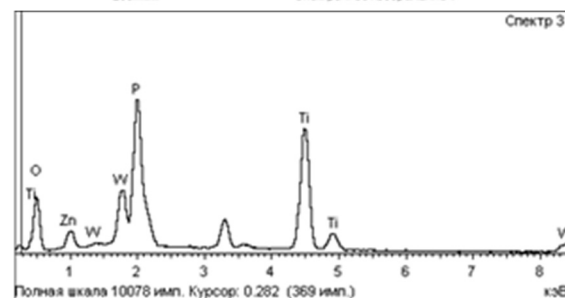
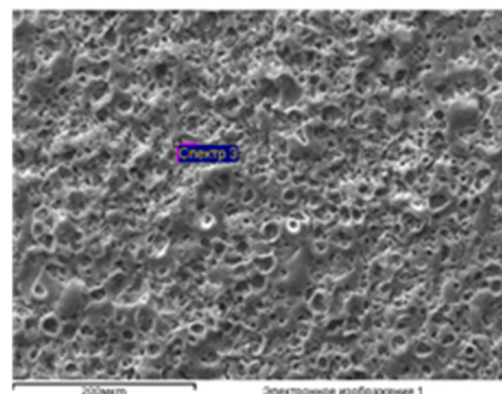


Рис. 1 – Морфологія поверхні $\text{ZnO-WO}_3/\text{TiO}_2$ покриттів, отриманих у електроліті №1 та їх склад (атомний %): O–46.30; P–23.75; Ti–21.44; Zn–4.67; W–3.83

Формування молібденвмісних ПЕО-покриттів з електроліту №4 (табл. 1), супроводжується підвищеною напругою іскріння (120 В) та максимальною напругою формування (180–250 В). Вихід процесу на плато (третя ділянка хронограми) був у 2–3 рази довшим, а процес перебігав нестабільно з коливаннями напруги та зі зменшенням інтенсивності іскоутворення. Практично відсутній приріст ваги зразків вказує на низьку швидкість процесу, тому можна припустити, що наявність MoO_4^{2-} -іону в електроліті сприяє утворенню на поверхні зразків пасивних плівок, що гальмує швидкість формування ПЕО-покриттів. За результатами рентгенофазового аналізу було встановлено, що до складу аморфного оксиду отриманих покриттів інкорпорується кристалічний оксид MoO_3 та кристалічний ZnO при

наявності оксидів титану. Триоксид молібдену має структуру кристалічного ReO_3 (тип рутилу) та, як і оксид вольфраму, характеризується дуже складною хімічною структурою [9, 10]. Оксид молібдену (VI) та оксид вольфраму (VI) є напівпровідниками з питомим опором: ρ (Ом·см) = 10^5 – 10^8 та 10^3 – 10^5 , відповідно. Якщо порівняти зі значеннями оксидів цинку та титану (IV), які мають електронну провідність ρ (Ом·см) = $3 \cdot 10^{-4}$ та 10^{-3} , відповідно [10], стає зрозумілим зростання енерговитрат на процес формування плівок, допованих оксидами молібдену.

У покриттях, отриманих з електролітів, що містять іони Co^{2+} та WO_4^{2-} (№ 3 в табл. 1), виявлено значно менше сполук вольфраму, ніж у зразках з $\text{ZnO-WO}_3/\text{TiO}_2$ покриттями, отриманих з електроліту №1. При цьому, морфологія поверхні отриманих зразків змінюється у напрямку нерівномірного та більше розвиненого рельєфу (рис. 2). Аналізуючи елементний склад поверхні покриттів $\text{CoO-WO}_3/\text{TiO}_2$ слід зазначити, що вміст елементів майже не відрізняється як на поверхні кратерів, так і в упадинах.

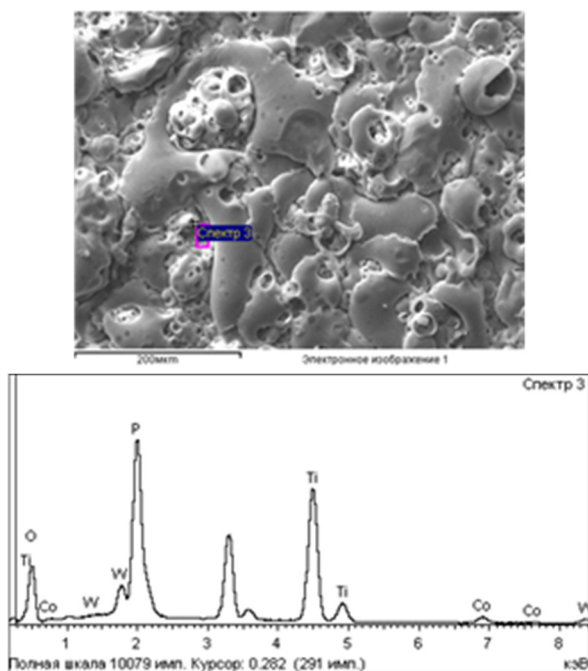


Рис. 2 – Морфологія поверхні $\text{CoO-WO}_3/\text{TiO}_2$ покриттів, отриманих у електроліті №3 та їх склад (атомний %): O–59.68; P–15.72; K–5.53; Ti–16.51; Co–1.30; W–1.26

У процесі формування $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ покриттів (електроліт №2) у ПЕО- режимі осциляцій напруги не відбувалось, процес перебігав стабільно при напрузі формовки 120В. Отриманні покриття мали нерівномірну коралоподібну геометрію поверхні.

Тестування фотокаталітичної активності одержаних покриттів в реакції розкладання азобарвника дозволило провести ранжування гетерооксидних систем за означеним параметром [12]. Так, ступінь розкладання МЖ на отриманих плівках

$\text{ZnO-WO}_3/\text{TiO}_2$ за 50 хвилин склала 23 % (рис. 3). Нестабільний режим формування оксидів $\text{ZnO-MoO}_3/\text{TiO}_2$ та низька швидкість процесу впливають на кінцевий результат – зменшення каталітичної активності покриттів, що і засвідчила експериментальна перевірка (рис. 3). Каталітична активність Co^{2+} та WO_4^{2-} -вмісних покриттів також зменшується відносно з $\text{ZnO-WO}_3/\text{TiO}_2$ покриттів, на що вказує зниження ступеню розкладання азобарвника МЖ (рис. 3), в той час як покриття $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ за цим показником наближаються до кращих зразків у наших дослідженнях, тобто до $\text{ZnO-WO}_3/\text{TiO}_2$ покриттів (рис.3). Співставлення властивостей гетерооксидних систем за фотокаталітичною активністю з покриттям нелегованим TiO_2 (рис.3) засвідчила очікуваний факт суттєвого впливу допування d-елементами на підвищення функціональних властивостей монооксидної матриці [1]. Крім того, можна стверджувати цілком доведеним той факт, що за геометрією і характером формувальних ПЕО- залежностей можна прогнозувати і поведінку гетерооксидних систем в реакціях фотокаталітичного розкладання визначених груп токсикантів [11]. Імовірно, така залежність має існувати і по відношенню до гетерогенного каталізу взагалі, та, зокрема, електрокаталізу, хоча ці спостереження мають бути доведеними за результатами широкої експериментальної перевірки.

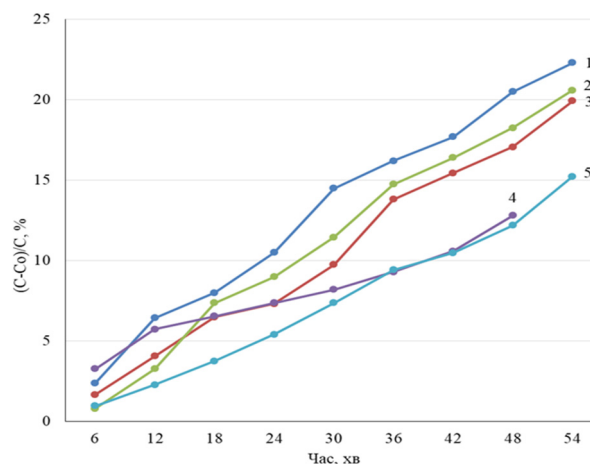


Рис. 3 – Вплив складу гетерооксидних систем на ступінь розкладання азобарвника МЖ при УФ-опроміненні: 1 – $\text{ZnO-WO}_3/\text{TiO}_2$, 2 – $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$; 3 – $\text{CoO-WO}_3/\text{TiO}_2$; 4 – $\text{ZnO-MoO}_3/\text{TiO}_2$, 5 – Ti/TiO_2

Висновки

При плазмо-електролітному оксидуванні титану та його сплавів у лужних дифосфатних електролітах формуються гетероструктурні композиції з мікроглобулярною морфологією поверхні. Керувати фазовим та елементним складом оксидних шарів, а також топографією поверхні можна за рахунок зміни складу електроліту і вмісту окремих компонентів, а також режимів формування.

Отримані гетерооксидні покриття різняться складом і морфологією поверхні, але усі виявляють фотокаталітичні властивості різного ступеню активності. За результатами досліджень найвищу активність у реакції розкладання водного розчину азобарвника метилового жовтогогарячого при УФ-опроміненні виявили метал-оксидні системи $ZnO-WO_3/TiO_2$ та $ZnO-Co_3O_4/TiO_2$.

Порівняння кількісних характеристик властивостей отриманих покриттів дозволило визначити вплив допантів, інкорпорованих до складу метал-оксидних систем, на їх фотокаталітичну активність.

Список літератури

1. Zaleska A. Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering*. 2008. Vol. 2. P. 157–164. doi: 10.2174/187221208786306289.
2. Khairy M., Zakaria W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2014. Vol. 23. P. 419–426. doi: 10.1016/j.ejpe.2014.09.010.
3. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Galak A., Petrukhin S. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Interprise Technologies*. 2017. Vol. 5. № 10 (89). P. 12–18. doi: 10.15587/1729-4061.2017.109885.
4. Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Medkov M. A., Adigamova M. V., Sergienko V. I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. Part C. P. 1219–1235. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
5. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Myrna T. Y. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*. 2017. Vol. 24. № 2. P. 303–310. doi: 10.15407/fm24.02.303.
6. Vasil'eva M. S., Rudnev V. S., Ustinov A. Yu. et al. Nickel- and Copper-Containing Oxide Films on Titanium. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009. Vol. 54. No. 11. P. 1708–1712. doi: 10.1134/S0036023609110059.
7. *Photoactive Inorganic Nanoparticles: Surface Composition and Nanosystem Functionality (Micro and Nano Technologies Series)* / Edited by Julia Pérez Prieto, María González Béjar. Elsevier, 2019. 284 p.
8. Karakurkchi H. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Zubanova S. I., Stepanova I. I. Corrosion and Physicomechanical Properties of the Coatings on AK12M2MgN Alloy Formed by Plasma-Electrolytic Oxidation. *Mater. Sci.* 2020. Vol. 55. P. 693–702. doi: 10.1007/s11003-020-00360-x.
9. Hatel R., Baitoul M. Nanostructured Tungsten Trioxide (WO₃): synthesis, structural and morphological investigations. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2019. 1292. 012014. doi: 10.1088/1742-6596/1292/1/012014.
10. Yar-Mukhamedova G. Sh., Sakhnenko N. D., Ved M. V. *Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties*. Almaty: Kazakh University, 2020. 180 p.
11. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Karakurkchi A. V. *Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes*. Chapter 38: in the book Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies and Applications: O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). Springer AG, 2017. V. 195. P. 507–531.

12. Karakurkchi Ann, Sakhnenko Nikolay, Ved' Maryna, Luhovskyi Ihor, Drobakha Hryhoriy, and Mayba Maryna. The Features of plasma electrolytic formation of Manganese and Cobalt containing composites on Aluminum alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. Article ID 6381291. 13 pages. doi: 10.1155/2019/6381291.

References (transliterated)

1. Zaleska A. Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering*, 2008, Vol. 2, pp. 157–164, doi: 10.2174/187221208786306289.
2. Khairy M., Zakaria W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2014, Vol. 23, pp. 419–426, doi: 10.1016/j.ejpe.2014.09.010.
3. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Galak A., Petrukhin S. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Interprise Technologies*, 2017, Vol. 5, 10 (89), pp. 12–18, doi: 10.15587/1729-4061.2017.109885.
4. Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Medkov M. A., Adigamova M. V., Sergienko V. I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surface and Coatings Technology*, 2016, Vol. 307, Part C, pp. 1219–1235. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
5. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Myrna T. Y. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*, 2017, Vol. 24, 2, pp. 303–310, doi: 10.15407/fm24.02.303.
6. Vasil'eva M. S., Rudnev V. S., Ustinov A. Yu. et al. Nickel- and Copper-Containing Oxide Films on Titanium. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, Vol. 54, No. 11, pp. 1708–1712, doi: 10.1134/S0036023609110059.
7. *Photoactive Inorganic Nanoparticles: Surface Composition and Nanosystem Functionality (Micro and Nano Technologies Series)* / Edited by Julia Pérez Prieto, María González Béjar, Elsevier, 2019, 284 p.
8. Karakurkchi H. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Zubanova S. I., Stepanova I. I. Corrosion and Physicomechanical Properties of the Coatings on AK12M2MgN Alloy Formed by Plasma-Electrolytic Oxidation. *Mater. Sci.*, 2020, Vol. 55, pp. 693–702, doi: 10.1007/s11003-020-00360-x.
9. Hatel R., Baitoul M. Nanostructured Tungsten Trioxide (WO₃): synthesis, structural and morphological investigations. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 2019, 1292, 012014, doi: 10.1088/1742-6596/1292/1/012014.
10. Yar-Mukhamedova G. Sh., Sakhnenko N. D., Ved M. V. *Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties*. Almaty: Kazakh University, 2020, 180 p.
11. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Karakurkchi A. V. *Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes*. Chapter 38: in the book Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies and Applications: O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.), Springer AG, 2017, V. 195, P. 507–531.
12. Karakurkchi Ann, Sakhnenko Nikolay, Ved' Maryna, Luhovskyi Ihor, Drobakha Hryhoriy, and Mayba Maryna. The Features of plasma electrolytic formation of Manganese and Cobalt containing composites on Aluminum alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, Vol. 2019, Article ID 6381291, 13 pages, doi: 10.1155/2019/6381291.

Відомості про авторів (About authors)

Сахненко Микола Дмитрович - доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Mykola Sakhnenko – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Physical Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Степанова Ірина Ігорівна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-7465-868x; e-mail: stepanova@kpi.kharkov.ua.

Ірина Степанова – Candidate of Technical Sciences, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate Professor of Department of General and Inorganic Chemistry, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-7465-868x; e-mail: stepanova@kpi.kharkov.ua.

Зюбанова Світлана Іванівна – науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра фізичної хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-4215-4190.

Svitlana Zyubanova – Scientist National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Physical Chemistry, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-4215-4190.

Дженюк Анатолій Володимирович – доцент кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-6360-9425; e-mail: gene220453@gmail.com .

Anatoly Djenyuk – Department of Physical Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-6360-9425; e-mail: gene220453@gmail.com

Індіков Сергій Миколайович аспірант кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-9156-3324; e-mail: syrj86483@gmail.com.

Sergey Indykov – postgraduate student, Department of Physical Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-9156-3324; e-mail: syrj86483@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Сахненко М. Д., Степанова І. І., Зюбанова С. І., Дженюк А. В., Індіков С. М. Фотокаталітична активність металоксидних систем на основі допованих d-елементами сплавів титану. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2021. № 3 (9). С. 97-102. doi:10.20998/2413-4295.2021.03.14.

Please cite this article as:

Sakhnenko M., Stepanova I., Zyubanova S., Djenyuk A., Indykov S. Photocatalytic activity of oxide systems based on doped d-elements of titanium alloys. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2021, no. 3 (9), pp. 97-102, doi:10.20998/2413-4295.2021.03.14.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Сахненко Н. Д., Степанова И. И., Зюбанова С. И., Дженюк Ф. В., Индыков С. М. Фотокаталитическая активность металлоксидных систем на основе допированных d-элементами сплавов. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2021. № 3 (9). С. 97-102. doi:10.20998/2413-4295.2021.03.14.

АННОТАЦІЯ Исследованы Co-, W-, Mo- и Zn- содержащие гетеро- оксидные наноструктурированные покрытия на титане и его сплавах, сформированные методом плазменно-электролитного окислирования (ПЭО) в гальваностатическом режиме из щелочных электролитов. Морфологию поверхности сформированных покрытий изучали методом сканирующей микроскопии на микроскопе ZEISS EVO 40XVP. Фазовый состав полученных покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Фотокаталитическую активность пленок ZnO-WO₃/TiO₂, ZnO-MoO₃/TiO₂, ZnO-Co₃O₄/TiO₂, CoO-WO₃/TiO₂ тестировали в модельной реакции разложения водного раствора красителя метилового оранжевого с концентрацией 12,2·10⁻⁵ моль/л (МО) при УФ облучении. Показано, что при плазменно-электролитном окислировании титана и его сплавов в щелочных дифосфатных электролитах в режиме «падающей мощности» формируются гетероструктурные композиции с микро-глобулярной морфологией поверхности. Подтверждена возможность управления фазовым и элементным составом оксидных слоев, а также топографией поверхности за счет изменения состава электролита и содержания отдельных компонентов, а также режимов формирования. Сформированные в ПЭО-режимах гетерооксидные покрытия отличаются составом и морфологией поверхности, но все проявляют фотокаталитические свойства разной степени активности. Исследования с помощью УФ тестирования фотокаталитической активности полученных покрытий в реакции разложения азокрасителя позволило провести ранжирование гетерооксидных систем за указанным параметром. Так, степень разложения МО на полученных пленках ZnO-WO₃/TiO₂ за 50 минут составила 23 %. Металл-оксидные системы ZnO-Co₃O₄/TiO₂ имели схожие характеристики степени разложения - 21 %. Инкорпорация оксидов CoO и WO₃ в состав покрытия снизило каталитическую активность системы до 19 %. Нестабильный режим формирования оксидов ZnO-MoO₃/TiO₂ и низкая скорость процесса повлияло на качество каталитической активности покрытия, уменьшило степень разложения МО до значений монооксида титана Ti/TiO₂ без допанта. Сравнение количественных характеристик свойств получаемых покрытий позволило определить влияние допанта, инкорпорированных в состав металл-оксидных систем на их фотокаталитическую активность.

Ключевые слова: плазменно-электролитное окислирование; фотокаталитическая активность; гетеро-оксидные покрытия; сплавы титана; d-элементы

Надійшла (received) 29.08.2021