

I. I. СТЕПАНОВА, М. Д. САХНЕНКО, Н. Б. МАРКОВА, А. М. КОРОГОДСЬКА, Г. В. КАРАКУРКЧИ, С. М. ІНДИКОВ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНОГО ОКСИДУВАННЯ НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРООКСИДНИХ ПОКРИВІВ

Наведено результати досліджень впливу параметрів плазмо-електролітного оксидування в розчинах дифосфатного електроліту металевих платформ зі сплавів титану, як основи для формування гетерооксидних покриттів з фотокаталітичною активністю, на рівень їх функціональних властивостей. Встановлено, що отримані в режимах ПЕО на платформах зі сплавів титану гетерооксидні покриття, до складу яких було інкорпоровано в ролі допантів сполуки цинку та вольфраму, демонструють фотокаталітичну активність в процесах деградації азобарвника під дією УФ опромінення. Підвищення концентрації оксигенвмісних сполук допантів в розчинах електролітів позитивно впливає на їх інкорпорацію до складу монооксидної матриці композиту та морфологію і каталітичні властивості отриманих покриттів. За результатами визначення морфологічних особливостей структури покриттів доведено, що порівняно з монооксидом титану, як матеріалу фотокаталітичної платформи, гетерооксидні покриття мають більш розвинену глобулярну мікроструктуру поверхні, що позитивно впливає на рівень їх функціональних показників. Доведено симбатну залежність між вмістом інкорпорованих допантів і питомою площею поверхні покриттів та їх фотокаталітичною активністю. Зазначено, що зміна фазової структури поверхневих шарів в процесі плазмо-електролітного формування покриття $\text{TiO}/\text{ZnO}-\text{WO}_3$ на поверхні металу-носія обумовлює і підвищення механічних характеристик отриманих покриттів, зокрема мікротвердості майже вдвічі. Отримані результати можуть стати підґрунтям створення функціональних матеріалів для каталітичного знешкодження природних, синтетичних і техногенних токсикантів, що призведе до вирішення низки екологічних проблем як під час воєнної кризи, так і у період поствоєнного відновлення країни.

Ключові слова: гетерооксидні композити, оксигенвмісні допанти, дифосфатний електроліт, сплави титану, морфологія поверхні, фотокаталітична активність.

I. I. STEPANOVA, M. D. SAKHNENKO, N. B. MARKOVA, A. M. KOROHODSKA, H. V. KARAKURKCHI, S. M. INDYKOV

STUDY OF THE INFLUENCE OF PLASMA-ELECTROLYTICE OXIDATION PARAMETERS ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF HETEROOXIDE COATINGS

The results of a study of the influence of the parameters of plasma-electrolytic oxidation in diphosphate electrolyte solutions of metal platforms made of titanium alloys, as the basis for the formation of heterooxide coatings with photocatalytic activity, on the level of their functional properties are presented. It has been established that heterooxide coatings obtained in PEO modes on titanium alloy platforms, in which zinc and tungsten compounds were incorporated as dopants, demonstrate photocatalytic activity in the processes of azo dye degradation under UV irradiation. An increase in the concentration of oxygen-containing compounds of dopants in electrolyte solutions has a positive effect on their incorporation into the composition of the monoxide matrix of the composite, morphology and catalytic properties of the obtained coatings. Based on the results of determining the morphological features of the structure of the coatings, it was proved that, compared with titanium monoxide, as a material for a photocatalytic platform, heterooxide coatings have a more developed globular surface microstructure, which positively affects the level of their functional performance. A symbatic dependence between the content of incorporated dopants and the specific surface area of coatings, as well as their photocatalytic activity, has been proven. It is noted that the change in the phase structure of the surface layers in the process of plasma-electrolytic formation of the $\text{TiO}/\text{ZnO}-\text{WO}_3$ coating on the surface of the carrier metal causes an increase in the mechanical characteristics of the resulting coatings, in particular, the microhardness almost doubles. The obtained results can become the basis for the creation of functional materials for the catalytic neutralization of natural, synthetic and man-made toxicants, which will lead to the solution of a number of environmental problems both during the war crisis and during the post-war reconstruction of the country.

Keywords: heterooxide composites, oxygen-containing dopants, diphosphate electrolyte, titanium alloys, surface morphology, photocatalytic activity.

И. И. СТЕПАНОВА, Н. Д. САХНЕНКО, Н. Б. МАРКОВА, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, А. В. КАРАКУРКЧИ, С. Н. ИНДЫКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНОГО ОКСИДОВАНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Представлены результаты исследований влияния параметров плазмо-электролитного оксидирования в растворах дифосфатного электролита металлических платформ из сплавов титана как основы для формирования гетерооксидных покрытий с фотокаталитической активностью на уровень их функциональных свойств. Установлено, что полученные в режимах ПЭО на платформах из титановых сплавов гетерооксидные покрытия, в состав которых были инкорпорированы в качестве допантов соединения цинка и вольфрама, демонстрируют фотокаталитическую активность в процессах деградации азокрасителя под действием УФ облучения. Повышение концентрации кислородсодержащих соединений допантов в растворах электролитов оказывает положительное влияние на их инкорпорацию в состав монооксидной матрицы композита, а также морфологию и каталитические свойства полученных покрытий. По результатам определения морфологических особенностей структуры покрытий доказано, что по сравнению с монооксидом титана как материала фотокаталитической платформы гетерооксидные покрытия имеют более развитую глобулярную микроструктуру поверхности, что положительно влияет на уровень их функциональных показателей. Доказана симбатная зависимость между содержанием инкорпорированных допантов и удельной площадью поверхности покрытий и их фотокаталитической активностью. Отмечено, что изменение фазовой структуры поверхностных слоев в процессе плазмо-электролитного формирования покрытия $\text{TiO}/\text{ZnO}-\text{WO}_3$ на поверхности металла-носителя обуславливает также повышение механических характеристик полученных покрытий, в частности, микротвердости, почти вдвое. Полученные результаты могут стать основой для создания функциональных материалов для каталитического обезвреживания природных, синтетических и техногенных токсикантов, что приведет к решению ряда экологических проблем как во время воєнного кризиса, так и в период поствоєнного восстановления страны.

Ключевые слова: гетерооксидные композиты, кислородсодержащие допанты, дифосфатный электролит, сплавы титана, морфология поверхности, фотокаталитическая активность.

Вступ. Сучасний стан наукових досліджень в Україні відбиває потребу у створенні інноваційних технологій та новітніх матеріалів для задоволення потреб промислових підприємств та, особливо, військово-промислового комплексу. До спектру таких матеріалів певним чином можна віднести і композиційні матеріали за участю оксидів d-елементів завдяки широкому спектру їх функціональних властивостей: висока адгезійна та механічна міцність, корозійна стійкість, електро- та фотокаталітична активність. Для створення таких матеріалів, головним чином їх зміцнювальної фази, використовують широкий спектр технологій, зокрема золь-гель методи, співосадження, гідротермальний, темплатний синтез та ін. Але в теперішній час більш практичним та менш витратним вважаються електрохімічні методи [1, 2], зокрема метод плазмо-електролітного оксидування (ПЕО), сенс якого полягає у формуванні гетерооксидних та наноструктурованих шарів на металах, головним чином вентильних, та їх сплавах у розчинах електролітів під дією електричних іскрових та (або) мікродугових розрядів [3]. Під дією таких розрядів на поверхні оброблених матеріалів перебігають електрохімічні та термолітичні реакції за участю компонентів електроліту та їх взаємодія з оксидами металу, наслідком яких є перетворення поверхневих шарів на відповідні гетерооксидні композити. Характерною особливістю цього процесу є формування покриттів, до складу яких інкорпуються компоненти електроліту [4]. У зв'язку з цим важливим аспектом технологічного процесу є обґрунтований вибір складу електроліту, компоненти якого беруть участь в формуванні покриттів та забезпечують певний рівень функціональних властивостей. Відомим є той факт, що останнім часом майже по всій території нашої країни суттєво загострився екологічний стан довкілля, а серед головних причин є руйнування промислових підприємств і об'єктів інфраструктури, зумовлених російською навалою, викиди автотранспорту, витоки значної кількості хімічних речовин із зруйнованих сховищ, складських приміщень і т.і. За таких обставин суттєво зростає потреба в засобах знешкодження токсичних речовин в рідкому і газоподібному станах [5], так і ефективних фільтро-вентиляційних систем кондиціонування повітря для облаштування стаціонарних і мобільних об'єктів авто- та бронетехніки. Серед найбільш перспективних безреагентних способів знешкодження токсикантів природного та техногенного походження значну увагу привертають фотокаталітичні, головними перевагами яких є доволі висока ефективність, незначна собівартість обладнання та енергоефективність в реалізації [6]. Саме цими обставинами зумовлена доцільність їх подальшого удосконалення саме в царині розробки фотокаталітичних матеріалів. Також відомо, що одним з найбільш розповсюджених з означеного класу матеріалів є титан (IV) оксид, але нагальною потребою залишається підвищення його

ефективності, головним чином, за рахунок легування [7]. Тому цілком істотним виглядає сучасний тренд електрохімічного матеріалознавства, який полягає у створенні моно- та гетерооксидних покриттів на сплавах титану за технологією ПЕО [8]. Метою даної роботи стало дослідження впливу режимів формування плазмо-електролітних покриттів на титані, допованих оксидами перехідних металів (W, Zn), та природи допантів на морфологію і фотокаталітичні властивості отриманих покриттів.

Методика експерименту. Пластини титанового сплаву ВТ1-0 розміром $10 \times 10 \times 1,0$ мм знежирювали у розчині карбонату натрію та травили у суміші нітратної та фторидної кислот (1:3) з промиванням у проточній воді. Покриття наносили в електроліті, який складався з суміші розчинів дифосфату лужного металу концентрацією $0,5$ моль/дм³, оксиду цинку (II) – з концентрацією у діапазоні $0,05 - 0,1$ моль/дм³ та натрію вольфрамату з концентрацією $0,01 - 0,2$ моль/дм³. Фосфатний розчин такої концентрації є сильнолужним ($pH \approx 12,5$) за рахунок гідролізу фосфат-іонів. Додавання натрію вольфрамату до дифосфатного електроліту призводить до значного збільшення електропровідності ($42,0$ мСм/см замість $23,4$ мСм/см) без значних змін pH, що сприяє підвищенню розсіювальної здатності.

Розчин оксиду цинку готували окремо при постійному перемішуванні до отримання суспензії з дисперсними частинками. Для отримання робочого електроліту, водні розчини оксиду цинку та солі вольфраму послідовно додавали до розчину дифосфату лужного металу, що призводило до утворення колоїдного розчину білого кольору. Поляризацію здійснювали від джерела постійного струму Б5-50 в гальваностатичному режимі одностадійно при густині струму $2,0 - 7,0$ А/дм² протягом 30 хв. при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту. Напруга початку іскріння залежала від складу електроліту та густини струму.

Фотокаталітичну активність гетерооксидних плівок ZnO-WO₃/TiO₂ тестували в модельній реакції розкладання водного розчину барвника метилового жовтогарячого (МЖ) при ультрафіолетовому опроміненні (УФ). Експерименти проводили у скляному реакторі об'ємом 50 мл, облаштованому магнітною мішалкою (швидкість обертання 100 об/хв), при кімнатній температурі за присутності кисню повітря. Опромінення проводили УФ лампою ДРТ-125-1 (діапазон випромінювання 230-400 нм, потужність 125 Вт), яку розміщували безпосередньо над розчином на відстані 5 см від зразка. Ступінь окиснення МЖ визначали за зміною концентрації реактанта C_0 і C_t – тобто концентрації МЖ у початковий момент і у момент часу t , відповідно, а за отриманими значеннями будували хронограми розкладання.

Вагову частку покриттів у досліджених системах розраховували за результатами вимірів ваги зразків до і після ПЕО. Морфологію поверхні зразків досліджували сканівним електронним мікроскопом

ZEISS EVO 40XVP. Аналіз фазового складу та структури отриманих покривів проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0.

Фізико-механічні властивості отриманих електролітичних покривів досліджували з використанням мікротвердоміра ПМТ-2 з навантаженням 0,1 кг та металографічного мікроскопу НЕОРНОТ-21 (збільшення в 100 разів) на обмежених за площею зразках. Значення кислотності електролітів вимірювали за допомогою приладу рН-150М.

Результати експерименту та їх обговорення.

Сенс роботи полягав у дослідженні впливу складу електроліту та режимів ПЕО на фотокаталітичні властивості бінарних та тернарних оксидних систем, оскільки саме такі аспекти досліджень мають створювати інформаційну базу для подальшого удосконалення багатокомпонентних гетерооксидних систем, як інноваційного напрямку створення новітніх матеріалів. Зауважимо, що бінарні системи є базовими для визначення тренду, а подальші напрацювання мають їх розвивати. Окрім цього, саме в багатокомпонентних системах імовірно очікувати прояв ефекту синергізму [9], який може призводити до суттєвого зростання кількісного рівня функціональних властивостей, хоча не виключається і реалізація зворотного ефекту, що може провокувати інгібування.

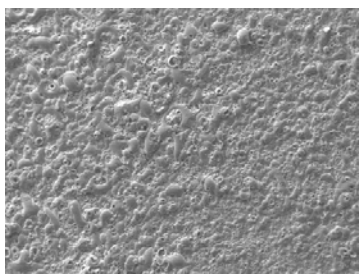
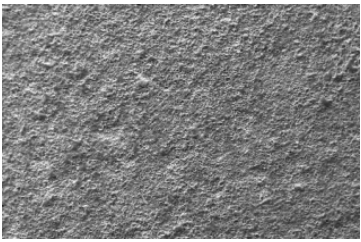
Досліджувані в роботі сполуки є відомими фотокаталітичними матеріалами [10 – 12], опрацьовано і ряд бінарних композицій, але справа полягає в застосуванні системного підходу до

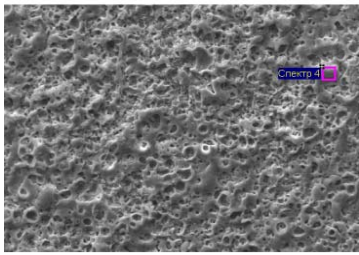

вирішення поставленого завдання. Як основу для формування базового електроліту взято дифосфат калію з подальшим додаванням розчинів вольфрамату лужного металу та оксиду цинку варійованих концентрацій. Якщо взяти до уваги той факт, що сполука Na_2WO_4 утворена сильним лугом та кислотою середньої сили ($K_d(\text{WO}_4^{2-}) = 6,3 \cdot 10^{-3}$), то її гідроліз у лужному середовищі не відбувається, а рН розчинів не виходить за межі 10 – 12. За таких умов оксидування сплавів титану в дифосфатних розчинах відбувається саме в режимі ПЕО, а вольфрамат-іони знаходяться переважно у вигляді аніонів WO_4^{2-} , тому отримані покриви будуть прогнозовано мати аморфну структуру з включеннями кристалічних фаз нестехіометричних оксидів вольфраму, титану та цинку.

За результатами попередніх досліджень було встановлено [6, 8], що найкращі за функціональними характеристиками покриви були отримані в розчині натрію дифосфату концентрацією 0,5 моль/дм³, тому подальші досліді проводили в електролітах за незмінного вмісту дифосфату при варіюванні концентрацій оксиду цинку та натрію вольфрамату. У процесі досліджень змінювали концентрацію компонентів досліджували зміни у морфології поверхні та каталітичні властивості покривів.

За результатами досліджень встановлено (табл. 1), що при підвищенні концентрації компоненту електроліту, у складі якого є оксигенвмісні частинки, вміст оксидів металу в складі покривів прогнозовано зростає.

Таблиця 1. – Режими формування, склад і морфологія поверхні оксидних покривів $\text{ZnO-WO}_3/\text{TiO}_2$ на титані

№ зразка	Параметри ПЕО		Склад покриву, ат.%	Морфологія поверхні
	Склад електроліту, моль/дм ³	Густина струму i , напруга початку іскріння U_s / напруга формування U_f		
1	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,5 Na_2WO_4 0,01 ZnO 0,1	$i = 6,0 \text{ A/дм}^2$ $U = 80/120 \text{ В}$	O – 60,76 P – 18,62 Ti – 13,73 W – 2,9 Zn – 3,98	
2	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,5 Na_2WO_4 0,05 ZnO 0,05	$i = 6 \text{ A/дм}^2$ $U = 90/140 \text{ В}$	O – 44,29 P – 11,9 Ti – 17,54 W – 2,25 Zn – 3,23	

3	$K_4P_2O_7$ 0,5 Na_2WO_4 0,1 ZnO 0,1	$i = 6,0 \text{ A/дм}^2$ $U = 60/120 \text{ В}$	$O - 46,30$ $P - 23,75$ $Ti - 22,44$ $W - 3,83$ $Zn - 4,67$	
4	$K_4P_2O_7$ 0,5 Na_2WO_4 0,2 ZnO 0,1	$i = 4,0 \text{ A/дм}^2$ $U = 80/130 \text{ В}$	$O - 55,3$ $P - 13,45$ $Ti - 15,34$ $W - 3,36$ $Zn - 3,55$	

Так, при співвідношенні концентрацій ZnO/Na_2WO_4 (зразок 1) як 1:10, метали інкорпоровались до складу покриття у співвідношенні Zn/W як 1,3:1. При мінімальній концентрації солі вольфраму на рівні 0,01 моль/дм³ у покриття інкорпорується незначна його кількість - до 2 атомних відсотків W. Відзначимо, що при збільшенні напруги формування вміст вольфраму зростає майже до 3,0 атомних відсотків. Отриманий покриття був компактним, дрібно-глобулярним. Із збільшенням концентрації Na_2WO_4 до 0,1 моль/дм³ і співвідношенні концентрацій ZnO/Na_2WO_4 як 1:1 (зразок 3) до складу покриття інкорпорується до 3,8 атомних відсотків W, що призводить до зміни морфології поверхні. Як можна бачити з фото, поверхня має високорозвинену глобулярну мікроструктуру. Таке збільшення питомої площі поверхні прогнозовано має сприяти зростанню каталітичної активності синтезованих матеріалів.

Дійсно, дослідження фотокаталітичної активності означених зразків, сформованих при густині струму 6,0 А/дм², свідчить про зростання ступені фотодеструкції до 25,73 атомних відсотків за 60 хв. У електроліті з найнижчою концентрацією компонентів (зразок 2) сформовані покриття містять незначну кількість інкорпорованих елементів: W – 2,25% та Zn – 3,23% та найменш розвинену поверхню.

При порівнянні залежності напруги початку іскріння та напруги формування в режимах ПЕО від складу електроліту такий взаємозв'язок стає цілком прозорим. Як видно з таблиці, обидва типи напруг зростають із розведенням електроліту та збільшенням густини струму поляризації. Означені чинники зумовлюють кінетику формування гетерооксидних покриттів на поверхні титанової платформи, відбитком якої є еволюція морфології поверхні покриттів. Так, напруга початку іскріння U_i змінюється від 60 В до 90 В, а кінцева напруга формування U_f - від 110 до 140 В. Фотокаталітична активність покриттів, отриманих із розведеного електроліту, знижується і за 80 хвилин становить лише 17,3% ат.

Ранжування за фотокаталітичною активністю η покриттів (табл. 1) можна надати у вигляді ряду

$$\eta_2 < \eta_1 < \eta_4 < \eta_3 \quad (1)$$

Передумови формування наведеної послідовності (1) відбивають декілька важливих з практичної точки зору особливостей поведінки гетерооксидних композитів системи $TiO/ZnO-WO_3$ при їх формуванні в режимі ПЕО, а саме :

- підвищення вмісту сполук допантів в розчинах електролітів сприяє зростанню вмісту означених елементів, інкорпорованих до складу матриці композиту;
- зниження вмісту сполук допантів у розчинах електролітів при електролізі за незмінної густини струму призводить до підвищення напруги формування покриттів;
- існує симбатна залежність між вмістом інкорпорованих допантів і питомою площею поверхні фотокаталітичних покриттів;
- підвищення вмісту допантів у складі означеної гетерооксидної системи закономірно підвищує її фотокаталітичну активність.

Зазначимо, що зміна фазової структури поверхневих шарів в процесі плазмо-електролітного формування оксидної матриці $TiO/ZnO-WO_3$ на поверхні металу-носія обумовлює і підвищення механічних характеристик отриманих покриттів, зокрема мікротвердості. У порівнянні з означеним параметром монооксидних шарів на поверхні титану, значення мікротвердості гетерооксидних композицій зросли майже вдвічі. Однак результати вимірювання мікротвердості гетерооксидних композитів мають значне розсіювання, оскільки коректне визначення цих показників ускладнюється особливостями морфології поверхні, а саме високим ступенем розвинення поверхневого шару.

Висновки. Встановлено, що отримані в режимах ПЕО на платформах зі сплавів титану гетерооксидні покриття, до складу яких було інкорпоровано в ролі

допантив сполуки цинку та вольфраму, демонструють фотокаталітичну активність в процесах деградації азобарвника під дією УФ опромінення. Підвищення концентрації оксигенвмісних сполук допантив в розчинах електролітів позитивно впливає на їх інкорпорацію до складу монооксидної матриці композиту та морфологію і каталітичні властивості отриманих покриттів.

За результатами визначення морфологічних особливостей структури покриттів доведено, що порівняно з монооксидом титану, як матеріалу фотокаталітичної платформи, гетерооксидні покриття мають більш розвинену поверхню, що позитивно позначається на їх функціональних властивостях. Доведено симбатну залежність між вмістом інкорпорованих допантив і питомою площею поверхні покриттів та їх фотокаталітичною активністю.

Список літератури

1. Сахненко М. Д. Ода електрохімії: від гальванохімічних пелюшок до електрохімічного дизайну. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія Хімія, хімічні технології та екологія. Харків: НТУ «ХПІ», 2010. № 30. С. 36-43

2. Ведь М. В., Сахненко М. Д. *Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей*: Монографія. Харків: НТУ „ХПІ”, 2010. 272 с.

3. Karakurkchi H. V., Sakhnenko N. D., Korohodska A. N., Yar-Mukhamedova G. S., Stepanova I. I., Zyubanova S. I. Features of Plasma-Electrolyte Synthesis of Heterooxide Nanocomposites on Multicomponent Alloys of Valve Metals. In: Fesenko, O., Yatsenko, L. (eds) *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics*. 2023, Vol 280. P. 123-147.

4. Sikdar S., Menezes P. V., Maccione R., Jacob T., Menezes P. L. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process – Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials*. 2021, Vol. 11. P. 1375-1415.

5. 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 Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, Iss. 10. P. 12-18.

6. Сахненко М. Д., Ведь М. В., Маркова Н. Б., Степанова І. І., Галак О. В., Меньшов С. М., Матикін О. В. Металоксидні композити для фотокаталітичної дезинтеграції токсикантів. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія Хімія, хімічні технології та екологія. Харків: НТУ «ХПІ», 2020. №2(4). С. 28-35.

7. 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.

8. Sakhnenko M., Stepanova I., Korogodskaya A., Karakurkchi A., Skrypnuk O., Dzheniuk A., Halak O.

Patterns in the electrochemical synthesis of thin-film photocatalytic materials based on titanium heterooxide compounds. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022, Vol. 6/12 (120). P. 30–39.

9. Сахненко М. Д., Ведь М. В. Гальванічні сплави: філософія синергізму. *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво*: збірник наукових праць. Харків: НТУ «ХПІ», 2015. С. 17–20.

10. Keelin K. N., Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Kaidalova T. A. Thermal transformation of the surface of Mn-, W-containing plasma electrolytic oxide coatings on titanium. *Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92, Iss. 12. P. 1561–1565.

11. Petrović S., Stojadinović S., Rožić Lj., Radić N., Grbić B., Vasilic R. Process modelling and analysis of plasma electrolytic oxidation of titanium for TiO₂/WO₃ thin film photocatalysts by response surface methodology. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 250–257.

12. Fang-Xing Xiao. Construction of highly ordered ZnO-TiO₂ nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4, Iss.12. P. 7055-7063.

References

1. Sakhnenko M.D. Oda elektrokhimii: vid halvanokhimichnykh peliushok do elektrokhimichnoho dizainu [Ode to Electrochemistry: From Electrochemical Diapers to Electrochemical Design]. *Visnyk NTU «KhPI»*. Seriya Khimiia, khimichni tekhnologii ta ekolohiia [Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technologies and ecology]. Kharkiv: NTU «KhPI», 2010. № 30. P. 36-43

2. Ved' M. V., Sakhnenko M. D. *Katalitychni ta zakhysni pokryttia splavamy i skladnymy oksydamy: elektrokhimichniy syntez, prohnozuvannia vlastyvostei [Catalytic and protective coatings with alloys and complex oxides: electrochemical synthesis, prediction of properties]*: Monograph. Kharkiv: NTU „KhPI”, 2010. 272 p.

3. Karakurkchi H. V., Sakhnenko N. D., Korohodska A. N., Yar-Mukhamedova G. S., Stepanova I. I., Zyubanova S. I. Features of Plasma-Electrolyte Synthesis of Heterooxide Nanocomposites on Multicomponent Alloys of Valve Metals. In: Fesenko, O., Yatsenko, L. (eds) *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics*. 2023, Vol 280. P. 123-147.

4. Sikdar S., Menezes P. V., Maccione R., Jacob T., Menezes P. L. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process – Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials*. 2021, Vol. 11. P. 1375-1415

5. 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 Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, Iss. 10. P. 12-18.

6. Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Markova N. B., Stepanova I. I., Galak O. V., Men'shov S. M., Matykin O. V. Metaloksydni kompozyty dlia fotokatalychnoi dezyntehratsii toksykantiv [Metal oxide composites for photocatalytic disintegration of toxicants]. *Visnyk NTU «KhPI». Seriya Khimiia, khimichni tekhnologii ta ekolohiia [Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technologies and ecology]*. Kharkiv: NTU «KhPI», 2020. №2(4). С. 28-35.

7. 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.

8. Sakhnenko M., Stepanova I., Korogodskaya A., Karakurkchi A., Skrypnyk O., Dzheniuk A., Halak O. Patterns in the electrochemical synthesis of thin-film photocatalytic materials based on titanium heterooxide compounds. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022, Vol. 6/12 (120). P. 30–39.

9. Sakhnenko M. D., Ved' M. V. Halvaninchi splavy: filosofiiia synerhyzmu [Galvanic alloys:

philosophy of synergism]. *Suchasni problemy elektrokhimii: osvita, nauka, vyrobnytstvo: zbirnyk naukovykh prats [Modern problems of electrochemistry: education, science, production: a collection of scientific papers]*. Kharkiv: NTU «KhPI», 2015. P. 17–20.

10. Keelin K. N., Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Kaidalova T. A. Thermal transformation of the surface of Mn-, W-containing plasma electrolytic oxide coatings on titanium. *Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92, Iss. 12. P. 1561–1565.

11. Petrović S., Stojadinović S., Rožić Lj., Radić N., Grbić B., Vasilić R. Process modelling and analysis of plasma electrolytic oxidation of titanium for TiO₂/WO₃ thin film photocatalysts by response surface methodology. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 250–257.

12. Fang-Xing Xiao. Construction of highly ordered ZnO-TiO₂ nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4, Iss.12. P. 7055-7063.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Степанова Ірина Ігорівна (Stepanova Irina) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків; Україна, ORCID: 0000-0001-7465-868X, E-mail: Iryna.Stepanova@khp.edu.ua

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

Маркова Наталія Борисівна (Markova Natalia) – науковий співробітник кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-9676-1968; e-mail: nmarkova58@ukr.net

Корогодська Алла Миколаївна (Korohodska Alla) – доктор технічних наук, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-1534-2180, E-mail: Alla.Korohodska@khp.edu.ua

Каракуркчі Ганна Володимирівна (Karakurkchi Hanna) – доктор технічних наук, старший дослідник, начальник науково-методичного відділу, Національний університет оборони України імені Івана Черняхівського, м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0002-1287-3859; E-mail: anutykukr@gmail.com

Індигов Сергій Миколайович (Indykov Sergey) – аспірант кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-9156-3324; E-mail: serj86483@gmail.com

Надійшла (received) 28.08.2023