

УДК 621.35

doi:10.20998/2413-4295.2021.01.14

ЗАСТОСУВАННЯ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНІ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦІЇ СЕРЕДОВИЩ ВІД ЗАБРУДНЮВАЛЬНИХ РЕЧОВИН ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ

М. Д. САХНЕНКО¹, І. М. ІНДИКОВ¹, Г. В. КАРАКУРКЧИ^{2*}

¹кафедра фізичної хімії, Національний технічний університет «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

²Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

*e-mail: anyutikukr@gmail.com

АНОТАЦІЯ На основі проведеного огляду особливостей перебігу фотокаталітичних процесів визначено особливості каталітичної дії оксидних систем на основі діоксиду титану. Показано, що TiO_2 є одним із найбільш хімічно і термічно стабільних і нетоксичних неорганічних оксидів напівпровідників, фотокаталітична активність якого проявляється при опроміненні ультрафіолетовою частиною спектру (λ 320–400 нм) та дозволяє окиснювати значну кількість токсичних агентів до води та вуглекислого газу. Розглянуто сутність фотокаталітичного процесу окиснення токсикантів під дією УФ-випромінювання на поверхні TiO_2 . Запропонована технологія фотокаталітичної детоксикації забруднювальних агентів є економічно доступною, екологічно чистою і дає можливість її широкого розповсюдження, зокрема для автономних систем, у т.ч. подвійного призначення. Встановлено, що основними вимогами до матеріалів для фотокаталізу є їхня хімічна та біологічна інертність, фотокаталітична стабільність та активність, невисока собівартість. Показано, що найбільш раціональною технологічною формою фотокаталізатора є нанесення (синтез) каталітичного шару на структурованих металевих підкладах, зокрема сплавах титану. Доведено, що ефективно формувати означені каталітичні оксидні системи можна методом плазмо-електролітного оксидування у водних електролітах з додаванням сполук металів-допантів, що підвищують фотокаталітичну активність одержаних гетерооксидних систем. Як цільовий допант запропоновано використовувати оксиди вольфраму змінної валентності. Досліджено кінетичні закономірності процесу плазмоелектролітного оксидування титану VT1-0 у дифосфатно-боратному електроліті із додаванням вольфраматів. Показано, що в електроліті цього типу за густини струму $1,0 \text{ A/dm}^2$ в гальваностатичному режимі протягом 30 хв формується рівномірне покриття $TiO_2-W_xO_y$ із трубчастого тороподібного структурою та вмістом вольфраму 2,5–7,5 мас. %. Прогнозований кількісний склад гетерооксидного шару у сукупності із морфологією поверхні створюють передумови високої каталітичної активності синтезованого покриття для детоксикації середовищ від забруднювальних речовин техногенного походження.

Ключові слова: плазмо-електролітне оксидування; сплав титану; фотокаталітичне покриття; вольфрамвмісне оксидне покриття

APPLICATION OF PLASMA-ELECTROLYTE COATINGS ON TITANIUM WITH REFRACTORY METALS FOR DETOXIFICATION OF ENVIRONMENTS FROM POLLUTING SUBSTANCES

М. САХНЕНКО¹, І. ІНДИКОВ¹, Г. КАРАКУРКЧИ²

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

²Military Institute of Armored Forces of National Technical University "KhPI", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT Based on the review of the peculiarities of the photocatalytic processes, the peculiarities of the catalytic action of oxide systems based on titanium dioxide are determined. It is shown that TiO_2 is one of the most chemically and thermally stable and non-toxic inorganic oxides of semiconductors, whose photocatalytic activity is manifested by irradiation with ultraviolet part of the spectrum (λ 320–400 nm) and allows the oxidation of a significant amount of toxic agents to water and carbon dioxide. The essence of the photocatalytic process of oxidation of toxicants under the action of UV radiation on the TiO_2 surface is considered. The proposed technology of photocatalytic detoxification of contaminants is economically available, environmentally friendly and allows its widespread use, in particular for autonomous systems, including dual purpose. It is established that the main requirements for materials for photocatalysis are their chemical and biological inertness, photocatalytic stability and activity, low cost. It is shown that the most rational technological form of the photocatalyst is the application (synthesis) of the catalytic layer on structured metal substrates, in particular titanium alloys. It is proved that these catalytic oxide systems can be effectively formed by the method of plasma-electrolyte oxidation in aqueous electrolytes with the addition of dopant metal compounds that increase the photocatalytic activity of the obtained heterooxide systems. It is proposed to use tungsten oxides of variable valence as the target additive. The kinetic regularities of the process of plasma-electrolytic oxidation of titanium VT1-0 in a diphosphate-borate electrolyte with the addition of tungstates have been studied. It is shown that in an electrolyte of this type at a current density of 1.0 A/dm^2 in the galvanostatic mode for 30 min a uniform coating of $TiO_2-W_xO_y$ with a tubular torus-like structure and tungsten content of 2.5–7.5 wt.% is formed. The predicted quantitative composition of the heteroxide layer in combination with the surface morphology creates the preconditions for high catalytic activity of the synthesized coating for detoxification of media from anthropogenic pollutants.

Keywords: plasma electrolyte oxidation; titanium alloy; photocatalytic coating; tungsten-containing oxide coating

Вступ

Сучасні тенденції розвитку науки і техніки обумовлюють потребу в розробці нових

композиційних матеріалів на основі компонентів нанорозмірної дисперсності, оскільки властивості матеріалів визначаються сукупністю таких параметрів, як хімічний склад, особливості будови

компонентів та їх розмірність. Виробництво композиційних матеріалів із комплексом функціональних властивостей (висока поглинальна здатність, хімічна стійкість, каталітичні та магнітні характеристики, висока міцність і стійкість до теплового й світлового випромінювання) є одним з найбільш перспективних напрямів впровадження та застосування нанотехнологій у хімічному матеріалознавстві [1].

Значні успіхи в цій галузі забезпечує, зокрема, застосування нанорозмірних оксидів металів, що володіють фотокаталітичною активністю [2]. Такі технології вже використовуються для очищення повітря від домішок парів і газів токсичних хімічних речовин, вірусів, хвороботворних бактерій шляхом глибокого окиснення під дією ультрафіолетового (УФ) випромінювання. Деякі нанорозмірні неорганічні оксиди, такі як оксиди титану, цинку, цирконію, вольфраму, заліза і деяких інших, використовуються для знезараження середовищ, забруднених небезпечними високотоксичними агентами [1,3]. Ефект фотокаталітичного окиснення заснований на високій реакційній здатності нанокристалічної структури оксидів означених металів. Також ці системи володіють підвищеною механічною стійкістю, високою електро- і теплопровідністю та відносно низькою вартістю.

Провідне місце серед найбільш досліджуваних матеріалів у прикладному фотокаталізі займає діоксид титану (TiO_2). Він володіє високою фотоактивністю і рухливістю нерівноважних носіїв заряду, фотокорозійною стабільністю, біологічною інертністю і високою гідрофільністю, які різко зростають в умовах УФ-опромінювання [2,4]. У науковій спільноті активно досліджуються фотокаталітичні системи на основі TiO_2 , які додатково доповані, зокрема, оксидами перехідних, рідкоземельних та тугоплавких металів [2,5-7].

Тому науковий та практичний інтерес до розробки фотокаталітичних систем на основі діоксиду титану є вельми актуальним та обумовлений перспективами створення на цій основі високоєфективних технологій безреагентного очищення газових та водних середовищ, в тому числі подвійного призначення.

Мета та задачі роботи

Метою роботи є дослідження застосування плазмо-електролітичних покриттів на титані з тугоплавкими металами для детоксикації середовищ від забруднювальних агентів.

Для досягнення визначеної мети необхідно вирішити наступні задачі:

- визначити особливості фотокаталітичної дії оксидних систем на основі TiO_2 ;
- провести аналіз існуючих вимог до каталітичних матеріалів для фотокаталізу та

обґрунтувати вибір технологічної форми каталітичної композиції та спосіб її одержання;

- дослідити можливість синтезу плазмо-електролітичних покриттів $\text{TiO}_2 \cdot \text{W}_x\text{O}_y$ на титані та визначити їх основні характеристики.

Матеріали і методи

Формування змішаних вольфраміваних оксидних систем $\text{TiO}_2 \cdot \text{W}_x\text{O}_y$ здійснювали на сплаві титану ВТ1-0 методом ПЕО у гальваностатичному режимі. Електрохімічну обробку проводили в термостатованій електролітичній комірці в дифосфатно-боратному електроліті на основі $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7$ із додаванням Na_2WO_4 . Густина струму оксидування складала $1,0 \text{ А/дм}^2$. Напруга процесу ПЕО змінювалась у межах $140\text{--}220 \text{ В}$. Процес супроводжувався інтенсивним перемішуванням електроліту за допомогою магнітної мішалки та проточним циркуляційним охолодженням. Тривалість обробки становила 30 хв.

Морфологію поверхні сформованих покриттів вивчали методом сканівної мікроскопії на мікроскопі ZEISS EVO 40XVP. Хімічний склад покриттів визначали на енерго-дисперсійному спектрометрі Oxford INCA Energy 350 з програмним забезпеченням SmartSEM.

Виклад основного матеріалу

Діоксид титану (TiO_2) є одним із найбільш хімічно і термічно стабільних і нетоксичних неорганічних оксидів напівпровідників, фотокаталітична активність якого проявляється при опроміненні ультрафіолетовою частиною спектру ($\lambda - 320\text{--}400 \text{ нм}$). На поверхні TiO_2 під впливом УФ випромінювання багато органічних сполук можуть бути окиснені до вуглекислого газу і води. Ефект фотокаталітичного окиснення заснований на переході нанокристалічної структури діоксиду титану в електронно-збуджений стан й утворенні активних кисневмісних радикалів, які окиснюють хімічні сполуки та ініціюють їх подальше перетворення аж до повної мінералізації [8].

Необхідними умовами фотокаталітичного розкладання органічних сполук є певна кристалічна модифікація діоксиду титану (анатаз, рутил або Брук) та значна питома поверхня каталізатора, що забезпечує адсорбцію парів органічних речовин і подальше їхнє окиснення на поверхні фотокаталізатора при УФ-опроміненні. При цьому процес окиснення хімічних речовин відбувається при кімнатній температурі й атмосферному тиску з використанням безпечних джерел УФ випромінювання.

Останнім часом фотокаталітичні процеси все частіше застосовуються у різних галузях. Зокрема гетерогенний фотокаталіз позитивно зарекомендував себе як недорога та ефективна технологія для очищення газових та водних середовищ від ряду

небезпечних забруднювальних сполук, включаючи органічні речовини та важкі метали [1,9].

Використання сонячного світла або ультрафіолетового випромінювання, робить технологію фотокаталітичного очищення економічно доступною, екологічно чистою і дає можливість її широкого розповсюдження. Використання фотокаталітичних процесів вимагає мінімального обладнання, що дозволяє її автономне застосування на об'єктах без доступу до електрики. Саме цей фактор є визначальним для впровадження означеного підходу у технології подвійного призначення.

Сутність фотокаталітичного процесу окиснення токсикантів полягає в наступному: під дією світлової енергії в частинках TiO_2 утворюються електронно-діркові пари. Дірки, при виході на поверхню частинки, вступають у взаємодію з донором електронів в розчині або з гідроксил іонами з утворенням сильних окиснювачів таких, як гідроксильні або супероксидні радикали. У свою чергу, електрони провідності, виходячи на поверхню TiO_2 , взаємодіють з киснем, що призводить до утворення супероксид-аніон-радикала $\text{O}_2^{\cdot-}$, електрон може взаємодіяти з органічними речовинами, які можуть виступати як акцептори електронів. Утворення такого роду частинок робить поверхню TiO_2 достатньо сильним окиснювачем, що дозволяє проводити мінералізацію шкідливих речовин шляхом їх фотокаталітичного окиснення до H_2O і CO_2 . Слід зауважити, що частинка OH^{\cdot} , є дуже сильним окислювачем (стандартний окисно-відновний потенціал 2,8 В), здатним знешкодити більшість органічних речовин до CO_2 і H_2O [4].

На рис. 1 зображена схема утворення таких окиснювачів на поверхні TiO_2 під дією світлової енергії.

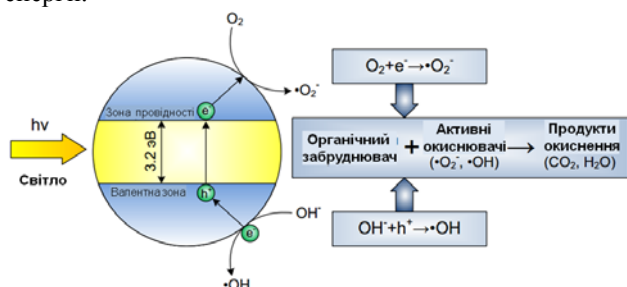


Рис. 1 – Схема утворення частинок OH^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$ на поверхні TiO_2 під дією світла.

Прикладом практичного застосування означеної технології є розробка композитного фотокаталізатора, що має селективну дію по відношенню до процесу відновлення CO_2 в CO під дією видимого світла. Основними компонентами, що входять до складу даного фотокаталізатора, є фермент (каталізатор), барвник, а також наночастинки діоксиду титану [10]. Наведена система характеризується високою селективністю та дозволяє отримати цільовий продукт без небажаних домішок.

На підставі аналізу масиву наявної науково-технічної інформації з досліджуваного питання зроблено висновок, що у загальному вигляді каталізатор складається з матриці (матеріалу-носія) і каталітично активної шару. В цілому, активність такої системи визначається фазовим складом, наявністю домішок на поверхні та в його об'ємі, а також розміром частинок [4,11]. У той же час основними вимогами, що висуваються до фотокаталізатора, є хімічна та біологічна інертність, фотокаталітична стабільність, невисока виробнича вартість та активність під дією сонячних променів [1,4].

Незважаючи на значну кількість наукових робіт з фотокаталізу за участю TiO_2 , на сьогодні дискусійним питанням все ще залишаються оптимальні характеристики фотокаталітичного матеріалу, зокрема, розмір, морфологія, структура, при яких спостерігається найбільша активність, а також раціональна технологічна форма каталізатора.

Більш зручним та практичним, із урахуванням перспективних галузей застосування, є нанесення каталітичного шару на структуровані підкладки [12].

Серед способів отримання таких каталітичних систем на високорозвинених структурованих носіях, що дозволяє технологічно формувати багатокомпонентні оксидні покриття на металах і сплавах, є плазмо-електролітне окиснення (ПЕО) – електрохімічне окиснення поверхні металу або сплаву в умовах дії електричних, мікродугових і дугових розрядів [13].

З технологічної точки зору, для отримання каталітичних систем представляють інтерес наступні особливості методу ПЕО, зокрема: синтез високотемпературних оксидів і сполук відбувається на поверхні металевго анода в об'ємі водного електроліту при нормальному тиску і середній температурі до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ від декількох до десятків хвилин; можливість обробляти вироби складної геометричної форми; висока адгезія між покриттям і оброблюваним металом; утворення між металом й каталітичноактивним шаром підслою оксиду оброблюваного металу, що виконує функції вторинного носія каталізатору; можливість відновлення властивостей каталізатора шляхом повторної обробки виробу; висока технологічність та відносно низька вартість ПЕО-процесу.

Процеси, що ініціюються електричними розрядами на поверхні вентильних металів і сплавів (зокрема Ti), дозволяють в одну стадію отримувати поруваті шари товщиною від кількох до сотень мікрон, що складаються не тільки з оксиду оброблюваного металу, але і включають до складу сполуки основних компонентів електроліту. Властивості ПЕО-покриттів визначаються їх складом і структурою, які, в свою чергу, залежать від матеріалу основи, складу електроліту та режиму обробки [11,13]. У цілому, плазмо-електролітна обробка титану дозволяє формувати функціональні гетерооксидні покриття різного призначення, що

дозволяє суттєво розширити область їх застосування, зокрема для каталізу та фотокаталізу.

Введення оксидів вольфраму до складу гетерооксидних шарів під час ПЕО [14] сприяє підвищенню активності синтезованої каталітичної системи $Ti | TiO_2 \cdot W_xO_y$, що обумовлює перспективність її використання у фотокаталізі.

Дослідження, спрямовані на розвиток методу ПЕО для отримання на металах і сплавах як оксидних носіїв, так і каталітично активних систем певного хімічного складу, є науково і практично значущими та сприяють розробці нових й перспективних технічних рішень у галузі хімічних технологій.

Результати та їх обговорення

Плазмо-електролітним оксидуванням зразків сплавів титану на їх поверхні синтезовано гетерооксидне $Ti | TiO_2 \cdot W_xO_y$ покриття. Формувальні залежності синтезу гетерооксидного шару (рис. 2) у всіх електролітах мають аналогічну форму, проте дещо відрізняються від класичного вигляду. Зростання напруги формування на початковій стадії процесу надзвичайно уповільнено. Вочевидь, такий характер формувальної залежності $U-t$ пов'язаний із конкуренцією процесів формування фазового оксиду титану та його хімічним розчиненням.

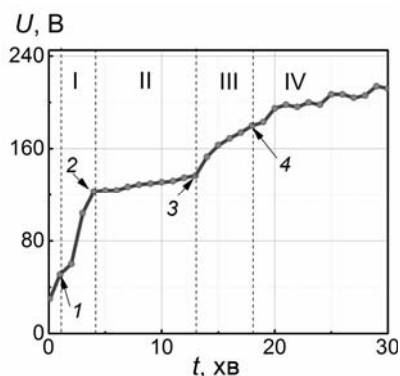


Рис. 2 – Формувальна залежність $U-t$ плазмо-електролітного формування покриття $TiO_2 \cdot W_xO_y$ в дифосфатно-боратному електроліті.

Після досягнення напруги 55–60 В (точка 1) спостерігається різкий практично лінійний підйом в області I до напруги 120–125 В (точка 2), що відповідає формуванню оксидного шару TiO_2 . Після цього зростання напруги знову значно сповільнюється. На формувальній залежності виникає плато в області II, яке можна охарактеризувати як період стабілізації. Під час зазначеного періоду перебігають реакції утворення та заліковування дефектів покриття, у тому числі й за участю компонентів електроліту.

По досягненню напруги 135–140 В (точка 3) настає третій пробій оксидної плівки, за яким процес ПЕО переходить у режим іскріння (область III). У

зазначеному режимі напруга ПЕО зростає до 170–180 В, на оксидованій ділянці зразка з'являється множина дрібних іскор, що переміщуються поверхнею. Режим іскріння після 18 хв. ПЕО (точка 4) змінюється мікродуговим режимом (область IV), що характеризується значною кількістю осциляцій напруги із загальним трендом її підвищення до 200–220 В. Вочевидь, це обумовлено з перебігом процесів включення до складу синтезованого покриття компонентів електроліту, що утворюють сполуки різних ступенів окиснення й, відповідно, питомого опору й термічної стійкості (табл. 1).

Таблиця 1 – Параметри напруги під час ПЕО поршневих сплавів алюмінію

Оксид	Питомий електричний опір ρ (Ом·см) при 293 К	Термічна стійкість
WO_2	$3 \cdot 10^{-3}$ напівпровідник p -типа	$T > 2150$ $3WO_2 \rightarrow W + 2WO_3$
WO_3	$10^3 - 10^5$ напівпровідник	При температурі вище 1098 К відбувається возгонка

Залежність швидкості зміни напруги формування ($dU/dt-U$) для синтезованого гетерооксидного покриття (рис. 3) в доіскровій області характеризуються незначним спадом з мінімумом в області значень напруги 45–50 В, що пов'язано із перебігом процесів формування і розчинення оксидів титану.

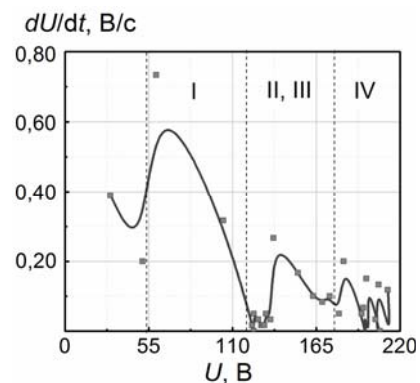


Рис. 3 – Залежність швидкості зміни напруги формування гетерооксидного покриття $TiO_2 \cdot W_xO_y$

з підвищенням напруги (область I) спостерігається стрімке зростання швидкості зміни напруги, що відображає переважання реакції утворення і збільшення маси оксиду над його розчиненням. Подальше зниження величини dU/dt (області II, III), ймовірно, є наслідком пробою оксидної плівки, а також перебігу супутніх йому

процесів інкорпорації компонентів електроліту та їх високотемпературних перетворень в зоні іскріння.

Для мікродугового режиму (область IV) характерним є нестабільність процесу оксидування і наявність значної кількості осциляцій dU/dt , що пов'язано з конкуренцією і стохастичним розподілом процесів пробою/заліковування під час синтезу складної гетерооксидної системи.

Одержані результати корелюють з даними для плазмо-електролітних покриттів з іншими металами-допантами [15,16].

Синтезоване покриття є вельми рівномірним та низькопоруватим (рис. 4). Утворений гетерооксидний шар має трубчасту тороподібну структуру, характерну для оксидів титану.

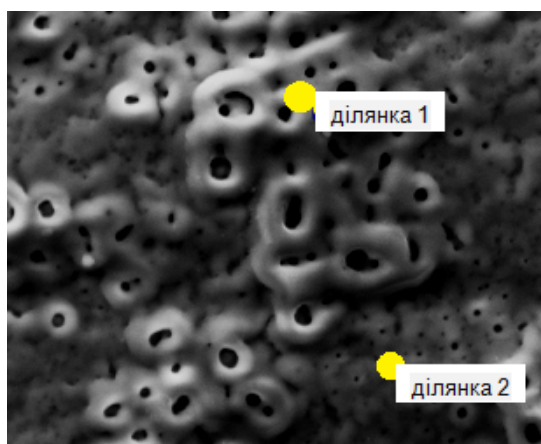


Рис. 4 – Морфологія поверхні гетерооксидного покриття $TiO_2 \cdot W_xO_y$. Збільшення $\times 1000$.

Аналіз хімічного складу одержаного гетерооксидного шару свідчить про диференційований розподіл тугоплавкого компоненту по поверхні. На виступах покриття (ділянка 1) він є вищим, ніж в упадинах (ділянка 2) та варіюється у межах 2,5–7,5 мас. %.

Факторами впливу на вміст тугоплавкого компоненту будуть зміна концентрації вольфраматів у робочому електроліті, варіювання густини та часу плазмо-електролітного оксидування [13].

Прогнозовано кількісний склад гетерооксидного шару у сукупності з морфологією його поверхні створюють передумови високої каталітичної активності синтезованого покриття $TiO_2 \cdot W_xO_y$.

Для визначення оптимальних умов синтезу ПЕО-покриттів та тестування властивостей одержаних функціональних матеріалів доцільно використовувати класичний кортеж «умови синтезу \rightarrow склад \rightarrow структура \rightarrow властивості», що в сукупності визначає напрям та складає основу подальших досліджень щодо розробки фотокаталітичних матеріалів на основі системи $Ti | TiO_2 \cdot W_xO_y$ для детоксикації середовищ від забруднювальних речовин техногенного походження.

Висновки

Проведено огляд особливостей перебігу фотокаталітичних процесів та визначено механізм каталітичної дії оксидних систем на основі TiO_2 . Описано сутність фотокаталітичного процесу окиснення токсикантів під дією УФ-випромінювання (λ 320–400 нм).

Проведено аналіз існуючих вимог до каталітичних матеріалів для фотокаталізу. Встановлено, що основними з них є хімічна та біологічна інертність, фотокаталітична стабільність та активність, невисока собівартість. Показано, що найбільш раціональним є нанесення (синтез) каталітичного шару на структурованих металевих підкладах.

Доведено, що ефективно формувати каталітичні оксидні системи можна методом ПЕО у водних електролітах з додаванням сполук металів-допанта, що підвищують фотокаталітичну активність одержаних гетерооксидних систем. Як цільовий допанта обрано оксиди вольфраму змінної валентності.

Досліджено кінетичні закономірності процесу ПЕО титану VT1-0 у дифосфатно-боратному електроліті із додаванням вольфраматів. Показано, що за густини струму 1,0 А/дм² протягом 30 хв формується рівномірне покриття $TiO_2 \cdot W_xO_y$ із трубчастою тороподібною структурою та вмістом вольфраму 2,5–7,5 мас. %. Прогнозовано синтезоване гетерооксидне покриття буде мати високу фотокаталітичну активність у знешкодженні токсичних агентів.

Список літератури

- Low J., Yu J., Jaroniec M., Wageh S., Al-Ghamdi A. A. Heterojunction Photocatalysts. *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29. 1601694. doi: 10.1002/adma.201601694.
- Anpo M., Kamat P. V. *Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based Materials*. Springer Science, 2010. 643 p.
- Lin L., Chai Y., Zhao B., Wei W., He D., He B., Tang Q. Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs. *Open J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 3. No. 1. P. 14–25. doi: 10.4236/ojic.2013.31003.
- Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 735–758. doi: 10.1021/cr00035a013.
- Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japan. J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 44. No. 12. P. 8269–8285. doi:10.1143/JJAP.44.8269.
- Zhao X., Zhu Y., Wang Y., Zhu L., Yang L., Sha Z. Influence of Anodic Oxidation Parameters of TiO_2 Nanotube Arrays on Morphology and Photocatalytic Performance. *J. Nanomat.* 2015. Vol. 2015. 104193. doi: 10.1155/2015/104193.
- Berdahl P., Akbari H. Evaluation of Titanium Dioxide as a Photocatalyst for Removing Air Pollutants. *California Energy Commission, PIER Energy-Related Environmental Research Program*, 2008. 33 p.

8. Kandiell T., Robben L., Alkaimad A., Bahnemann D. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2013. Vol. 12. No 4. P. 602–609. doi: 10.1039/C2PP25217A.
9. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. BKC. Tokyo, 1999. 176 p.
10. Woolerton T. W., Sheard S., Reisner E., Pierce E., Ragsdale S. W., Armstrong F. A. Efficient and Clean Photoreduction of CO₂ to CO by EnzymeModified TiO₂ Nanoparticles Using Visible Light. *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 2132–2133. doi: 10.1021/ja910091z.
11. Sakhnenko N., Ved' M., Karakurkchi A. Effect of doping metals on the structure of PEO coatings on Titanium. *Intern. J. Chem. Engin.* 2018. Vol. 2018. 4608485. doi: 10.1155/2018/4608485.
12. Gong D., Grimes C. A., Varghese O. K. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Mater. Res. Soc.* 2011. Vol. 16. No. 12. P. 3331–3334. doi: 10.1557/JMR.2001.0457.
13. Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E. O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201, No. 21. P. 8746–8760. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.023.
14. Dohcevic-Mitrovic Z., Stojadinovic S., Lozzi L., Askrabic S., Rosic M., Tomic N., Paunovic N., Lazovic S., Nikolic MG, Santucci S. WO₃/TiO₂ composite coatings: Structural, optical and photocatalytic properties. *Mater. Res. Bull.* 2016, Vol. 83. P. 217–224. doi: 10.1016/j.materresbull.2016.06.011.
15. Karakurkchi A. V., Sakhnenko M. D., Ved M. V., Gorohivskiy A. S., Galak O. V., Menshov S. M., Matykin O. V. Cobalt and manganese oxide catalytic systems on valve metals in ecotechnologies. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph*. Kyiv : KNUTD, 2017. P. 214–223.
16. Sakhnenko M., Karakurkchi A., Galak A., Menshov S., Matykin O. Examining the formation and properties of TiO₂ oxide coatings with metals of iron triad. *East–Europ. J. Enterpr. Technol.* 2017. Vol. 2. No 11(86). P. 4–10. doi: 10.15587/1729-4061.2017.97550.
17. Kandiell T., Robben L., Alkaimad A., Bahnemann D. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, Vol. 12, no. 4, pp. 602–609, doi: 10.1039/C2PP25217A.
18. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japan. J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, doi: 10.1143/JJAP.44.8269.
19. Zhao X., Zhu Y., Wang Y., Zhu L., Yang L., Sha Z. Influence of Anodic Oxidation Parameters of TiO₂ Nanotube Arrays on Morphology and Photocatalytic Performance. *J. Nanomat.*, 2015, vol. 2015, 104193, doi: 10.1155/2015/104193.
20. Berdahl P., Akbari H. *Evaluation of Titanium Dioxide as a Photocatalyst for Removing Air Pollutants*. California Energy Commission, PIER Energy-Related Environmental Research Program, 2008, 33 p.
21. Kandiell T., Robben L., Alkaimad A., Bahnemann D. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, Vol. 12, no. 4, pp. 602–609, doi: 10.1039/C2PP25217A.
22. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. BKC. Tokyo, 1999, 176 p.
23. Woolerton T. W., Sheard S., Reisner E., Pierce E., Ragsdale S. W., Armstrong F. A. Efficient and Clean Photoreduction of CO₂ to CO by EnzymeModified TiO₂ Nanoparticles Using Visible Light. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2010, Vol. 132, pp. 2132–2133, doi: 10.1021/ja910091z.
24. Sakhnenko N., Ved' M., Karakurkchi A. Effect of doping metals on the structure of PEO coatings on Titanium. *Intern. J. Chem. Engin.*, 2018, Vol. 2018, 4608485, doi: 10.1155/2018/4608485.
25. Gong D., Grimes C. A., Varghese O. K. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Mater. Res. Soc.* 2011, Vol. 16, no. 12. pp. 3331–3334, doi: 10.1557/JMR.2001.0457.
26. Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E. O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, Vol. 201, no. 21, pp. 8746–8760, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.023.
27. Dohcevic-Mitrovic Z., Stojadinovic S., Lozzi L., Askrabic S., Rosic M., Tomic N., Paunovic N., Lazovic S., Nikolic MG, Santucci S. WO₃/TiO₂ composite coatings: Structural, optical and photocatalytic properties. *Mater. Res. Bull.*, 2016, Vol. 83, pp. 217–224, doi: 10.1016/j.materresbull.2016.06.011.
28. Karakurkchi A. V., Sakhnenko M. D., Ved M. V., Gorohivskiy A. S., Galak O. V., Menshov S. M., Matykin O. V. Cobalt and manganese oxide catalytic systems on valve metals in ecotechnologies. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph*. Kyiv : KNUTD, 2017, p. 214–223.
29. Sakhnenko M., Karakurkchi A., Galak A., Menshov S., Matykin O. Examining the formation and properties of TiO₂ oxide coatings with metals of iron triad. *East–Europ. J. Enterpr. Technol.* 2017, Vol. 2, no. 11 (86), pp. 4–10, doi: 10.15587/1729-4061.2017.97550.

References (transliterated)

Відомості про авторів (About authors)

Сакненко 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, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Physical Chemistry, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Інди́ков Сергі́й Микола́йович – аспірант кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-9156-3324; e-mail: serj86483@gmail.com.

Serhii Indykov – postgraduate, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Department of Physical Chemistry, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-9156-3324; e-mail: serj86483@gmail.com.

Каракуркчі Ганна Володимирівна – доктор технічних наук, старший дослідник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», начальник навчального відділу Військового інституту танкових військ, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-1287-3859; e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Hanna Karakurkchi – Doctor of Technical Sciences, Senior researcher, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Training Department of the Military Institute of Armored Forces, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-1287-3859; e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Сахненко М. Д., Інди́ков С. М., Каракуркчі Г. В. Застосування плазмо-електролітних покриттів на титані з тугоплавкими металами для детоксикації середовищ від забруднювальних речовин техногенного походження. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». 2021. № 1 (7). – С. 96-102. – doi:10.20998/2413-4295.2021.01.14.

Please cite this article as:

Sakhnenko M., Indykov S., Karakurkchi H. Application of plasma-electrolyte coatings on titanium with refractory metals for detoxification of environments from polluting substances. *Bulletin of the National Technical University “KhPI”. Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2021, no. 1 (7), pp. 96-102, doi:10.20998/2413-4295.2021.01.14.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Сахненко Н. Д., Индыков С. Н., Каракуркчи А. В. Применение плазменно-электролитных покрытий на титане с тугоплавкими металлами для детоксикации сред от загрязняющих веществ техногенного происхождения. *Вестник Национального технического университета «ХПИ». Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». 2021. № 1 (7). С. 96-102. – doi:10.20998/2413-4295.2021.01.14.

АННОТАЦІЯ На основі проведеного обзора особливостей фотокаталітичних процесів визначені особливості каталітичного дії оксидних систем на основі діоксида титана. Показано, що TiO_2 є одним із самих хімічно і термічно стабільних, а також нетоксичних неорганічних оксидів напівпровідників, фотокаталітична активність якого проявляється при облученні ультрафіолетовою частиною спектра (λ 320–400 нм) і дозволяє окисляти значительне количество токсичних агентів до води і вуглекислого газу. Розглянуто суть фотокаталітичного процесу окислення токсикантів під дією УФ-випромінювання на поверхності TiO_2 . Предложена технологія фотокаталітичної детоксикації забруднюючих агентів є економічно доступною, екологічно чистою і дає можливість її широкого застосування, в частині в автономних системах, в т.ч. подвійного призначення. Встановлено, що основними вимогами до матеріалів для фотокатализа є їх хімічна і біологічна інертність, фотокаталітична стабільність і активність, невисока собівартість. Показано, що найбільш раціональною технологічною формою фотокатализатора є нанесення (синтез) каталітичного шару на структурованих металевих підложках, в частині сплавах титана. Доведено, що ефективно формувати зазначені каталітичні оксидні системи можна методом плазменно-електролітного окиснення в водних електролітах з додаванням сполучень металів-допантів, підвищуючих фотокаталітичну активність отриманих гетерооксидних систем. Як цільовий допант пропонується використовувати оксиди вольфраму змінної валентності. Досліджено кінетичні закономірності процесу плазменно-електролітного окиснення титана ВТІ-0 в дифосфатно-боратному електроліті з додаванням вольфраматів. Показано, що в електроліті цього типу при щільності струму 1,0 А/дм² в гальваностатичному режимі впродовж 30 хв утворюється рівномірне покриття $TiO_2 \cdot W_xO_y$ з трубчастою тороподібною структурою і вмістом вольфраму 2,5–7,5 мас. %. Прогнозований кількісний склад гетерооксидного шару в сукупності з морфологією поверхні створює передумови високої каталітичної активності синтезованого покриття для детоксикації серед от забруднюючих речовин техногенного походження.

Ключові слова: плазменно-електролітне окиснення; сплав титана; фотокаталітичне покриття; вольфрамсодержаче оксидне покриття

Надійшла (received) 03.03.2021