

*А.В. ДЖЕНЮК, М.Д. САХНЕНКО, Г.В. КАРАКУРКЧИ, О.В. ГАЛАК,
С.М. ИНДИКОВ., Г.Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА*

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ПІДГРУНТЯ ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ В ЦАРИНІ ФОТОКАТАЛІЗУ

Проаналізовано фізико-хімічне підгрунття синтезу фотокаталітичних матеріалів на металевих платформах в термінах перебудови промислового виробництва країни згідно до нової парадигми Індустрії 4.0. Визначено імовірні шляхи підвищення функціональних властивостей таких матеріалів на прикладі діоксиду титану, як найбільш ефективного і доступного матеріала для створення фотокаталізаторів, шляхом допущання сполуками неметалів і металів або створення композитів і нестехіометричних оксидів. Запропоновано варіативний шлях створення гетерооксидних композитів шляхом інверсії елементів структуротвірних матриць і зміцнювальної фази. Наведено ґрунтовний аналіз проблем, які виникають при поверхневій обробці високолегованих сплавів вентильних металів за електрохімічними технологіями, та визначено напрямки розв'язання таких проблем за рахунок гомогенізації поверхневих шарів оброблюваних матеріалів. Запропоновано технологічну схему реалізації такої методології за варіативними сценаріями із застосуванням плазмо-електролітного оксидування. Встановлено відмінність електрохімічних характеристик гетерооксидних композитів залежно від природи допущальних елементів, що цілком узгоджується з природою допантів.

Ключові слова: високолеговані сплави, вентильні метали, гетерооксидні композити, діоксид титану, плазмо-електролітне оксидування, фізико-хімічні властивості, фотокаталіз

*А.В. ДЖЕНЮК, Н.Д. САХНЕНКО, А.В. КАРАКУРКЧИ, А.В. ГАЛАК,
С.М. ИНДИКОВ., Г.Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ФОТОКАТАЛИЗА

Приведен анализ физико-химических основ синтеза фотокаталитических материалов на металлических платформах в терминах перестройки промышленного производства страны согласно новой парадигме Индустрии 4.0. Определены возможные пути повышения функциональных свойств таких материалов на примере диоксида титана, как наиболее эффективного и доступного материала для создания фотокаталитических материалов путем допирования соединениями неметаллов и металлов или создания композитов и нестехиометрических оксидов. Предложен вариативный путь создания гетерооксидных композитов путем инверсии элементов структурообразующих матриц и упрочняющей фазы. Приведен детальный анализ проблем, возникающих при поверхностной обработке высоколегированных сплавов вентильных металлов с использованием электрохимических технологий, определены направления решения таких проблем за счет гомогенизации поверхностных слоев обрабатываемых материалов. Предложена технологическая схема реализации такой методологии по вариативным сценариям с применением плазмо-электролитного оксидирования. Установлено различие электрохимических характеристик гетерорезистивных композитов в зависимости от природы допантов, что полностью согласуется с природой последних.

Ключевые слова: высоколегированные сплавы, вентильные металлы, гетерооксидные композиты, диоксид титана, плазмо-электролитное оксидирование, физико-химические свойства, фотокатализ,

*A. V. DJENYUK, M. D. SAKHNENKO, A. V. KARAKURKCHI,
A. V. GALAK, S. M. INDYKOV., G. Sh. YAR-MUKHAMEDOVA*

PHYSICO-CHEMICAL FOUNDATIONS OF INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN THE FIELD OF PHOTOCATALYSIS

An analysis of the physical and chemical foundations of the synthesis of photocatalytic materials on metal platforms was carried out in terms of the restructuring of the country's industrial production according to the new Industry 4.0 paradigm. Possible ways to improve the functional properties of such materials are determined using titanium dioxide as the most effective and accessible material for creating photocatalysts by doping with non-metal and metal compounds or creating composites and non-stoichiometric oxides as an example. A variant way of creating heterooxide composites by inversion of the elements of the structure-forming matrices and the strengthening phase is proposed. A detailed analysis of the problems arising during the surface treatment of high-alloy valve metal alloys by electrochemical technologies is given, and directions for solving such problems due to the homogenization of the surface layers of the processed materials are determined. A technological scheme for the implementation of such a methodology for variable scenarios using plasma-electrolyte oxidation is proposed. The difference in the electrochemical characteristics of heterooxide composites depending on the nature of the dopants was established, which is fully consistent with the nature of the latter.

Key words: high-alloyed alloys, valve metals, heterooxide composites, titanium dioxide, plasma-electrolyte oxidation, physical-chemical properties, photocatalysis

Вступ. До актуальних проблем сьогодення науковою спільнотою віднесено проблему створення високоефективних інноваційних технологій, яка є світовим трендом та наріжним каменем електрохімічного матеріалознавства і набула особливого значення в наслідок декількох обставин. Для нашої країни головним чинником, який спонукає до розробки і впровадження високоефективних технологій в різноманітних галузях промисловості, став воєнний стан в Україні, зумовлений російською навалою. З огляду на тимчасово обмежені енергоресурси країни та необхідність в подальшому переходити на енергоощадні технології, особливу актуальність набуває саме такий напрямок трансформація економіки. По-друге, перебудова промислового виробництва має здійснюватись відповідно до вимог Індустрії 4.0, як світового тренду сучасності. Цілком істотно, що

створення новітніх енергоефективних технологій зумовлює залучення фундаментальних знань до обґрунтування шляхів вирішення спектру взаємопов'язаних завдань, що постають перед розробниками, значна кількість яких позиціонується в царині проблем хіміко-технологічного спрямування і потребує фізико-хімічного підґрунтя. З огляду на вищенаведене проблема розроблення інноваційних технологій, зокрема енерго- та ресурсощадного спрямування, набула в поточний час актуальності та має бути поставлена в ряд пріоритетних як головне завдання сучасного електрохімічного матеріалознавства.

Теоретичне підґрунтя.

В теперішній час реалії перебудови економік багатьох країн відбивають той факт, що за участі кіберфізичних систем створюються віртуальні копії фізичних об'єктів, здійснюється контроль перебігу процесів і приймаються децентралізовані рішення. Такі системи здатні об'єднуватись в одну мережу, взаємодіяти в режимі реального часу, самоналаштовуватись і самонавчатись. За такого підходу важливу роль відіграють інтернет-технології, які забезпечують комунікацію між персоналом підприємств і роботизованими виробничими комплексами, що дозволяє виготовляти продукцію відповідно до вимог індивідуальних замовників і гнучко перебудовувати та оптимізувати собівартість виробництва [1]. Саме на засадах Індустрії 4.0 має ґрунтуватись і спектр сучасних електрохімічних технологій із залученням великих баз даних, хмарних та інтернет-технологій, засобів штучного інтелекту та інших сучасних засобів організації електрохімічних систем і промислового виробництва. Методологічне підґрунтя такого напрямку еволюції електрохімічних технологій ґрунтується на здобутках наукових шкіл країни, зокрема і харківських політехніків в царині енерго-, матеріало- та ресурсозаощадження, серед яких гальванохімія багатокomпонентних і синергетичних сплавів та нанорозмірних композитів з металевою і оксидною матрицями та ін. [2–6]. В той же час потребують подальшого вдосконалення технології гетерооксидних покривів з широким спектром функціональних

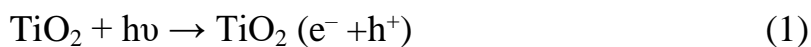
властивостей різноманітного призначення, які можуть скласти підґрунтя до вирішення численних проблем, що зумовлюють екологічну, енергетичну і економічну безпеку держави. Зосередимо увагу лише на деяких взаємопов'язаних аспектах електрохімічного матеріалознавства, актуальними в поточний час.

При створенні наукоємної продукції, до якої за системотвірними ознаками підпадають і інноваційні технології електрохімічного синтезу матеріалів і покривів, пріоритет віддають функціональним властивостям останніх, серед яких електро- і фотокаталітичні, протикорозійні, трибологічні, магнітні та ін. Необхідно звертати увагу і на способи керування топографією осадів для створення напередзаданого ступеня розвинення поверхні і рівня кристалічності, текстуру, морфологію, поруватість та інші важливі параметри, що саме і зумовлюють інноваційність технологій.

Як зазначалось, значну увагу привертають гетерооксидні покриття, які в багатьох випадках за функціональними властивостями не поступаються матеріалам на основі кошовних металів, але перевершують їх за вартісними показниками, наявністю в Україні сировинної бази та іншими техніко-економічними показниками. Як приклади сфер застосування таких матеріалів можна відзначити фотовольтаїку [7], серед численних галузей якої енергогенерувальні агрегати, а отже і шлях до вирішення проблеми одержання водню, фотокаталіз, застосування якого дозволяє розв'язувати численні екологічні проблеми, сенсорика і моніторинг довкілля, та багато чого іншого. Серед відомих фотокаталітичних матриць значну увагу привертають матеріали на основі гетерооксидних сполук, зокрема на основі титан(IV) оксиду, тому є сенс проаналізувати перспективу їхнього удосконалення для розв'язання потреб фотокаталізу.

Зазвичай застосування фотокаталітичних реакцій для знешкодження токсикантів або одорантів ґрунтується на опромінюванні реактанта світлом з довжиною хвилі λ та його поглинанні. За присутності фотокаталізатора, зокрема TiO_2 , при поглинанні кванта світла відбувається утворення вільних

електронів (e^-) і електронних вакансій – дірок (h^+), які можуть рекомбінувати в об'ємі напівпровідника або мігрувати, частково локалізуючись на структурних дефектних центрах його кристалічної ґратки.

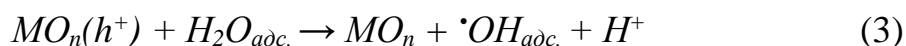


Відомо [8], що TiO_2 являє собою ефективний фотокаталізатор для води і очищення повітря, є одним з найкращих матеріалів для розкладання органічних речовин. Діоксиду титану притаманні відносно висока реакційна здатність і хімічна стабільність при дії ультрафіолетового світла ($\lambda < 385$ нм), енергія якого перевищує ширину щілини 3,3 еВ в кристалічній фазі анатазу. Зазначимо, що інтервал між зонами провідності (CB) та валентною зоною (VB) становить для анатаза 3,2 еВ, для рутила 3,02 еВ, а для брукіта 2,96 еВ, тому світло з довжиною хвилі $\lambda < 385$ нм збуджує електрон з валентної зони в зону провідності з утворенням пари електрон – дірка (рис.1).

В подальшому ці носії заряду, в свою чергу, сприяють утворенню реакційно-активних частинок – радикалів, серед яких $\cdot\text{O}_2^-$, що утворюється за реакцією



та $\cdot\text{OH}$, що утворюється за реакцією



де M – метали із змінним ступенем окиснення, та ін. (рис.1).

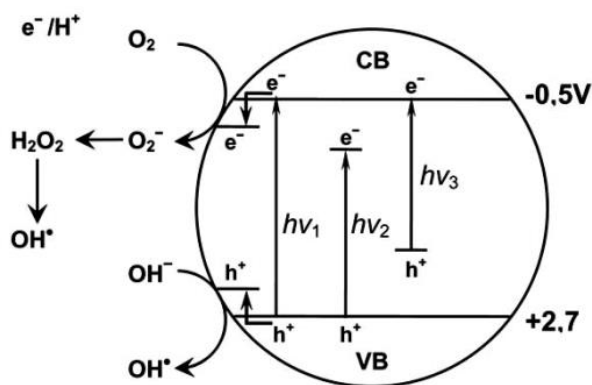


Рисунок 1 – Механізм фотокаталітичної дії діоксиду титану при опроміненні ультрафіолетовим світлом: $h\nu_1$ – нелегований TiO_2 ; $h\nu_2$ – допований металами; $h\nu_3$ – допований неметалами.

Існує декілька підходів до підвищення ефективності фотокаталізу на TiO_2 шляхом його модифікації із застосуванням перехідних металів (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, V, Fe, Au, Ag, Pt), створення нестехіометричних оксидів TiO_x та легування TiO_2 неметалами (N, S, C, B, P) або застосування композитів TiO_2 з напівпровідниками [9]. Аналіз фізико-хімічного підґрунтя вищенаведених способів підвищення ефективності фотокаталізу на TiO_2 і зумовив сенс та доцільність даної роботи.

Методика експерименту.

При виконанні досліджень було використано сучасні фізичні та фізико-хімічні методи. Зразки промислових сплавів алюмінію і титану анодно оксидували в різних за складом розчинах електролітів. Застосовували кислі (H_2SO_4), лужні (KOH) і дифосфатні ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) розчини варійованої концентрації. Попередня обробка зразків включала механічне очищення від технологічних забруднень, знежирення в 0.2–0.3 М розчинах NaOH, травлення в суміші кислот 0.1–0.3 М HF і 0.3–0.9 М HNO_3 , промивання в дистильованій воді. Розчини для попередньої підготовки поверхні та електроліти оксидування готували з сертифікованих реактивів марок "хч" і "чда" на дистильованій воді.

Оксидування проводили як в класичному варіанті доіскрового фарадеївського анодування, так і в режимі плазмо-електролітного оксидування (ПЕО). ПЕО проводили в термостатованій електрохімічній комірці при гальваностатичній поляризації густиною струму 500...2000 A/m^2 , до максимальної напруги 300 В з використанням джерела струму Б5-50. Оксидування здійснювали із застосуванням примусового охолодження до температури робочого розчину 20 – 25 °С. Максимальна тривалість обробки сплавів складала 30-60 хв.

Поляризаційні дослідження проводили із застосуванням потенціостату VersaSTAT 4 (Princeton Applied Research). Швидкість сканування потенціалу варіювали в межах $s = 10^{-3} - 10^{-1}$ В/с. З аналізу вольтамограм визначали

головні кінетичні параметри електродних реакцій. Дослідження функціональних властивостей покривів проводили методом імпедансної спектроскопії також з використанням потенціостату VersaSTAT 4 в діапазоні частот $0.10\text{--}1\cdot 10^5$ Гц в 0.1 M розчині NaCl з використанням у ролі протиелектродів копланарних пластин зі сталі X18H10T.

Поверхню зразків досліджували сканівним електронним мікроскопом ZEISS EVO 40XVP. Зображення поверхні зразків отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів (BSE) шляхом сканування електронного пучка по поверхні. Світлини поверхні отримували при збільшеннях $100\text{--}2000$, для обробки зображень використовували програмне середовище Smart SEM. Хімічний склад поверхні досліджували за характеристичним рентгенівським спектром, який реєстрували енерго-дисперсійним спектрометром INCA Energy 350. Збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 keV . Елементний склад покривів визначали також рентгенівським флуоресцентним методом із застосуванням портативного рентгенівського універсального спектрометра "Спрут" з відносним стандартним відхиленням $10^{-3}\text{--}10^{-2}$.

Морфологію поверхні покривів оцінювали контактним методом з використанням сканівного зондового мікроскопу АСМ NT-206 (Microtestmachine Co). Зразки сканували зондом CSC-37 (кантилівер В, латеральна роздільна здатність 3 nm) не менше, ніж у трьох точках поверхні з усередненням результатів. За 2D- і 3D-картами поверхні оцінювали розмір зерен кристалітів та рівень шорсткості поверхні покривів.

Формування гетерооксидних систем

Вищенаведені варіанти підвищення фотокаталітичної активності матеріалів на основі TiO_2 відкривають широке поле в електрохімічному матеріалознавстві для вирішення означеного завдання. Проаналізуємо головні. Можна виокремити сукупність гальванохімічних методів – катодне осадження, анодне окиснення, зокрема і плазмо-електролітне,

електрофорез та ін., візитівкою яких є одностадійність, можливість реалізації на серійному обладнанні, високий рівень адаптації до автоматизації та робототехніки, гнучке керування перебігом процесу, висока продуктивність та інші, не менш значущі елементи, які роблять такі технології майже безальтернативними. Такі риси, притаманні переліченим електрохімічним технологіям, повною мірою відповідають вимогам Індустрії 4.0, що суттєво полегшує їх адаптацію до потреб такої технічної революції. Відзначимо ще одну, майже не реалізовану можливість таких технологій, – здатність до інтеграції в одному технологічному циклі різних гальванохімічних способів синтезу. Як приклад, наведемо реалізований нами при створенні магнітоелектричних наноламініатів технологічний ланцюг, до складу якого входили оксидування в режимі ПЕО та електрофоретичне осадження [10].

Наведені тези є елементами логічного кортежу, що складає підґрунтя до нової парадигми електрохімічного матеріалознавства в царині створення smart-матеріалів – інверсія природи структурних елементів металоксидних композитів за рахунок варіації технологічних засад [11]. Так, для модифікації із застосуванням перехідних металів (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, V, Fe, Au, Ag, Pt) цілком природним вбачається запропонований нами спосіб формування композитів за участі титану, як представника родини вентильних металів, із застосуванням методології інверсії матриць. Як приклад можна розглядати такі системи, як Ni-TiO₂, Ni-Al₂O₃, Fe-ZrO₂ та ін. [12], в яких структурні елементи «матриця» і «друга фаза» можна інвертувати за рахунок змінення режимів і параметрів електролізу та компонентного складу електролітів. Саме на таких засадах можна докорінно змінювати вміст та співвідношення окремих фаз, формувати наперед задану геометрію поверхні – від майже дзеркально блискучої до рівномірно поруватої або з високою питомою площею. Системне дослідження інверсії структури металоксидних композитів дозволить одержати нові знання щодо чинників впливу на тонку структуру матеріалів, виявити квантові ефекти в нанорозмірних шарах покривів [13, 14], здійснювати легування таких структур в широких межах

варіювання компонентів, а також проводити цільовий пошук високоефективних матеріалів і структур для потреб багатьох галузей промислового комплексу.

На наш погляд узагальнену схему інверсії двокомпонентної біметалевої (M1 і M2) системи можна надати орієнтованим графом, що дозволяє наочно відобразити природу перетворень і встановити кількісні параметри динаміки означених процесів (інтенсивності переходів між окремими станами системи) [11]. З урахуванням викладеного, вузли графу станів складуть наступні структурні елементи:



до яких віднесено як індивідуальні метали (M1) і (M2) та їх сплав (інтерметалід) (M1M2), так і монооксиди (M1Ox) і (M2Oy), та гетерооксид (M1Ox·M2Oy).

Вочевидь, відповідні ланки графа, що відображають динаміку переходів між його структурними елементами (4), дозволяють сформуванню двовимірний графічний образ в формі циклічної фігури. У той же час називати її графом певною мірою не зовсім коректно, оскільки в 2D форматі графічний образ матиме ребра, які перетинаються, тоді як за правилами побудови графів така процедура є неприпустимою. Однак цей аспект запропонованої схеми саме і відображає головну ідею – інверсію структурних матриць КЕП, а враховуючи можливість введення ще одного універсального елемента графа – інтермедіата Im, який відповідає сукупності проміжних станів на всіх етапах трансформації металоксидної системи (сплавотворення, формування композитного електрохімічного або гетерооксидного покритву і т.і.), узагальнена схема набуває завершеного вигляду

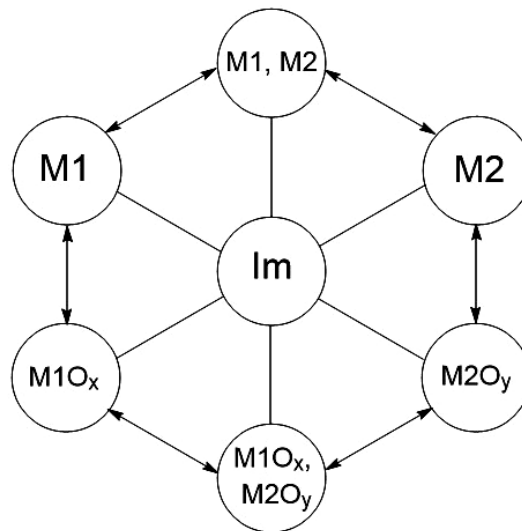


Рисунок 2 – Граф станів біметалевої металоксидної системи

Інтенсивності переходів між окремими вершинами графа на рис. 2 – це саме електрохімічні реакції, швидкості яких обумовлюються значною кількістю чинників, серед яких природа, склад і співвідношення компонентів електролітів, природа поляризації (анодна, катодна, реверсивна), режим електролізу (стаціонарний, нестаціонарний, імпульсний і т.п.), а також його амплітудні і часові параметри [15]. Саме сукупність перелічених та значна кількість інших чинників в підсумку визначають не тільки склад консолідованого матеріалу або покритву, але і його структуру та морфологію, ступінь локалізації окремих фаз, їх розподіл по товщині матеріалу, та врешті решт властивості і галузі практичного застосування. Зрозуміло, що для формалізації поліметалевих тернарних систем, як у [16]. візуалізацію в означений спосіб зробити складно, тут в нагоді стане науковий доробок фізичної хімії з топологічного опису багатоконпонентних силікатних систем. Наведена на рис. 2 схема має і глибокий філософський підтекст, оскільки являє собою деяку фізико-хімічну «аватару», як втілення взаємозв'язку і взаємозумовленості процесів з їх внутрішнім змістом і красою зовнішнього прояву.

За результатами наших попередніх досліджень вбачається цілком обґрунтованою гіпотеза про синтез гетерооксидних покриттів на сплавах

металів вентиляльної групи за технологією плазмо-електролітного оксидування. Дійсно, синтез TiO_2 в умовах ПЕО повинен, по-перше, завдяки високій температурі в каналах пробою оксидної плівки сприяти утворенню оксиду саме в формі анатазу; по-друге, створення гетерооксидних композицій з перехідними металами також знаходиться в межах цільового впливу на склад фотокаталітичного матеріалу; по-третє, при ПЕО процесах до складу покриття інкорпорується переplави компонентів електроліту – головним чином неметалів S, C, P, що також може сприяти позитивному впливу на якість матеріалу; та, по-четверте, цілком імовірним виглядає утворення нестехіометричних оксидів TiO_x внаслідок реалізації процесу з високою швидкістю у високоенергетичних полях.

Але ПЕО-обробка поверхні висококолегованих сплавів, яка має забезпечувати відповідну морфологію носіям каталітичних покриттів або інкорпорацію в поверхневі оксидні шари легувальних компонентів для створення електро- і фотокаталітичних систем, стикається з проблемою високого хімічного опору означених матеріалів і гетерорезистивністю оброблюваної поверхні. Цей факт суттєво ускладнює застосування електрохімічних технологій, як найменш вартісних, для розв'язання завдань інженерії поверхні. Одним з найефективніших шляхів подолання перелічених перешкод ми вважаємо гомогенізацію оброблюваних поверхонь і суттєве зниження їх гетерорезистивності за рахунок забезпечення умов для паралельного перебігу анодних реакцій розчинення легувальних елементів з поверхневих шарів з одночасним оксидуванням сплаву. Додамо, що гомогенізація поверхневих шарів носіїв каталітичного матеріалу ще не є остаточним кінцевим результатом, оскільки потребує завершальної стадії – або просочення поруватої матриці сполуками визначених елементів з наступним формуванням фотокаталітичного шару, зокрема термообробкою, або за іншим сценарієм – інкорпорацію допантів до складу матриці з безпосереднім модифікуванням поверхні і створенням фотокаталізатора безпосередньо в процесі ПЕО. Істотно, обидва підходи можна реалізувати

залежно від конкретних завдань, тому, як приклад, розглянемо поверхневу обробку високолегованого сплаву Д16 з метою зменшення гетеророзистивності оброблюваної поверхні.

Так, при анодній обробці означеного сплаву в режимі ПЕО із застосуванням дифосфатного електроліту встановлено, що в продовж перших 10 хвилин відбувається майже повне вилучення легувальних елементів з поверхневого шару (рис. 3). Це є свідченням формування на поверхні виробів майже ювенільної матриці Al_2O_3 , придатної для подальшої обробки залежно від поставлених завдань.

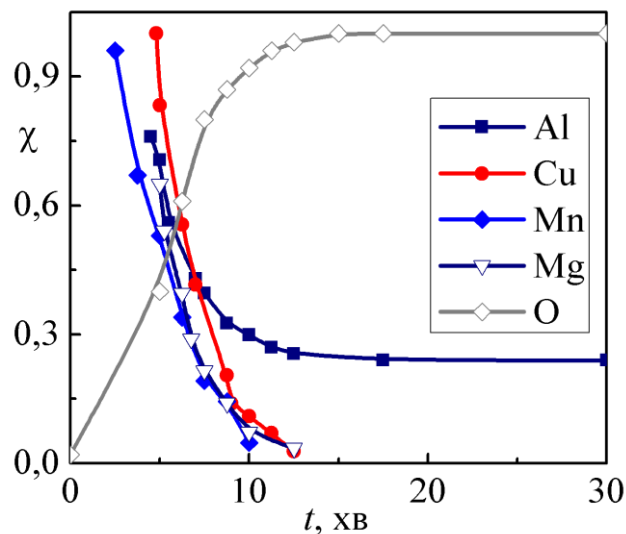


Рисунок 3 – Хронограми питомого вмісту компонентів у поверхневому шарі сплаву Д16 при ПЕО у дифосфатному електроліті.

З урахуванням одержаних результатів формалізований опис поверхневої обробки сплавів, що використовуються в ролі платформ для формування фотокаталітичного покриття, можна надати структурною схемою технологічного процесу (рис. 4), який реалізують або керованою хімічною взаємодією вихідного матеріалу S_0 з компонентами розчинів електролітів $\mu(t)$ шляхом саморозчинення ($\Delta G < 0$), або під дією зовнішньої поляризації $j(t)$ в розчинах електролітів ($\Delta G > 0$) з отриманням кінцевого продукту S_n . Варіативну частину технології складають параметричні вектори $A_1...A_4$, що відбивають внесок складу і співвідношення компонентів розчину (A_1), електричні і часові параметри зовнішньої поляризації (A_2), параметри

поверхневої обробки – питому площу гомогенізованої поверхні Θ_n та її граничний рівень k_p (A3), а також хімічну природу металу або склад сплаву (A4).

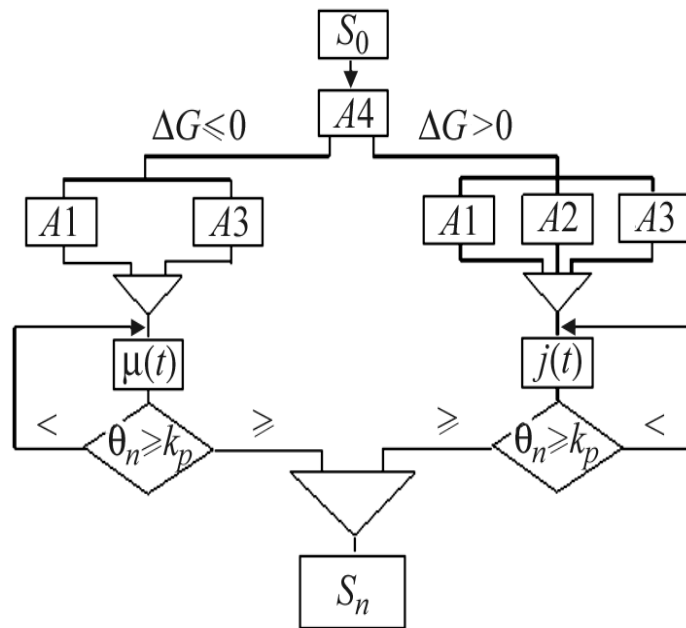


Рисунок 4 – Структурна схема поверхневої обробки металевих носіїв фотокаталітичних матеріалів

Введення до складу дифосфатного електроліту оксидування сполук допантів з метою одержання гетерооксидних покриттів, що виявляють електро-, гетеро- або фотокаталітичну активність, суттєво не змінює перебіг процесу, але дозволяє реалізувати другий з вищенаведених сценаріїв ПЕО – інкорпорацію допантів до складу матриці з безпосереднім модифікуванням поверхні і створенням фотокаталізатора безпосередньо в процесі ПЕО легованих шарів наперед заданого складу.

Так, при формуванні гетерооксидного шару складу $TiO_2 \cdot MnO_x$ в дифосфатному електроліті за присутності $KMnO_4$ варійованої концентрації нами було встановлено [17], що хронограми напруги при ПЕО сплавів титану також мають класичний вигляд (рис. 5).

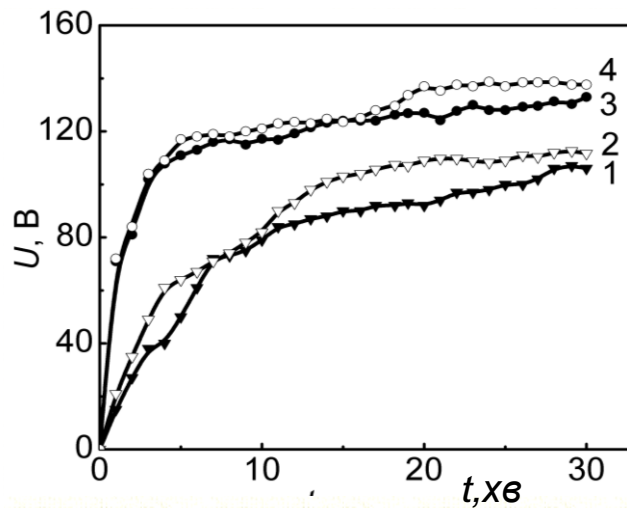


Рисунок 5 – Хронограми напруги оксидування сплаву VT1–0 в дифосфатному електроліті за присутності KMnO_4 , концентрацією, моль/дм³: 1, 3 – 0,1; 2, 4 – 0,3; густина струму поляризації, А/дм²: 1, 2 – 2; 3, 4 – 4

Час до початку іскріння у всіх досліджуваних електролітах складає 1–2 хвилини за густин струму 2,0–5,0 А/дм². Оксидні плівки, сформовані в дифосфатних електролітах в доіскровій області, мають світло-сіре забарвлення, притаманне оксиду титану (IV). Напруга іскріння знаходиться в межах 55-65 В, а стабілізація процесу ПЕО відбувається за напруг 120-140 В.

При переході в область іскріння $U(t)$ - залежність втрачає лінійний характер, зростання напруги значно сповільнюється, імовірно, внаслідок включення до складу покривів компонентів електроліту. Особливо це помітно при формуванні покриттів в манганвмісних розчинах, коли на аноді з'являються ділянки чорного кольору довільної форми, що виникають, в першу чергу, на гострих гранях і дефектних місцях поверхні. Виходячи з колірної гами MnO_y , можна з упевненістю стверджувати, що темні ділянки утворені оксидами мангану різного ступеню окиснення.

У режимі мікродуг кількість включень зростає, і поступово вони вкривають всю поверхню електрода, при цьому напруга процесу практично не змінюється, проте на всіх $U(t)$ -залежностях спостерігаються незначні осциляції, що, імовірно пов'язано з різним питомим електричним опором змішаних оксидів, що утворюються на поверхні. На підтвердження цього факту можна навести (рис. 6) годографи електродного імпедансу

гетерооксидних покриттів на основі титану і перехідних металів [18].

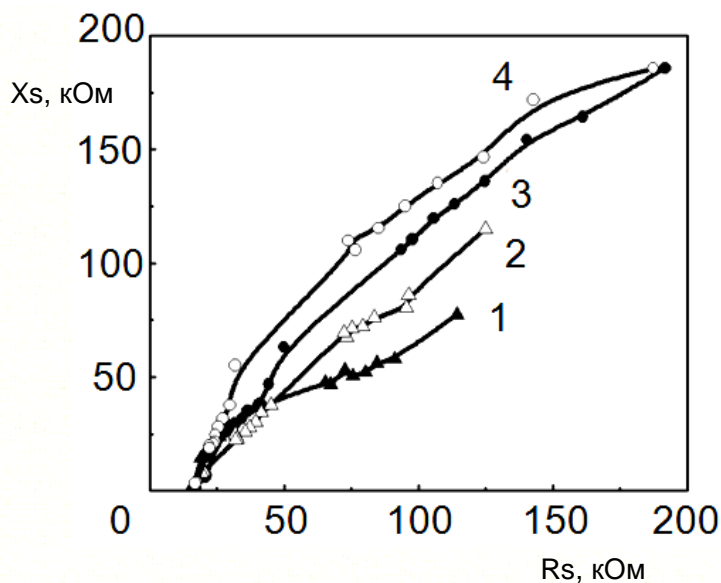


Рисунок 6 – Годографи імпедансу гетерооксидних покриттів :1 - $\text{TiO}_x \cdot \text{WO}_y$, 2 - $\text{TiO}_x \cdot \text{MoO}_y$, 3 - $\text{TiO}_x \cdot \text{VO}_y$, 4 - $\text{TiO}_x \cdot \text{ZrO}_2$.

Годографи імпедансу покриттів $\text{TiO}_x \cdot \text{WO}_y$, $\text{TiO}_x \cdot \text{MoO}_y$, які містять оксиди металів в проміжному ступені окиснення (рис. 5, залежності 1, 2), складаються з двох ділянок – фрагмента напівкола і відрізка прямої з кутом нахилу, близьким до 45° , що свідчить про змешаний дифузійно-кінетичний контроль фарадеївських процесів. В той же час для гетерооксидних покриттів систем $\text{TiO}_x \cdot \text{VO}_y$, $\text{TiO}_x \cdot \text{ZrO}_2$ (рис. 5, залежності 3, 4) годографи є напівколовими, що відбиває кінетичний контроль фарадеївських процесів. Наведені залежності, попри відмінність у поведінці окремих гетерооксидних систем, відбивають той важливий факт, що в режимі ПЕО можна формувати на платформах з вентильних металів міцно адгезовані гетерооксидні системи, які являють собою перспективні матеріали для створення фотокаталітичних пристроїв різноманітного призначення і спрямування.

Таким чином, інноваційні рішення щодо створення технологічних засад виробництва фотокаталітичних матеріалів на платформах з вентильних металів мають реалізовуватись із застосуванням комплексу напрацювань електрохімічної інженерії відповідно до вимог Індустрії 4.0.

Дослідження було проведено за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках проєкту ДР № 0121U109542.

Висновки.

1. Проведено аналіз фізико-хімічних підстав створення фотокаталітичних матеріалів на металевих платформах з вентильних металів відповідно до завдань перебудови промисловості за новітньою парадигмою Індустрії 4.0.

2. На прикладі діоксиду титану, як найбільш ефективного і доступного матеріала для створення фотокаталізаторів, визначено імовірні шляхи підвищення функціональних властивостей таких матеріалів допуванням неметалами і сполуками металів або створенням композитів і нестехіометричних оксидів.

3. Запропоновано варіативний алгоритм створення гетерооксидних композитів шляхом інверсії елементів структуротвірних матриць і зміцнювальної фази. Наведено ґрунтовний аналіз проблем інженерії поверхні при обробці високолегованих сплавів вентильних металів за електрохімічними технологіями, та визначено напрямки розв'язання таких проблем за рахунок гомогенізації поверхневих шарів матеріалів.

4. Запропоновано технологічну схему реалізації такої методології за варіативними сценаріями із застосуванням плазмо-електролітного оксидування. Встановлено відмінність електрохімічних характеристик гетерооксидних композитів залежно від природи допувальних елементів, що цілком узгоджується з природою допантів.

References

1. Kolbasov G.Ya., Kublanovsky V.S., Bersirova O.L., Sakhnenko M.D., Ved M.V., Kuntiyi O.I., Reshetnyak O.V., Posudiyevskiy O.Yu. Electrochemistry of functional materials and systems (EFMS) // *Ukr. Chem. Journal*. 2021, Vol. 87, No 3, p.61-76 <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.03.2021.61-76>

2. Ved' M. V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., and Nenastina T.A.. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements. Chapter 1 in the book *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications*, Springer Proceedings in

Physics 214, O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.).- Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018. - P.3-34

https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_1

3. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D. The kinetics peculiarities and the electrolysis regime effect on the morphology and phase composition of Fe-Co-W(Mo) coatings. Chapter 28: in the book *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications*, Springer Proceedings in Physics 221, O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). – Springer Nature Switzerland AG 2019. – P. 403–424. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_28

4. Karakurkchi H., Ved' M., Yermolenko I., Sakhnenko M. Electrolytic coatings Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W, Monograph. – LAP VDM Publishing, Saarbrücken, Germany, 2019. – 194 p. <https://www.lap-publishing.com/catalog/details/store/gb/book/978-620-0-45417-1/electrolytic-coatingsfe-mow-and-fe-mo-w>

5. Yermolenko I.Yu., Karakurkchi H.V., Ved M.V., Sakhnenko N.D. (2021) The Investigation of Morphology, Topography, and Surface Fractality of Heterooxide Composite Coatings. Chapter 31 In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. NANO 2020. Springer Proceedings in Physics, vol 263. P.459-479. Springer, Cham.

DOI https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_31

6. Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N.D., Ved M.V. Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties. – Almaty: Kazakh University, 2020. – 180 p.

7. Fraas L. M., Partain L. DSolar Cells and their Applications. 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc., Publication. 2010. 648 p. <https://doi.org/10.1002/9780470636886>.

8. 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) 23, 419–426 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.09.010>

9 Zaleska A. Doped-TiO₂: A Review // *Recent Patents on Engineering*, 2008. № 2. P.157-164.

10. Sakhnenko M.D., Karakurkchi H.V. A new trend in the creation of smart materials: application of electrochemical technologies. Chapter 11 In: *Achievements of Ukraine and the EU in ecology, biology, chemistry, geography and agricultural sciences*. Collective monograph Vol. 3. Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2021. – P.208-220.

11. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Karakurkchi A.V., Mayba M.V. Inversion of metal oxide composites structural matrixes / Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry : Monograph. – Kyiv: KNUTD, 2018. – P.229 - 236

12. Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Protsenko V.S., Danilov F.I. Electrodeposition of composite Fe–TiO₂ coatings from methanesulfonate electrolyte // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016. – Vol. 52. – P. 532- 537.

13. Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Ved M.V. at all Nanoscale oxide PEO-coatings forming from pyrophosphate electrolytes / International conference on Nanotechnology and nanomaterials, Book of abstracts. Lviv : Eeuosvit, 2016. – P. 320.

14.. M.V. Ved', M. D.Sakhnenko, A.V. Karakurkchi, M.V. Mayba, A.V. Galak Synthesis and functional properties of mixed titanium and cobalt oxides // *Functional materials*, 2017, Vol. 24, No. 4, p.534-540 <https://doi.org/10.15407/fm24.04.534>

15. Sakhnenko M.D., Ved' M.V. , Ermolenko I.Yu. at all. Design, synthesis, and diagnostics of functional galvanic coatings made of multicomponent alloys // *Mater Sci.*, 2017. V. 52, №5. – P.680-686

16. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Ermolenko I.Yu., Sakhnenko N.D. Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte // *Surface Engineering and Appl. Electrochem.*, 2016. Vol. 52, No. 1. – P. 43–49.

17. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Gorohivskiy A., Galak O., Menshov S., Matykin O. 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.

18. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yar-Mukhamedova G.Sh. Functional properties heteroxides systems on TiO₂ base // *Bulletin of the National Technical University “KhPI”*. 2018. №. 35 (1315).–C.92-96 <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2018.35.18>

Відомості про авторів /Сведения об авторах/ About the Authors

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

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Mykola) – 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.

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

Галак Олександр Валентинович (Галак Александр Валентинович, Galak Alexander) – кандидат технічних наук, Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», начальник кафедри радіаційного, хімічного, біологічного захисту, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-1854-2794; e-mail: galak79@gmail.com.

Індигов Сергій Миколайович (Индыков Сергей Николаевич, Indykov Sergey) аспірант кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-9156-3324; e-mail: syrj86483@gmail.com.

Яр-Мухамедова Гульміра Шарифівна (Яр-Мухамедова Гульмира Шарифовна, Yar-Mukhamedova Gulmira) – доктор фізико-математичних наук, професор, Казахський національний університет імені Аль-Фарабі, професор кафедри фізики твердого тіла і нелінійної фізики, м. Алмати, Казахстан, e-mail: shariphovna@gmail.com