

І. І. СТЕПАНОВА, М. Д. САХНЕНКО, В. О. ПРОСКУРИНА, Ю. А. ЖЕЛАВСЬКА, Н. Б. МАРКОВА

ГЕТЕРООКСИДНІ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНІ ПОКРИТТЯ: СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ

До актуальних проблем сьогодення повною мірою віднесено різноманітні аспекти створення функціональних матеріалів різноманітного призначення. При створенні таких матеріалів неодмінно мають бути враховані економічні і екологічні складові, ресурсозабезпеченість і енергоємність виробництв, а також цільове призначення створюваної продукції. Значною мірою акценти в теперішній час змістились в напрямку досліджень, результати яких мають задовольняти потреби оборонної сфери, сприяти забезпеченню енергетичної незалежності країни та вирішувати інші першорядні завдання. Одним з таких аспектів є поліпшення енергозабезпечення промисловості і побутового сектора та економіки, особливо в віддалених і важкодоступних районах. Світовим трендом в цій галузі вважається виробництво молекулярного водню саме в місцях базування енергоспоживачів, оскільки транспортування газоподібного водню і його зберігання стикаються з майже не вирішуваною проблемою наводнювання конструкційних матеріалів, їх водневої крихкості, та ін. Саме за таких обставин створення високоактивних електродних матеріалів для електролітичного синтезу водню електролізом водних розчинів вбачається одним з альтернативних шляхів вирішення поставленої мети. У роботі наведено результати дослідження синтезованих методом плазмо-електролітичного окиснення композитних покриттів на платформах зі сплавів алюмінію і титану, допованих сполуками ванадію та вольфраму. Проаналізовано процеси електролізу водних розчинів з використанням означених композитів в ролі електродних матеріалів. Методом лінійної вольтамперометрії визначено константи a і b рівняння Тафеля для систем $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ та $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 / \text{Ti}$, як електродних матеріалів, в реакції виділення водню. Встановлено, що на функціональні властивості покриттів суттєво впливає вміст допувальних елементів та характеристики металевих матриць і морфологія поверхні. Значення коефіцієнтів a і b вказують на високий рівень електрокаталітичних властивостей отриманих покриттів, що свідчить про можливість використання їх як електродних матеріалів в цільових реакціях синтезу електролітичного водню.

Ключові слова: плазмо-електролітичне окиснення, композитні покриття, металеві платформи, оксиди ванадію і вольфраму, електрокаталіз, реакція виділення водню

I. I. STEPANOVA, M. D. SAKHNENKO, V. O. PROSKURINA, Yu. A. ZHELAVSKA, N. B. MARKOVA

OF HETEROXIDE CATALYTICALLY ACTIVE COATINGS: SYNTHESIS AND PROPERTIES

The current problems of today fully include various aspects of the creation of functional materials for various purposes. When creating such materials, economic and environmental components, resource availability and energy intensity of production, as well as the intended purpose of the created products must be taken into account. Largely, the emphasis has now shifted towards research, the results of which should meet the needs of the defense sector, contribute to ensuring the country's energy independence and solve other priority tasks. One of these aspects is improving the energy supply of industry and the household sector and the economy, especially in remote and hard-to-reach areas. The global trend in this area is the production of molecular hydrogen precisely in the places where energy consumers are based, since the transportation of gaseous hydrogen and its storage face the almost insoluble problem of hydrogenation of structural materials, their hydrogen fragility, etc. It is under such circumstances that the creation of highly active electrode materials for the electrolytic synthesis of hydrogen by electrolysis of aqueous solutions is seen as one of the alternative ways to achieve the goal. The paper presents the results of the study of composite coatings synthesized by the plasma-electrolytic oxidation method on platforms made of aluminum and titanium alloys doped with vanadium and tungsten compounds. The processes of electrolysis of aqueous solutions using the indicated composites as electrode materials were analyzed. The constants a and b of the Tafel equation for the $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ and $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ systems as electrode materials in the hydrogen evolution reaction were determined by the linear voltammetry method. It was established that the functional properties of the coatings are significantly affected by the content of doping elements and the characteristics of the metal matrices and the surface morphology. The values of the coefficients a and b indicate a high level of electrocatalytic properties of the obtained coatings, which indicates the possibility of using them as electrode materials in the target reactions of electrolytic hydrogen synthesis.

Keywords: plasma-electrolytic oxidation, composite coatings, metal platforms, vanadium and tungsten oxides, electrocatalysis, hydrogen evolution reaction

Вступ. Плазмо-електролітичне окиснення (ПЕО) широко використовується для отримання оксидних плівок на вентильних металах, таких як Al і Ti з можливістю формування на їх поверхні багатокомпонентних систем, які включають оксиди перехідних металів [1]. Унікальність процесу полягає в тому, що він реалізує процес постійної реструктуризації покриття по всій його площині. Анодування металів в режимах ПЕО відбувається за напруги пробою діелектрика, під час якого виникають численні перехідні, дрібнодисперсні, короткочасні розряди, що генеруються безперервно на поверхні зразка в умовах локального підвищення температури в каналах пробою (від ~ 2000 K до ~ 10000 K), які і

трансформують перехід аморфних оксидів у кристалічну фазу. Такі плівки мають регульовану морфологію, високу адгезію, мікротвердість, зносо- і корозійну стійкість. Останнім часом проведено численні дослідження фотокаталітичних властивостей модифікованих покриттів на основі титан (IV) оксиду та алюмінію оксиду. Вирішальну роль у покращенні властивостей таких покриттів відіграє введення до матриці оксидів металів d- і p-елементів [2], а окрему увагу приділяють отриманню електродних матеріалів на основі оксидів ванадію та вольфраму [3-6]. Вивчення подібних систем відкриває можливості їх широкого застосування у багатьох галузях, таких як каталізатори для гетерогенних перетворень та

фотокаталізатори, напівпровідники, електродні матеріали в реакції електролітичного виділення водню і кисню та ін. [7-9], що і зумовило мету дослідження.

Мета роботи. Метою роботи є дослідження властивостей отриманих гетерооксидних покриттів для розширення спектру їх застосування як електродних матеріалів. Для досягнення поставленої мети необхідно проаналізувати позитивний вплив інкорпорованих в оксидні плівки титану та алюмінію складних оксидів ванадію та вольфраму. Як відомо [10], ґратки оксидів вольфраму та ванадію мають відхилення від стехіометрії, що зумовлює дефіцит кисню і надає оксидам підвищену активність у електрохімічних реакціях. Якщо врахувати наявність значної кількості вакансій кисню в оксидах вольфраму та ванадію та різноманітні їх модифікації (кубічна, гексагональна, ромбічна та моноклінна), то цілком очікуваним є наявність каталітичних та фотокаталітичних властивостей у отриманих покриттів.

Експериментальна частина. ПЕО-покриття формували на платформах зі сплавів титану ВТІ-0 та алюмінію А0 (Al – 99мас. %). Підготовка зразків до анодування включала хімічне знежирення у розчині карбонату натрію при температурі 40-60 °С та травлення у суміші нітратної та фторидної кислот (1:3) для зразків з титану, та у розчині нітратної кислоти – для зразків з алюмінію за кімнатної температури. Зразки промивали у проточній воді, а потім – у дистильованій. За результатами попередніх досліджень було встановлено [11, 12], що найкращими за функціональними характеристиками є покриття, отримані в розчинах калію дифосфату з концентрацією не менш ніж 0,5 моль/дм³, тому подальші дослідження проводили на зразках, отриманих в електролітах за незмінного вмісту калію дифосфату при варіюванні концентрацій солей вольфраму та ванадію в межах: Na₂WO₄ – 0,05 – 0,15 М, NH₄VO₃ – 0,1 – 0,15 М. Електроліти готували зливанням водних розчинів солей вольфраму та ванадію, попередньо розчинених у дистильованій воді з послідовним додаванням до базового розчину дифосфату лужного металу при перемішуванні. Контроль pH робочих розчинів здійснювали pH-метром pH-150M зі скляним електродом ЕСЛ-6307. Враховуючи низьку розчинність ванадатів, розчинення проводили при підвищених (40 – 50 °С) температурах. Складові електроліту – натрій вольфрамат та амоній метаванадат повністю гідролізуються при pH електроліту у межах 8 – 10. Зазначим, що у цьому діапазоні аніон [HVO₄]²⁻ перебуває у рівновазі із пірованадат-іоном [V₂O₇]⁴⁻. В режимі плазмо-електролітного оксидування, ускладненого з дією високих температур, внаслідок проміжних перетворень аніони ванадій(V) трансформуються в оксид ванадію V₂O₅, а аніони WO₄²⁻ – в оксид вольфраму WO₃, які вбудовуються в поверхневі шари покриття.

Оксидування проводили одностадійно при густині струму 10 – 40 А/дм² і максимальній напрузі U_ф = 80 – 140 В протягом 10 – 20 хвилин при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту. Поляризацію здійснювали від джерела постійного струму Б5-50. Після анодування пластини промивали дистильованою водою та висушували при кімнатній температурі.

Дослідження електрокаталітичних властивостей покриттів здійснювали методом лінійної вольтамперометрії у нейтральному модельному середовищі 1М Na₂SO₄ (pH 7) з використанням потенціостат-гальваностата МТех PGP-550S в термостатованій комірці за триелектродною схемою. Як допоміжний використовували платиновий мережевий електрод, електрод порівняння – насичений аргентум-хлоридний напівелемент ЕВЛ-1М1. Всі значення електродних потенціалів перераховано та наведено відносно стандартного водневого електроду. Коефіцієнт рівняння Тафеля b_k визначали за кутом нахилу лінійних ділянок залежностей, отриманих за даними паралельних вимірювань для того ж самого матеріалу в ідентичних умовах. Морфологію поверхні сформованих покриттів вивчали методом сканівної електронної мікроскопії на мікроскопі ZEISS EVO 40XVP. Фазовий склад одержаних покриттів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 [13].

Результати експерименту та їх обговорення.

Попередні дослідження дозволили визначити позитивний вплив d – елементів, інкорпорованих у оксидну матрицю металу, на каталітичні властивості отриманих гетеро оксидних покриттів [14]. Наявність синергетичного ефекту оксидів вольфраму та ванадію на фото- та каталітичні властивості оксидних плівок, які були отримані в процесі досліджень, зумовило подальше визначення впливу режимів електролізу, концентрації електролітів і матеріалу основи на каталітичні властивості плівок. Для пояснення механізмів утворення композитних оксидів на алюмінії та танталі співставили атомні радіуси титану (0,068 нм) і алюмінію (0,143 нм) з ванадієм (0,052 нм) та вольфрамом (0,135 нм). Як видно, розмір атомного радіусу ванадію найменший, тому припустима вірогідність проникнення ванадію у матрицю TiO₂ з частковим заміщенням Ti на V в оксидній матриці [15]. Розмір атомного радіусу вольфраму значно більший, ніж у титану, і це ускладнює його проникнення в матрицю основного металу, тому він залишається на поверхні оксидної плівки. Малоактивний приповерхневий оксид вольфраму сприяє утворенню ділянок «олігомерного» ванадію, а такі проміжні структури-олігомери прискорюють каталітичні реакції за рахунок структурних, а не електронних ефектів. Наявність таких структур дає можливість утримувати на поверхні оксидних плівок оксиди вольфраму у вигляді W_xO_y з подальшим перетворенням їх у багатокомпонентні системи WO₃ – V₂O₅ – TiO₂ / Ti та WO₃ – V₂O₅ – Al₂O₃ / Al. За

результатами досліджень [16] доведено, що поява реакційних ділянок пов'язана зі сумісним впливом оксидів вольфраму і ванадію в розбудову активних поверхневих центрів з підвищеною каталітичною активністю.

В процесі ПЕО алюмінію в місцях пробою виникають високотемпературні області, в яких оксид алюмінію з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ трансформується в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) з міцною кубічною кристалічною ґраткою, що призводить до зростання напруги іскрового режиму. Швидкість проникнення компонентів електроліту вглиб матриці алюмінію у цих місцях значна менша ніж у титану, але синтезовані покриття містять оксиди ванадію і вольфраму [17].

Процес формування складних оксидів на обох металах має суттєві відмінності. Це, скоріш за все, пов'язано з різним питомим електричним опором оксидних шарів на титані і алюмінії. Так, для плівок

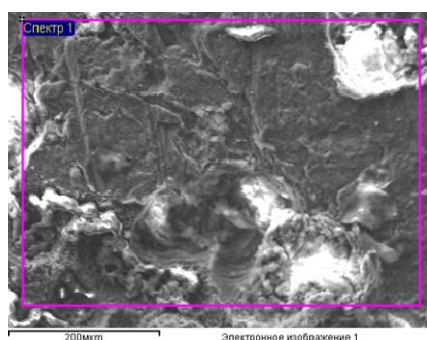
Al_2O_3 він знаходиться в межах $10^{12} - 10^{18} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, а для титану – у межах $10^{10} - 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, але при температурах вище 400°C електричний опір Al_2O_3 зменшується в сотні разів [18]. Моніторинг процесів ПЕО вказує на знижену інтенсивність розрядних явищ на алюмінієвих зразках у порівнянні з формуванням оксидів на титані. На титанових зразках початок режиму іскріння $U_{\text{іскр.}} = 60 - 70 \text{ В}$ спостерігається через 30 с., а перехід у мікродуговий режим відбувається за менший проміжок часу і при менших напругах ($105 - 120 \text{ В}$) у порівнянні з параметрами анодування зразків алюмінію: $U_{\text{іскр.}} = 80 - 100 \text{ В}$ за $60 - 90 \text{ с.}$ Наявність в плівках фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зумовлює складність проникнення елементів електроліту до складу оксидної плівки у процесі ПЕО. Як наслідок зменшується кількість інкорпорованих елементів (табл.1), що впливає на геометрію поверхні отриманих покриттів.

Таблиця 1.- Склад гетерооксидних покриттів на алюмінієвих та титанових платформах

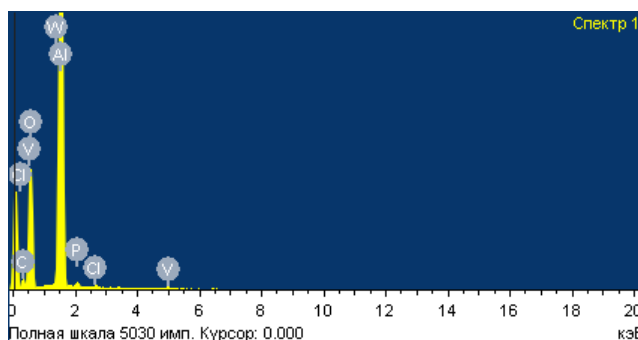
Склад оксидного покриття	Масова доля елементів, атомн. %						
	V	W	Al	Ti	O	P	K
$\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$	0,29	0,12,	46,35	-	52,65	0,59	-
$\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$	1,51	2,83	-	27,59	60,99	6,76	0,32

Згідно з рис. 1 рельєф $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ композита є нерівномірним з кратероподібними включеннями. Збільшення вмісту вольфраму в

покритті $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ призводить до появи дрібнозернистої структури без крупних утворень (рис. 2).

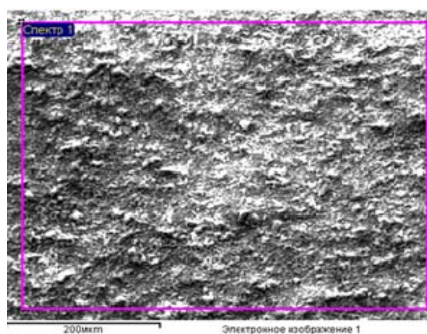


а)

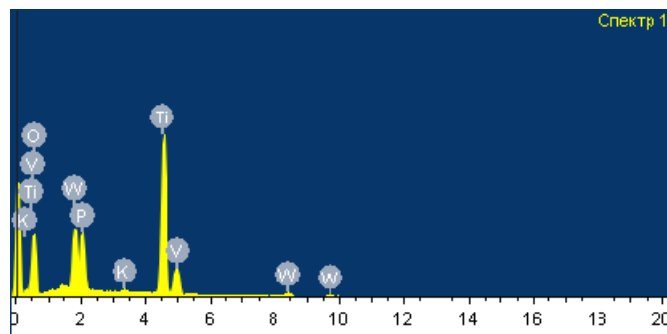


б)

Рисунок 1 – Морфологія (а) та рентгенівський спектр (б) поверхні композиту на платформі з алюмінію



а)



б)

Рисунок 2 – Морфологія (а) та рентгенівський спектр (б) поверхні композиту на платформі з титану

Каталітичну активність отриманих гетерооксидних покриттів визначали за кінетичними параметрами модельної реакції виділення водню. Встановлено, що значення потенціалу відновлення водню і хід поляризаційних залежностей обумовлені складом покриттів, природою матриці основного

металу та pH середовища. Наявність нестехіометричних оксидів, варіативність їх складу, морфологія та ступінь розвинення робочої поверхні зумовлюють значну відмінність електрокаталітичних властивостей гетерооксидних покриттів від властивостей чистих металів (рис. 3, 4).

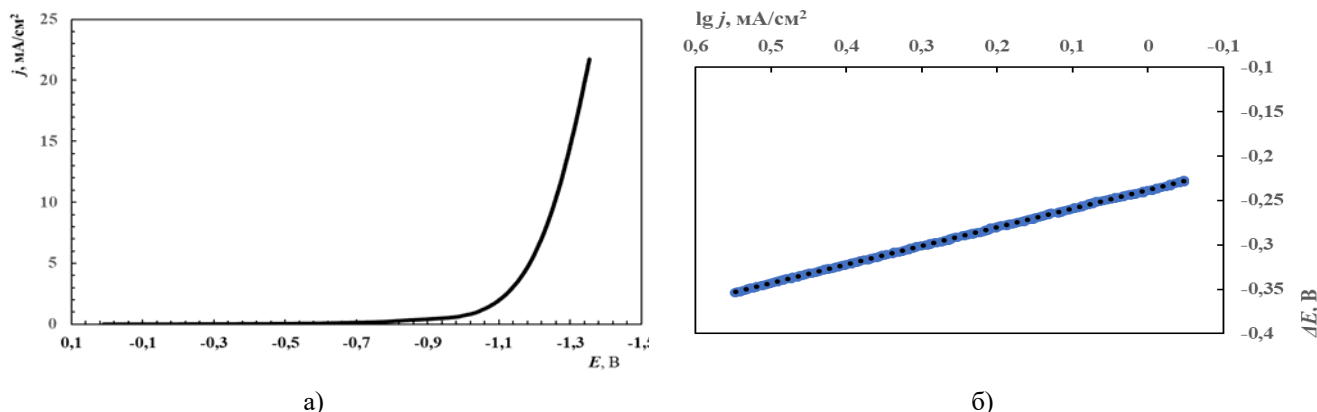


Рисунок 3 – Вольтамперограми реакції виділення водню (а) та лінійні ділянки в координатах Тафеля (б) у нейтральному середовищі 1M Na₂SO₄ на покриттях WO₃ – V₂O₅ / TiO₂. Швидкість розгортки потенціалу – 2 мВ/с

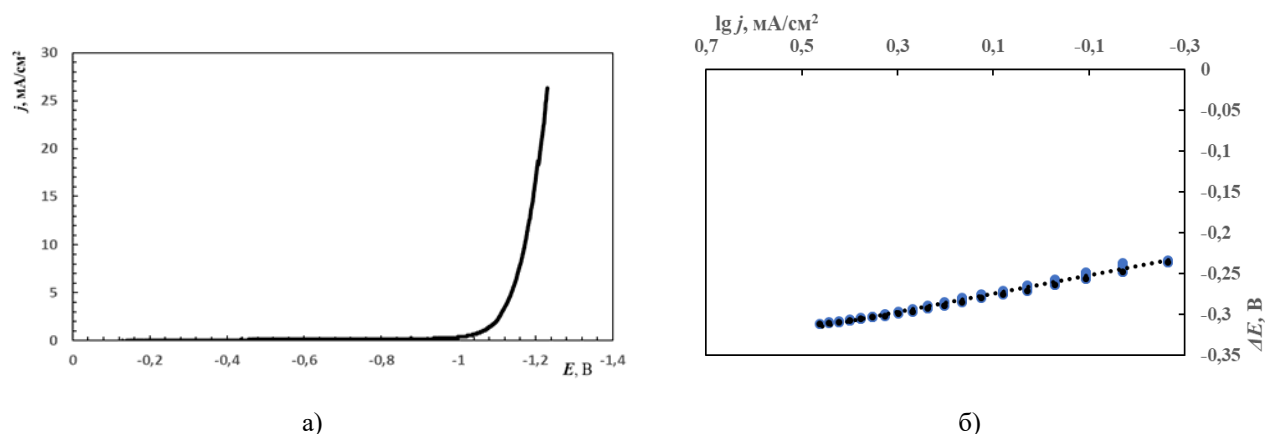


Рисунок 4 – Вольтамперограми реакції виділення водню (а) та лінійні ділянки в координатах Тафеля (б) у нейтральному середовищі 1M Na₂SO₄ на покриттях WO₃ – V₂O₅ / Al₂O₃. Швидкість розгортки потенціалу – 2 мВ/с

Реакція виділення водню у нейтральному середовищі для покриттів на алюмінії починається при потенціалі 1,15 В, а для покриттів по титану – при 0,95 В (рис. 3а, 4а), що вказує на зменшення перенапруги виділення водню. За активність

електродного матеріалу відповідає кутовий коефіцієнт b , який визначають з розрахунку нахилу прямої ділянки залежності Тафеля (рис. 3б, 4б, табл. 2). Відомо, що невисокі значення коефіцієнта b вказують на значну швидкість реакції.

Таблиця 2 – Електрокаталітичні характеристик матеріалів

Матеріал електрода	$-a$, В	$-b$, В
Pt	0,31	0,10
Ti	0,82	0,14
Al	0,64	0,14
WO ₃ – V ₂ O ₅ – Al ₂ O ₃ / Al	0,26	0,11
WO ₃ – V ₂ O ₅ – TiO ₂ / Ti	0,23	0,20

У даному дослідженні значення коефіцієнта b відрізняється від класичних уявлень про залежність перенапруги реакції виділення водню від густини

струму і матеріалу електрода. При тестуванні багатоконпонентних оксидних систем, на відміну від чистих металів, величина b може бути значно

більшою за 0,12 В, зокрема у даному дослідженні для композитів $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ вона становить -0,20 В. зазначимо, що для багатьох металів значення параметра b у рівнянні Тафеля вищі при виділенні водню з лужних розчинів, ніж при електролізі кислих. Аби саме знівелювати внесок цього чинника ми для досліджень використали нейтральний розчин для електролітичного виділення водню.

На зміну значень константи b мають вплив такі фактори, як варіативність складу нестехіометричних оксидів, різна адсорбційна здатність компонентів оксидних матриць до гідрогену, що може уповільнювати стадії електрохімічної десорбції і т.і. Утворення на поверхні покриттів активних центрів з елементів-допантих (ванадію та вольфраму) викликає схожість в активності каталітичних покриттів. Наявність перелічених чинників ускладнює визначення механізму перебігу реакцій виділення

водню на гетерооксидних поверхнях і потребує подальшого вивчення.

Значення констант a для покриття $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ складає -0,26 В (табл. 2), що майже не відрізняється від значення a для покриття $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ (-0,23 В), але в обох випадках вони знаходяться в межах, визначених для каталітично активних матеріалів. Незначна різниця в значеннях констант a пов'язана зі зміною природи матриці гетерооксидного покриття і різним вмістом оксидів вольфраму і ванадію, а збільшення кількості нестехіометричних оксидів вольфраму та ванадію у складі покриттів на титані призводить до додаткового зниження константи a . Проте інтервал значень, в якому розташовані означені константи гетерооксидних композитів, свідчить про їх надзвичайно високу електрокаталітичну активність в реакціях виділення водню, а, відтак, і перспективи функціонального застосування.

Висновки. Методом ПЕО отримані композитні покриття, доповані сполуками ванадію та вольфраму. Методом лінійної вольтамперометрії визначено константи a і b рівняння Тафеля для систем $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ та $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 / \text{Ti}$, як електродних матеріалів, в реакції виділення водню. Встановлено, що значний вплив на каталітичну активність має вміст допувальних елементів та характеристики металевих матриць. Значення коефіцієнтів a і b вказують на наявність каталітичних властивостей отриманих покриттів, що свідчить про можливість використання їх як електродних матеріалів та спонукає до подальшого дослідження електрокаталітичних властивостей покриттів багатокомпонентними оксидними системами.

Список літератури

1. Friedemann A.E.R., Gesing Th.M., Plagemann P. Electrochemical rutile and anatase formation on PEO surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 2017, Vol. 315, pp. 139-149. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.042>
2. Wu K.-R., Hung Ch.-H.J., Yeh Ch.-W., Wu J.-K. Microporous $\text{TiO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ films with visible-light photocatalytic activity synthesized by micro arc oxidation and DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2012, Vol. 263, pp. 688-695. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.142>
3. Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Yarovaya T.P., Nedorozov P.M., Tkachev V.V., Ustinov A.Yu., Budnikova Yu.B., Parotkina Yu.A. Photoactive $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ film composites immobilized in titanium phosphate matrix by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, Vol. 445, 11504. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115047>
4. Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Ustinov A.Yu., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G. $\text{Ti/TiO}_2/\text{NiWO}_4 + \text{WO}_3$ composites for oxidative desulfurization and denitrogenation. *Surface and Coatings Technology*, 2022, Vol. 434, 128200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128200>
5. Hatel R., Baitoul M. Nanostructured Tungsten Trioxide (WO_3): synthesis, structural and morphological investigations / *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 2019, Vol. 1292, 012014. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1292/1/012014>
6. He J., Luo Q., Cai Q.Z., Li X.W., Zhang D.Q. Microstructure and photocatalytic properties of WO_3/TiO_2 composite films by plasma electrolytic oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, Vol. 129, Iss. 1-2, pp. 242-248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.011>
7. Javidi M., Fadaee H. Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior. *Applied Surface Science*, 2013, Vol. 286, pp. 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.049>
8. Bairachnyi V., Rudenko N., Zhelavska Yu., Pilipenko A. Using aluminum alloys in the electrochemical hydrogen production. *Materials Today: Proceedings*, 2019, Vol. 6, P. 2, pp. 299-304. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.108>
9. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Myrna T.Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*, 2017, Vol. 24, No 2, pp. 303-310. <https://doi.org/10.15407/fm24.02.303>
10. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*, 2006, Vol. 54, Iss. 7, pp. 1985-1993. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.029>
11. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Маркова Н.Б., Степанова І.І., Галак О.В. Металоксидні композити

для фотокаталітичної дезинтеграції токсикантів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2020, № 2(4), С. 28-35. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2020.02.04>

12. Tseng Ch.-Ch., Lee J.-L., Kuo Tz.-Hs., Kuo Sh.-N., Tseng K.-H. The influence of sodium tungstate concentration and anodizing conditions on microarc oxidation (MAO) coatings for aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2012, Vol. 206, Iss. 16, pp. 3437-3443. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.002>

13. Sakhnenko, N.D., Ved, M.V., & Karakurkchi, A.V. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. In: *Springer proceedings in physics*, 2017, pp. 507–531. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_38

14. Степанова І.І., Сахненко М.Д., Маркова Н.Б., Корогодська А.М., Каракуркчі Г.В., Індіков С.М. Дослідження впливу параметрів плазмо-електролітного окисдування на функціональні властивості гетерооксидних покриттів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2023, № 2 (10), С. 3-8. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2023.02.01>

15. Pizzini S. *Physical Chemistry of Semiconductor Materials and Processes*. Wiley, 2015, 416 p.

16. Jaegers N.R., Lai J.-K., He Y., Walter E., Dixon D.A., Vasiliu M., Chen Y., Wang C., Hu M.Y., Mueller K.T., Wachs I.E., Wang Y., Hu J.Z Mechanism by which Tungsten Oxide Promotes the Activity of Supported V₂O₅/TiO₂ Catalysts for NO_x Abatement: Structural Effects Revealed by ⁵¹V MAS NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie*, 2019, Vol. 58, 12609. <https://doi.org/10.1002/anie.201904503>

17. Bayati M.R., Zargar H.R., Molaei R., Golestani-Fard F., Zanganeh N., Kajbafvala A. MAO-synthesized Al₂O₃-supported V₂O₅ nano-porous catalysts: Growth, characterization, and photoactivity. *Applied Surface Science*, 2010, Vol. 256, Iss. 12, pp. 3806-3811. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.030>

18. Abyzov A.M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2019, Vol. 60, pp. 24–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>

References (transliterated)

1. Friedemann Aer, Gesing Th.M., Plagemann P. Electrochemical rutile and anatase formation on PEO surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 2017, Vol. 315, pp. 139-149. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.042>

2. Wu K.-R., Hung Ch.-H.J., Yeh Ch.-W., Wu J.-K. Microporous TiO₂-WO₃/TiO₂ films with visible-light photocatalytic activity synthesized by micro arc oxidation and DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science*,

2012, Vol. 263, pp. 688-695. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.142>

3. Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Yarovaya T.P., Nedorozov P.M., Tkachev V.V., Ustinov A.Yu., Budnikova Yu.B., Parotkina Yu.A. Photoactive TiO₂-V₂O₅-WO₃ film composites immobilized in titanium phosphate matrix by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, Vol. 445, 11504. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115047>

4. Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Ustinov A.Yu., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G. Ti/TiO₂/NiWO₄ + WO₃ composites for oxidative desulfurization and denitrogenation. *Surface and Coatings Technology*, 2022, Vol. 434, 128200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128200>

5. Hatel R., Baitoul M. Nanostructured Tungsten Trioxide (WO₃): synthesis, structural and morphological investigations / *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 2019, Vol. 1292, 012014. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1292/1/012014>

6. He J., Luo Q., Cai Q.Z., Li X.W., Zhang D.Q. Microstructure and photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ composite films by plasma electrolytic oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, Vol. 129, Iss. 1–2, pp. 242-248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.011>

7. Javidi M., Fadaee H. Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior. *Applied Surface Science*, 2013, Vol. 286, pp. 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.049>

8. Bairachnyi V., Rudenko N., Zhelavska Yu., Pilipenko A. Using aluminum alloys in the electrochemical hydrogen production. *Materials Today: Proceedings*, 2019, Vol. 6, P. 2, pp. 299-304. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.108>

9. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Myrna T.Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*, 2017, Vol. 24, No 2, pp. 303–310. <https://doi.org/10.15407/fm24.02.303>

10. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*, 2006, Vol. 54, Iss. 7, pp. 1985-1993. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.029>

11. Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Markova N.B., Stepanova I.I., Halak O.V. Metaloksydni kompozyty dlia fotokatalitychnoi dezyntehtatsii toksykantiv [Metal oxide composites for photocatalytic disintegration of toxicants]. *[Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology]*, 2020, № 2(4), С. 28-35. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2020.02.04>

12. Tseng Ch.-Ch., Lee J.-L., Kuo Tz.-Hs., Kuo Sh.-N., Tseng K.-H. The influence of sodium tungstate concentration and anodizing conditions on microarc oxidation (MAO) coatings for aluminum alloy. *Surface*

and Coatings Technology, 2012, Vol. 206, Iss. 16, pp. 3437-3443. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.002>

13. Sakhnenko, N.D., Ved, M.V., & Karakurkchi, A.V. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. In: *Springer proceedings in physics*, 2017, pp. 507–531. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_38

14. Stepanova I.I., Sakhnenko M.D., Markova N.B., Korohodska A.M., Karakurkchi H.V., Indykov S.M. Doslidzhennia vplyvu parametriv plazmo-elektrolitnoho oksyduvannia na funktsionalni vlastyvoli heterooksydnykh pokryviv [Study of the influence of plasma-electrolytic oxidation parameters on the functional properties of heterooxide coatings]. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія [Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology]*, 2023, № 2 (10), С. 3-8. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2023.02.01>

15. Pizzini S. *Physical Chemistry of Semiconductor Materials and Processes*. Wiley, 2015, 416 p.

16. Jaegers N.R., Lai J.-K., He Y., Walter E., Dixon D.A., Vasiliu M., Chen Y., Wang C., Hu M.Y., Mueller K.T., Wachs I.E., Wang Y., Hu J.Z. Mechanism by which Tungsten Oxide Promotes the Activity of Supported V_2O_5/TiO_2 Catalysts for NO_x Abatement: Structural Effects Revealed by ^{51}V MAS NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie*, 2019, Vol. 58, 12609. <https://doi.org/10.1002/anie.201904503>

17. Bayati M.R., Zargar H.R., Molaei R., Golestani-Fard F., Zanganeh N., Kajbafvala A. MAO-synthesized Al_2O_3 -supported V_2O_5 nano-porous catalysts: Growth, characterization, and photoactivity. *Applied Surface Science*, 2010, Vol. 256, Iss. 12, pp. 3806-3811. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.030>

18. Abyzov A.M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and Commercial Production of Dispersed Al_2O_3 . *Refractories and Industrial Ceramics*, 2019, Vol. 60, pp. 24–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>

Відомості про авторів / About the Authors

Степанова Ірина Ігорівна (Stepanova Iryna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, м. Харків; Україна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7465-868X> ; e-mail: Iryna.Stepanova@kpi.edu.ua

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

Проскуріна Валерія Олегівна (Proskurina Valeria) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4215-4190> ; e-mail: voproskurina@gmail.com

Желавська Юлія Анатоліївна (Zhelavska Yulia) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5085-0885> ; e-mail: juliazhelavska@gmail.com

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