

**БУДНИКОВА ЮЛИЯ БОРИСОВНА**

**ФОТОАКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ВОЛЬФРАМАТАМИ ЖЕЛЕЗА И  
КОБАЛЬТА, СФОРМИРОВАННЫЕ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

**Научный руководитель:** доктор химических наук, доцент  
**Пономарева Марина Сергеевна**, ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических процессов отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности, ИХ ДВО РАН; профессор департамента химии и материалов института наукоемких технологий и передовых материалов, ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»

**Официальные оппоненты:** член-корреспондент РАН,  
доктор физико-математических наук, профессор  
**Витрик Олег Борисович**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, заведующий лабораторией прецизионных оптических измерений

член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук  
**Немудрый Александр Петрович**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, директор

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится « \_\_\_\_ » июля 2026 г. в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета 24.1.145.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, конференц-зал.  
С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и на сайте ИХ ДВО РАН.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » 2026 г.  
Автореферат размещен на сайте ВАК РФ « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета к.х.н.

Бровкина О.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

Очистка водных объектов от устойчивых органических загрязнителей является важной экологической задачей. Наиболее перспективными технологиями разрушения широкого спектра токсичных химических веществ являются технологии безреагентной очистки воды на основе эффективных процессов окисления, к которым относятся Фентон- и фото-Фентон процессы, а также гетерогенный фотокатализ.

В последние годы опубликовано много работ, посвященных гетерогенному фотокатализу. Однако его практическое применение ограничено все еще низкой эффективностью используемых катализаторов, что обусловлено прежде всего высокой скоростью рекомбинации фотогенерированных зарядов. Несмотря на то, что предотвращение рекомбинации электронно-дырочных пар является очень сложной задачей, ее можно выполнить с помощью правильной конструкции фотокатализатора, например, путем создания гетероструктур за счет комбинирования различных полупроводников. С практической точки зрения также важно, чтобы фотокатализатор обладал химической и механической стойкостью, был активен в видимой области спектра и не требовал значительных затрат на сепарацию в конце технологического цикла.

В этом отношении привлекательными являются пленочные материалы на основе диоксида титана, модифицированного различными полупроводниками, собственное поглощение которых находится в видимой области спектра. Среди таких полупроводников особый интерес представляют вольфраматы переходных металлов, в частности вольфраматы железа и кобальта, для которых также актуальна проблема быстрой рекомбинации зарядов.

Одним из наиболее простых и технологичных методов получения сложнооксидных пленок и покрытий на поверхности титана является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Суть метода заключается в электрохимическом формировании оксидных слоев на металлах вентильной группы на границе раздела металл/электролит под действием искровых или микродуговых разрядов. Важным достоинством ПЭО для фотокатализа является возможность одностадийного формирования оксидных покрытий на основе диоксида титана, модифицированного различными соединениями. При этом выявление корреляций между составом электролита для ПЭО и свойствами формируемых покрытий представляет значительный научный и практический интерес.

Таким образом, актуальность исследований обусловлена практической значимостью сложнооксидных покрытий для фотокатализа и значительным

потенциалом метода ПЭО для их синтеза, который до настоящего времени не полностью раскрыт.

### **Степень разработанности темы исследований**

В литературе имеется ограниченное число публикаций, посвященных ПЭО-формированию фотоактивных покрытий с вольфраматами металлов. Систематические исследования, посвященные одностадийному синтезу и комплексному исследованию таких покрытий, до настоящего времени не проводились. Не установлены корреляции между условиями формирования таких покрытий (состав электролита, мольное отношение прекурсоров в электролите и их природа, добавки органических веществ), и их фазовым, элементным составом, морфологией, оптическими и фотокаталитическими свойствами.

### **Цель работы**

Целью работы являлось получение фотоактивных покрытий на титане с вольфраматами железа и/или кобальта методом ПЭО и систематическое изучение их оптических, фотокаталитических и электрохимических свойств.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить особенности формирования ПЭО-покрытий на титане в щелочных гомогенных вольфраматных электролитах, содержащих этилендиаминоацетатные комплексы  $\text{Co(II)}$  и/или  $\text{Fe(II/III)}$  при различных мольных отношениях  $\text{W:Co}$ ,  $\text{W:Fe}$  и  $\text{Fe:Co}$ .
2. Изучить фазовый и элементный состав полученных покрытий, морфологию их поверхности, кислотно-основные, электрохимические и оптические свойства, а также их фотокаталитическую активность в деградации МО под действием УФ и видимого света.
3. Выявить корреляции между встраиванием вольфрама, железа и кобальта в состав ПЭО-покрытий и их оптическими, физико-химическими и фотокаталитическими свойствами.
4. Изучить продукты реакции фотокаталитической деградации растворов метилового оранжевого (МО).
5. Предложить механизм фотокаталитической деградации МО в присутствии сформированных ПЭО-покрытий.

### **Научная новизна работы**

Впервые проведены систематические исследования особенностей одностадийного ПЭО формирования покрытий на титане в щелочных гомогенных электролитах на основе вольфрамата натрия, содержащих

этилендиаминоацетатные комплексы Co(II) и Fe(II/III) при различных мольных отношениях W:Co, W:Fe и Fe:Co. Показано, что изменяя мольное отношение W:Co в электролитах, можно регулировать соотношение кристаллических фаз WO<sub>3</sub> и CoWO<sub>4</sub> в покрытиях. Установлено, что природа соли железа (II) влияет на фазовый состав, морфологию, электронную структуру и фотокаталитические свойства формируемых Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий. Построены энергетические диаграммы оксидных гетероструктур, сформированных на поверхности титана, и предложены механизмы деградации метилового оранжевого в их присутствии. Выявлена корреляция между расчётными и экспериментальными значениями энергетических уровней зоны проводимости и валентной зоны. Сделано предположение, что высокая фотокаталитическая активность Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий в нейтральной среде обусловлена образованием на их поверхности CoWO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> p-n гетероструктур. Высокая фотоактивность Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий в кислой среде обусловлена сочетанием полупроводникового фотокатализа и фото-Фентон процесса, который эффективно реализуется при низких pH. При исследовании растворов MO после фотокаталитических испытаний выявлено, что образующиеся кислородные радикалы атакуют молекулу MO на нескольких участках, включая сульфонильную группу, связь C–N и фенильную группу. Эти данные свидетельствуют о том, что разрушается не только хромофорная группа, но и вся структура MO.

#### **На защиту выносятся:**

- Разработанный способ плазменно-электролитического формирования на поверхности титана покрытий на основе вольфраматов железа и кобальта в гомогенных электролитах с ЭДТА комплексами.
- Установленные закономерности изменения состава, морфологии поверхности, оптических, электрохимических и фотокаталитических свойств в зависимости от мольных отношений W:Fe и W:Co в тетраборатно-вольфраматных электролитах.
- Влияние природы соли железа (II) в вольфраматных электролитах на особенности формирования Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий на титане, их состав и свойства.
- Влияние атомного отношения Co:Fe в составе ПЭО-покрытий, формируемых в вольфраматных электролитах с различным соотношением ЭДТА комплексов железа (II/III) и кобальта (II), на их оптические, электрохимические и фотокаталитические свойства.
- Механизм деградации MO в присутствии сформированных ПЭО-покрытий под действием УФ и видимого света.

## **Теоретическая значимость**

На основании результатов диссертационного исследования были расширены представления о процессах формирования фотоактивных ПЭО-покрытий на титане; предложены механизмы образования ПЭО-покрытий на основе вольфраматов железа и кобальта в гомогенных вольфраматных электролитах с ЭДТА комплексами Co(II) и Fe(II/III); установлены корреляции между составом электролита, составом покрытий и их оптическими, фотокаталитическими и электрохимическими свойствами; конкретизирован механизм фотодеградации метилового оранжевого на ПЭО-покрытиях.

## **Практическая значимость работы**

Работа имеет большое практическое значение для разработки новых фотокаталитических материалов, демонстрируя возможность управления их оптическими и электронными свойствами за счет формирования гетероструктур на основе оксидов титана и вольфрама, вольфраматов железа (II/III) и кобальта (II). Полученные фотокатализаторы способны работать в нейтральной среде, что важно для практического применения на реальных объектах.

## **Методология и методы исследования**

Методология решения поставленных в работе задач включает исследовательские подходы, основанные на опыте отечественных и зарубежных учёных в области плазменно-электролитического формирования функциональных покрытий на металлах, исследования фотокаталитических свойств покрытий. Основу методологии составили: предварительная разработка электролитов, формирование ПЭО-покрытий, эксперимент, анализ результатов, сравнение, обобщение.

## **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. «Физическая химия» в следующих пунктах: 5. «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

## **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждена взаимной согласованностью данных, полученных при использовании комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования: рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионного анализа (ЭДА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электрохимической импедансной спектроскопией (ЭИС), диффузного отражения, ИК-спектроскопии и спектрофотометрии; а также воспроизводимостью полученных результатов; применением статистической обработки данных эксперимента. Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, подтверждается публикациями результатов в рецензируемых профильных научных журналах.

**Работа выполнена** в лаборатории электрохимических процессов отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности под руководством д.х.н. М.С. Пономаревой.

### **Личный вклад автора**

Исследования проведены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в выборе объектов исследования и постановке задач, разрабатывал способы их решения, определял круг методов исследования, самостоятельно занимался приготовлением образцов, обрабатывал результаты экспериментов, участвовал в интерпретации и представлении результатов.

Исследования покрытий методами РФА, РФЭС, а также ИК-Фурье исследования растворов МО выполнены сотрудниками Института химии ДВО РАН. Исследование покрытий методами ЭДА и СЭМ и анализ растворов МО с использованием ХПК, ГХ/МС выполнены в ДВФУ.

**Связь работы с научными программами.** Работа выполнена автором в соответствии государственному заданию ИХ ДВО РАН, тема № FWFN 2025-0001.

### **Апробация работы**

Основные положения и результаты работы представлены на международных, всероссийских конференциях и симпозиумах, в том числе на VIII и IX Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (2021, 2024 г. Владивосток), 8-ой ежегодной студенческой научной конференции на английском языке (2021 г. Владивосток), XII и XIII научной сессии-конкурсе молодых ученых Института химии ДВО РАН (2021, 2024 г. Владивосток), Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (2022 г. Томск),

Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2023» (2023 г. Москва), VIII Всероссийской конференции по наноматериалам (2023 г. Москва), X Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (2024 г. Москва), VI Международной молодежной научной школе-семинаре «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (2025 г. Урозеро), X Всероссийской молодежной конференции (2025 г. Уфа), V Российском конгрессе по катализу (2025 г. Санкт-Петербург), IX Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (2025 г. Иваново-Плес).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 13 тезисов и материалов докладов на научных конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, списка литературы. Работа изложена на 163 страницах, содержит 22 таблицы и 51 рисунок. Список цитируемой литературы включает 275 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, проанализирована степень разработанности темы, отражены научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** (литературный обзор) рассмотрены передовые окислительные процессы для очистки воды от органических загрязнителей, различные виды фотокатализаторов, в том числе на основе вольфраматов кобальта (II) и железа (II/III). Приведены сведения по применению ПЭО для формирования на металлах и сплавах Fe- и Co-содержащих оксидных покрытий.

**Во второй главе** описаны электролиты, методы их характеристики и режимы формирования оксидных покрытий на поверхности титана ВТ1-0. Описаны методы исследования состава и морфологии покрытий, включая рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), а также методики исследования электрохимических и оптических свойств образцов методами электрохимической импедансной спектроскопии и диффузного отражения. Представлены методики определения фотокаталитических свойств ПЭО-покрытий под действием УФ и видимого света с помощью спектрофотометрии и методы исследования растворов

МО до и после фотокаталитических испытаний (ИК спектроскопия, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), ХПК).

**В третьей главе** представлены результаты комплексного исследования Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий, сформированных в тетраборатно-вольфраматных электролитах с ЭДТА комплексами Co(II) при разных мольных соотношениях Co:W (1:3, 1:2, 1:1) в гальваностатическом режиме ( $i = 0,2 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Сформированные ПЭО-покрытия включают в состав кристаллические фазы  $\text{WO}_3$  и  $\text{CoWO}_4$ , рисунок 1а. При изменении мольного соотношения Co:W в электролите от 1:1 до 1:3 содержание  $\text{WO}_3$  увеличивается от 32 до 62 %, тогда как содержание  $\text{CoWO}_4$  уменьшается от 44 до 36%, рисунок 1б. Оптическая ширина запрещённой зоны всех Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий составляет 2,5–2,6 эВ, рисунок 1в.

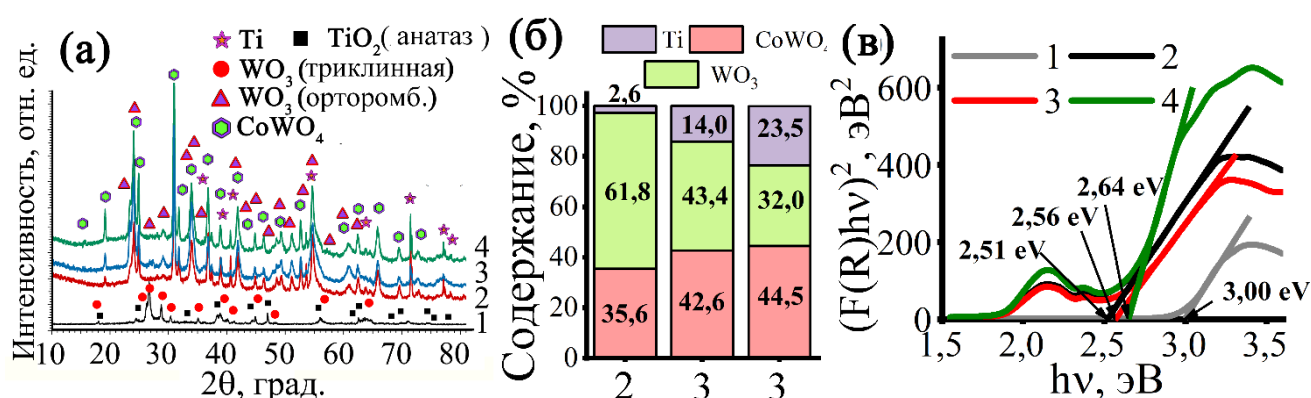


Рисунок 1 – Рентгенограммы (а), процентное содержание кристаллических фаз (б) и графики Тауца (в) для Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий. 1 – Ti/W, 2 – Ti/Co:W(1:3), 3 – Ti/Co:W(1:2), 4 – Ti/Co:W(1:1)

На СЭМ-изображениях (рисунок 2) поверхности Ti/W и Ti/Co:W(1:3) образцов, полученных при высоких концентрациях  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , видны пластинчатые структуры  $\text{WO}_3$ .

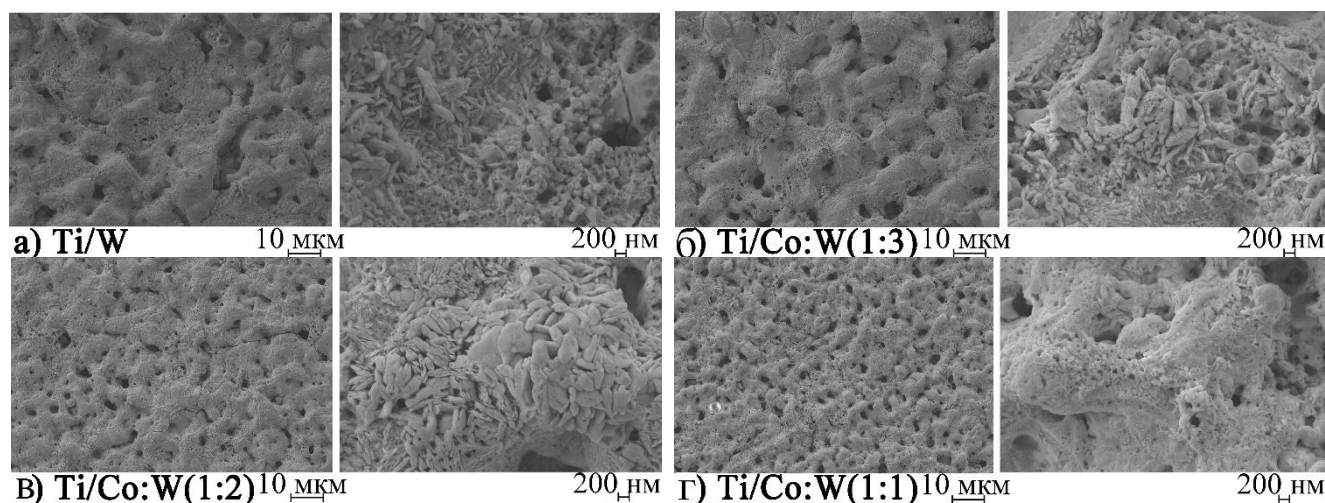


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхности Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий

На поверхности Ti/Co:W(1:2) образца, сформированного при более низкой концентрации  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , эти структуры присутствуют как бы в оплавленном состоянии, и не обнаружены на поверхности образца Ti/Co:W(1:1). Таким образом, образование пластинчатых структур  $\text{WO}_3$  в составе ПЭО-покрытий происходит при высоких концентрациях  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в электролитах.

На рисунке 3а показаны графики Мотта-Шоттки для W- и Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий, полученные на частоте 1 кГц. Согласно положительным наклонам линейных участков кривых все образцы имеют проводимость *n*-типа. Потенциалы плоских зон  $E_{\text{FB}}$  (могут быть приравнены к потенциалу зоны проводимости ( $E_{\text{ЗП}}$ ) ПЭО-покрытий) для образцов Ti/W, Ti/Co:W(1:3), Ti/Co:W(1:2) и Ti/Co:W(1:1) равны 0,21, 0,73, 0,53 и 0,43 В соответственно. Таким образом, значения  $E_{\text{FB}}$  всех Co-содержащих образцов смещены в более положительную область по сравнению с Ti/W образцом, что может указывать на появление у них *p*-типа проводимости или снижение электронной плотности на поверхности.

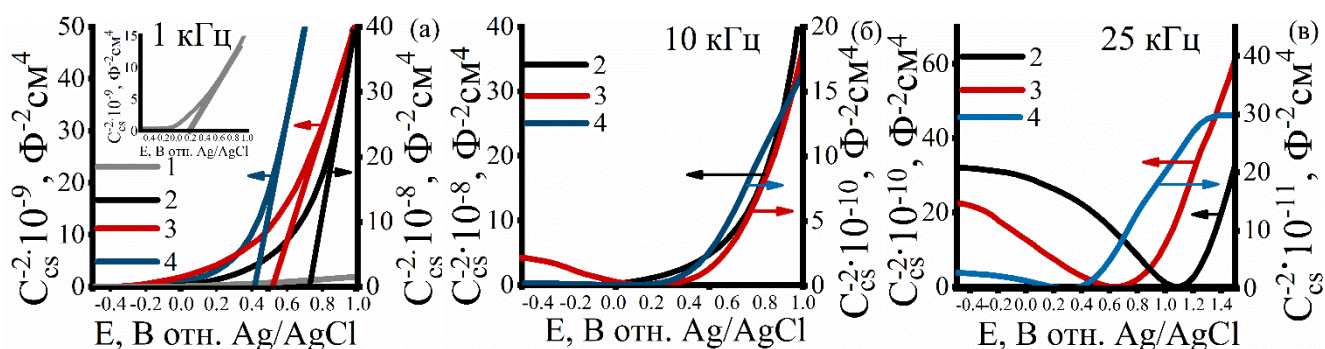


Рисунок 3 – Диаграммы Мотта-Шоттки на частотах 1, 10, 25 кГц для Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий в 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . 1 – Ti/W, 2 – Ti/Co:W(1:3), 3 – Ti/Co:W(1:2), 4 – Ti/Co:W(1:1).

При проведении измерений на частоте 10 кГц (рисунок 3б) для Ti/Co:W(1:2) и Ti/Co:W(1:1) образцов дополнительно появляется небольшой отрицательный наклон кривых Мотта-Шоттки, указывая на проводимость *p*-типа. При измерении на частоте 25 кГц (рисунок 3в) все Co-,W-содержащие покрытия демонстрируют два наклона как *n*-, так и *p*-типа, что согласуется с типичным «V-образным» графиком Мотта-Шоттки для *p-n*-переходов. Изменение вида кривых Мотта-Шоттки с увеличением частоты измерительного тока может быть обусловлено уменьшением вклада поверхностных состояний в измеряемую емкость. Отметим, что для образца Ti/W оказалось возможным получить график Мотта-Шоттки только на частоте 1 кГц (вставка на рисунке 3а). Таким образом, электрохимические исследования позволили оценить тип проводимости Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий и влияние их состава на  $E_{\text{FB}}$ .

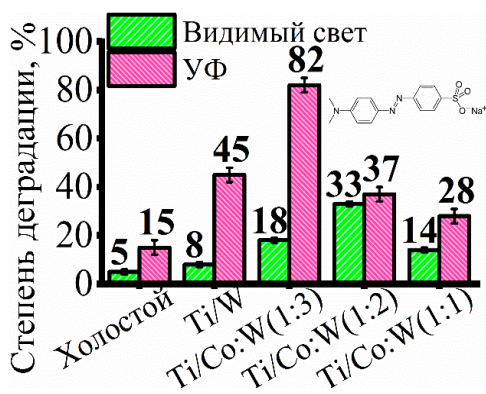


Рисунок 4 – Степень деградации МО в присутствии Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий

Фотокаталитическую активность ПЭО-покрытий оценивали в реакции деградации МО (10 мг/л, 10 ммоль/л  $H_2O_2$ , pH 6,8) в условиях облучения УФ и видимым светом. Фотокаталитическая активность Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий в деградации МО зависит от соотношения в покрытиях  $CoWO_4$  и  $WO_3$ : наибольшая деградация МО в условиях облучения видимым и УФ светом достигается в присутствии ПЭО-покрытий,

содержащих  $CoWO_4$  и  $WO_3$  в равном соотношении (33%) и в соотношении 1:3 (82 %) соответственно, рисунок 4. Механизм фотокаталитической деградации МО в присутствии образцов Ti/W и Ti/Co:W рассмотрен на основе построенных для них энергетических диаграмм (рисунок 5). Положения энергетических уровней определены двумя способами: расчетным, через электроотрицательность Малликена для отдельных полупроводников, входящих в состав покрытий, и на основе результатов оптических (значения  $E_g$ ) и электрохимических (значения  $E_{FB}$ , приравненные к  $E_{ЗП}$ ) исследований. Сравнение экспериментальных и расчётных данных показало хорошую согласованность результатов. Далее рассмотрены энергетические диаграммы образцов, построенные по методу Малликена.

Образец Ti/W содержит  $TiO_2$  и  $WO_3$  (полупроводники *n*-типа), на границе раздела которых образуется *n-n*-гетеропереход II типа. Эффективное разделение зарядов в этом случае обеспечивается переносом электронов из зоны проводимости (ЗП)  $TiO_2$  в ЗП( $WO_3$ ) и дырок из валентной зоны (ВЗ)  $WO_3$  в (ВЗ)  $TiO_2$  (рисунок 5а). Основными фазами в образцах Ti/Co:W являются  $CoWO_4$  (*p*-тип) и  $WO_3$  (*n*-тип), энергетические уровни которых до соединения показаны на рисунке 5б. После их соединения образуется *p-n*-гетеропереход, уровни ЗП и ВЗ *p-CoWO*<sub>4</sub> повышаются, а уровни *n-WO*<sub>3</sub> понижаются до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие уровня Ферми, рисунок 5в.

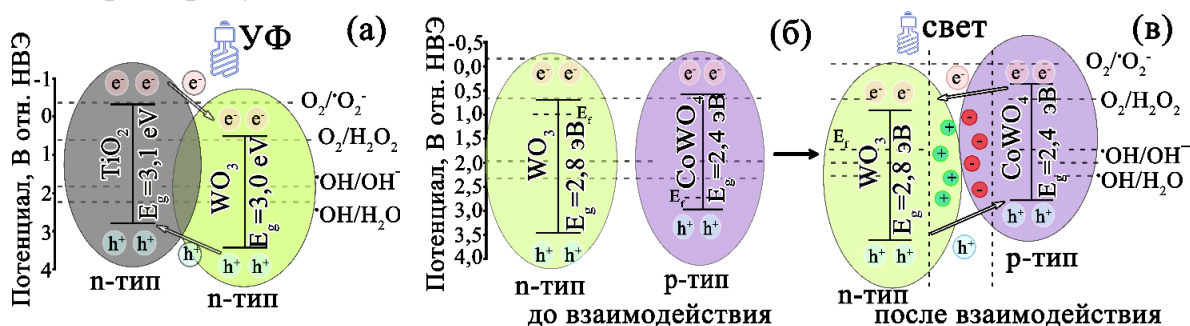


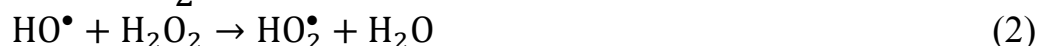
Рисунок 5 – Энергетические схемы полупроводников (а)  $TiO_2-WO_3$ , (б)  $WO_3-CoWO_4$  до соединения и (в)  $WO_3-CoWO_4$  после соединения

В результате область вблизи соединения *p*- и *n*-полупроводников заряжается, создавая внутреннее электрическое поле. Под действием УФ света электроны мигрируют из ВЗ в ЗП обоих полупроводников. Под воздействием внутреннего электрического поля фотогенерированные электроны и дырки будут мигрировать из ЗП( $\text{CoWO}_4$ ) в ЗП( $\text{WO}_3$ ) и из ВЗ( $\text{WO}_3$ ) в ВЗ( $\text{CoWO}_4$ ) соответственно. Следует отметить, что этот процесс термодинамически осуществим, поскольку после образования *p-n* гетероперехода ЗП и ВЗ у *p*- $\text{CoWO}_4$  расположены выше, чем у *n*- $\text{WO}_3$ . В результате эффективность разделения электронно-дырочных пар в фотокатализаторах на основе *p-n*-гетероперехода выше, чем в фотокатализаторах на основе гетероперехода II типа, благодаря синергии между внутренним электрическим полем и выравниванием зон. При облучении образца  $\text{Ti/W:Co}$  видимым светом только  $\text{CoWO}_4$  ( $E_g=2,4$  эВ) производит пары  $e/h^+$ . Электроны из ЗП( $\text{CoWO}_4$ ) мигрируют в ЗП( $\text{WO}_3$ ), в то время как дырки остаются в ВЗ( $\text{CoWO}_4$ ), что также способствует разделению фотогенерированных зарядов. Наиболее высокая фотокаталитическая активность образца  $\text{Ti/Co:W(1:3)}$  в УФ-области может быть связана с наибольшим процентным содержанием  $\text{WO}_3$ , который присутствует в составе ПЭО-покрытий в пластинчатой форме (рисунок 2), и может поглощать УФ свет. В видимой области спектра наибольшую активность проявляет образец  $\text{Ti/Co:W(1:2)}$  с соотношением фаз  $\text{WO}_3:\text{CoWO}_4=1:1$  (рисунок 1б), что, вероятно, наиболее благоприятно для разделения фотогенерированных зарядов и образования активных радикалов в этих условиях. Таким образом, соотношение фаз имеет большое значение для создания гетероструктур, эффективных в различных областях спектра.

Поскольку  $E_{\text{ЗП}}$  отдельных полупроводников, входящих в состав покрытий, более положительны, чем окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$  ( $-0,33$  В отн. НВЭ) (рисунок 5в),  $\text{O}_2$  не может трансформироваться в  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . В то же время потенциалы ВЗ ( $E_{\text{ВЗ}}$ ) отдельных полупроводников более положительны, чем окислительно-восстановительные потенциалы систем  $\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  ( $2,27$  В отн. НВЭ) и  $\bullet\text{OH}/\text{OH}^-$  ( $1,99$  В отн. НВЭ), следовательно, гидроксильные радикалы  $\bullet\text{OH}$  могут эффективно генерироваться посредством окисления молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$  ионов дырками. Однако, поскольку деградация МО происходит только в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , его роль является ключевой. Для  $\text{WO}_3$  и  $\text{CoWO}_4$  ЗП выше, чем  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\bullet\text{OH})=+0,87$  В отн. НВЭ, следовательно, электроны из ЗП могут взаимодействовать с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , дополнительно генерируя  $\text{HO}^\bullet$ , что также способствует эффективному разделению электронов и дырок.

Эксперименты с использованием селективных поглотителей частиц ( $h^+$ ,  $\text{HO}^\bullet$  и  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) позволили установить, что за деградацию МО главным образом отвечает анион-радикал  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , который, согласно данным рисунка 5, не может непосредственно получаться из  $\text{O}_2$ . Однако в нейтральных и щелочных растворах

$O_2^{\bullet-}$  может образовываться из гидропероксильных радикалов  $HO_2^{\bullet}$  (1), образующихся в результате взаимодействия  $HO^{\bullet}$  с  $H_2O_2$  (2):



Таким образом, результаты фотокаatalитических испытаний показали, что при pH 6,8 фотодеградация МО в присутствии Ti/Co:W(1:3) образца происходит достаточно эффективно. С точки зрения практического применения, фотокаatalизаторы, работающие при pH сточных вод (pH~6,5), являются наиболее перспективными, поскольку исключаются стадии подкисления и нейтрализации.

**В четвертой главе** приведены результаты комплексного исследования Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий, сформированных в тетраборатно-вольфраматных электролитах с ЭДТА комплексами Fe(II/III), полученными с использованием соли Мора, при разных мольных соотношениях Fe:W (1:3, 1:2, 1:1), в гальваностатическом режиме ( $i = 0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Все полученные в этих условиях ПЭО-покрытия содержат  $WO_3$  и метастабильный  $Fe_2(WO_4)_3$ , таблица 1.

Таблица 1 – Фазовый и элементный состав Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий (предшественник железа – соль Мора)

Образец	Фазовый состав	Элементный состав, ат. %					Fe/W
		C	O	Ti	Fe	W	
Ti/Fe:W=1:1	$WO_3$ (куб.), $Fe_2(WO_4)_3$ (монокл.)	16,8	55,2	2,9	10,1	14,8	0,7
Ti/Fe:W=1:2		18,1	53,6	3,7	5,5	18,9	0,3
Ti/Fe:W=1:3		21,3	49,5	7,2	3,8	17,9	0,2
Ti/W	$TiO_2$ (анатаз), $WO_3$ (триклин.)	13,1	72,6	1,2	-	13,1	

Изменение мольного отношения W:Fe в электролитах от 1:1 до 1:3 приводит к уменьшению концентрации железа в покрытиях от 10 до 4 ат. %, как следствие снижению содержания  $Fe_2(WO_4)_3$  и увеличению доли  $WO_3$ , что сопровождается уменьшением  $E_g$  от 2,68 до 2,01 эВ. Фотокаatalитические исследования показали, что эффективность полученных Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий в деградации МО при pH 6,8, близком к естественному pH сточных вод, слабо зависит от содержания в них железа и составляет ~40% под действием УФ и 10–20% – под действием видимого света.

Поскольку состав и свойства ПЭО-покрытий в значительной степени зависят от состава электролита для ПЭО, было сделано предположение, что замена соли Мора в электролите на другие соли железа может повлиять на состав и фотокаatalитические свойства Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий. Действительно, замена соли Мора на ацетат или оксалат железа (II) привела к уменьшению толщины покрытий от 19 до 13 и 6 мкм, соответственно, а также изменению их фазового состава (таблица 2). Согласно РФА  $Fe_2(WO_4)_3$  присутствует только в

ПЭО-покрытиях, сформированных в электролите, приготовленном с использованием соли Мора, тогда как в других случаях покрытия содержат  $TiO_2$  модификации анатаз и натрий-вольфрамовые бронзы. Во всех случаях высокотемпературный отжиг ПЭО-покрытий на воздухе при 800 °С приводит к фазовым переходам (анатаз → рутил,  $WO_3$  гексагональный → моноклинный  $WO_3$ ), разложению  $Fe_2(WO_4)_3$  и образованию  $NaFe(WO_4)_2$  и  $Fe_2WO_6$ .

Таблица 2 – Фазовый и элементный состав Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Образец	Фазовый состав	Элементный состав, ат.%					
		C	O	Na	Ti	Fe	W
Ti/W/Fe(MS)	Ti, $Na_{0,025}WO_3$ , $Fe_2(WO_4)_3$	9,2	71,6	0,8	0,1	4,7	13,6
Ti/W/Fe(MS)*	$TiO_2(p)$ , $WO_3$ , $Fe_2WO_6$ , $NaFe(WO_4)_2$	9,5	71,0	0,2	0,2	4,8	14,3
Ti/W/Fe(Ac)	Ti, $TiO_2$ (анатаз), $Na_{0,025}WO_3$	9,4	69,6	1,4	2,9	3,8	12,9
Ti/W/Fe(Ac)*	$TiO_2$ (рутил), $WO_3$ , $NaFe(WO_4)_2$	8,2	70,3	1,8	1,5	5,0	13,3
Ti/W/Fe(Ox)	Ti, $TiO_2$ (анатаз), $WO_3$ , $Na_{0,025}WO_3$ , $Na_{0,48}WO_3$	12,4	67,4	1,6	0,8	3,7	14,1
Ti/W/Fe(Ox)*	$TiO_2$ (рутил), $WO_3$ , $Fe_2WO_6$ , $NaFe(WO_4)_2$	7,6	70,8	1,0	4,6	3,0	13,0

Анализ СЭМ-изображений поверхности показал, что морфология ПЭО-покрытий зависит от природы соли железа (рисунок 6). Образец, полученный в электролите с солью Мора (Ti/W/Fe(MS)), имеет плотную поверхность с плоскими структурами, в то время как покрытия, полученные в электролите с ацетатом (Ti/W/Fe(Ac)) и оксалатом (Ti/W/Fe(Ox)) железа (II), обладают пористой, древовидной текстурой. После отжига во всех случаях наблюдается кристаллизация и формирование зернистой наноструктуры.

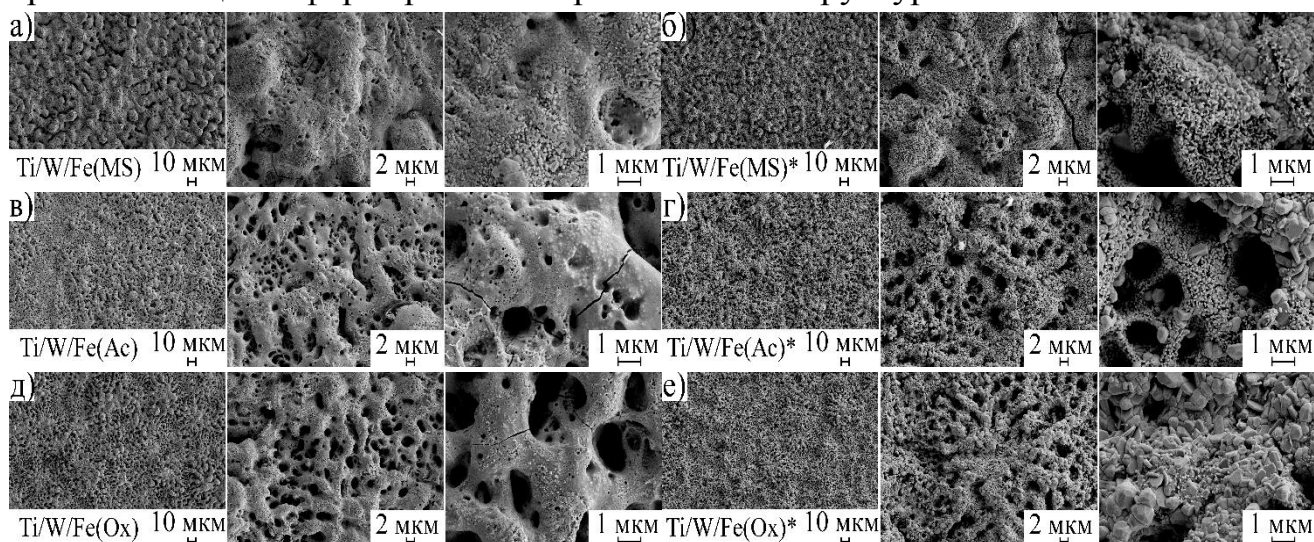


Рисунок 6 – СЭМ-изображения поверхности

Анализ диаграмм Мотта-Шоттки (рисунок 7) показал, что кривые для всех исследованных образцов демонстрируют линейные участки с положительным наклоном, что типично для полупроводников *n*-типа. Количество носителей заряда,

определенное по наклону кривых, представлено в таблице 3. Для всех образцов после отжига количество носителей заряда уменьшается в результате кристаллизации аморфных фаз и перестройки кристаллической структуры, что сопровождается уменьшением плотности дефектов (кислородных вакансий), которые служат донорами. Уменьшение концентрации доноров в покрытиях, в свою очередь, вызывает анодный сдвиг  $E_{FB}$ , поскольку для достижения состояния плоских зон необходимо приложить более высокий положительный потенциал.

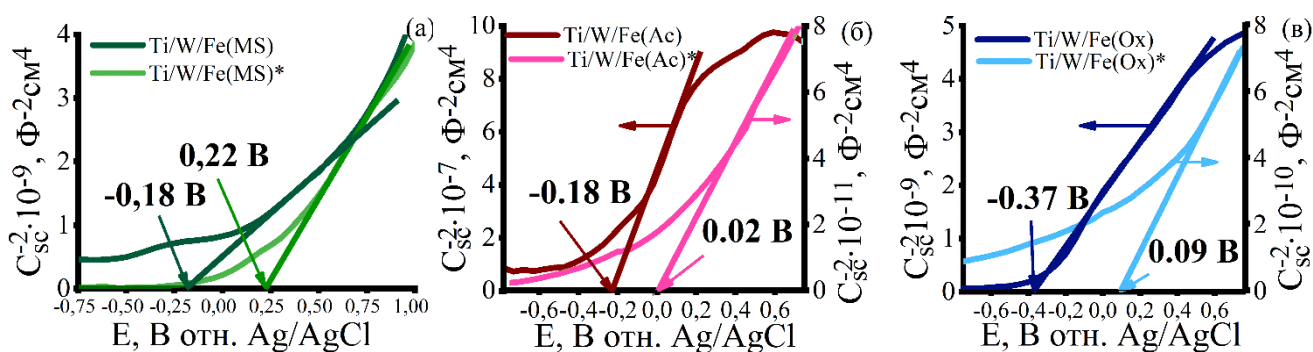


Рисунок 7 – Диаграммы Мотта-Шоттки при 1 кГц для Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий в 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Таблица 3 – Количество ( $N_D$ ) носителей заряда для Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Образец	$N_D, \text{см}^{-3}$
Ti/W/Fe(MS)	$8,5 \cdot 10^{20}$
Ti/W/Fe(MS)*	$6,7 \cdot 10^{20}$
Ti/W/Fe(Ac)	$9,5 \cdot 10^{21}$
Ti/W/Fe(Ac)*	$2,4 \cdot 10^{18}$
Ti/W/Fe(Ox)	$2,1 \cdot 10^{20}$
Ti/W/Fe(Ox)*	$7,1 \cdot 10^{19}$

Наблюдаемые различия в значениях  $E_{FB}$  указывают на значительное влияние природы Fe-содержащего предшественника в электролите и последующего отжига на воздухе на электронную структуру барьерного слоя. Полученные данные хорошо согласуются с результатами РФА, подтверждая наличие WO<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, которые являются полупроводниками n-типа.

Фотокаталитические исследования показали, что эффективность всех Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий в деградации МО при pH 6,8 не высока (рисунок 8). В связи с этим фотокаталитические свойства сформированных образцов исследовали в широком диапазоне pH. Во всех случаях наибольшая деградация МО была достигнута при pH 3, что, вероятно, обусловлено благоприятными условиями для фото-Фентон-процесса в кислой среде, где ионы Fe<sup>3+</sup> могут эффективно участвовать в цикле восстановления с образованием HO<sup>•</sup> радикалов.

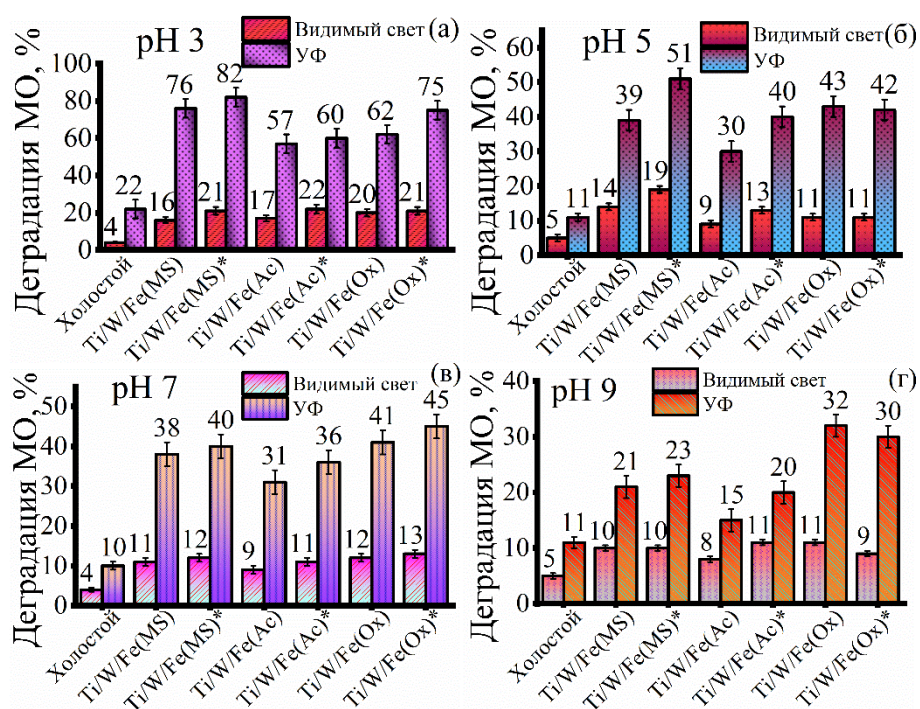


Рисунок 8 – Степень деградации МО в присутствии Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий после 3 часов облучения видимым/УФ-светом в различных средах

Наиболее высокая степень деградации МО в кислой среде в УФ-области достигнута в присутствии ПЭО-покрытий, полученных в электролите с солью Мора, тогда как в нейтральной и слабощелочной среде наиболее активен образец, полученный в электролите с оксалатом железа. При облучении видимым светом эффективность деградации МО была значительно ниже. Однако наблюдалось устойчивое снижение концентрации МО, что указывает на достаточную чувствительность Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий к длинноволновому излучению, что согласуется с результатами исследования оптических свойств.

Механизм фотокаталитической деградации МО в присутствии наиболее эффективных Ti/W/Fe(MS)\* образцов под действием УФ света рассмотрен на основе энергетической диаграммы, построенной для него по методу Малликена (рисунок 9). При облучении покрытий УФ-светом электроны в каждом из полупроводников перемещаются из ВЗ в ЗП (черные стрелки на рисунке 9), оставляя дырки в ВЗ. Исходя из положения ЗП и ВЗ, по возрастанию  $E_{ЗП}$  образцы можно расположить в ряду:  $TiO_2 > NaFe(WO_4)_2 > WO_3 > Fe_2WO_6$ ; по возрастанию  $E_{ВЗ}$ :  $WO_3 > TiO_2 > NaFe(WO_4)_2 > Fe_2WO_6$ . Учитывая, что электроны могут переходить на более положительные уровни, а дырки – на менее положительные, можно рассмотреть следующие возможные пути перехода фотогенерированных носителей заряда в Ti/W/Fe(MS)\* образце. Фотогенерированные электроны из ЗП( $TiO_2$ ) могут последовательно мигрировать в ЗП( $NaFe(WO_4)_2$ ), а затем в ЗП( $Fe_2WO_6$ ), откуда они также могут мигрировать из ЗП( $WO_3$ ). В то же время дырки из ВЗ( $TiO_2$ ) и ВЗ( $WO_3$ ) будут перемещаться в ВЗ( $NaFe(WO_4)_2$ ) и ВЗ( $Fe_2WO_6$ )

соответственно (оранжевые стрелки на рисунке 9). Кроме того, фотогенерированные электроны могут восстанавливать катионы  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ , что также снижает скорость рекомбинации зарядов.

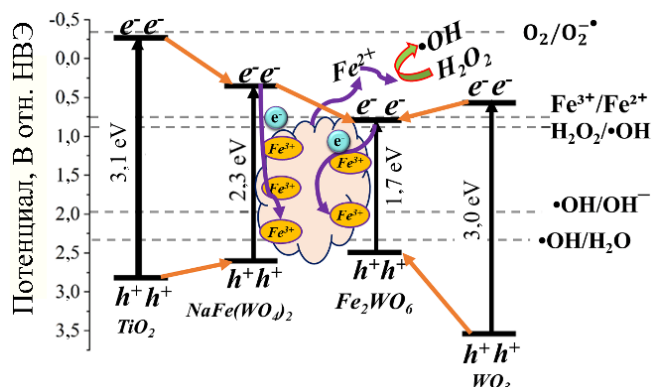


Рисунок 9 – Механизм деградации МО на Ti/W/Fe(MS)\* образце

На основе рассчитанных значений  $E_{ЗП}$  и  $E_{ВЗ}$  полупроводников, входящих в состав покрытий, и потенциалов окислительно-восстановительных процессов (пунктирные линии на рисунке 9), сделано предположение, что наиболее вероятными являются взаимодействия дырок ВЗ с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$  ионами, а также  $\text{H}_2\text{O}_2$  с электронами ЗП с

образованием  $\text{HO}^\bullet$  радикалов. Радикалы  $\text{HO}^\bullet$  также могут образовываться в результате каталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , восстановленными из  $\text{Fe}^{3+}$ . Таким образом, для Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий возможно совмещение гетерогенного фотокатализа и фото-Фентон процесса. Наиболее высокая эффективность деградации МО в кислой среде может быть обусловлена несколькими причинами. Во-первых, в результате разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой среде образуются реакционноспособные частицы – радикалы, тогда как в щелочной среде это в основном молекулярный кислород. Во-вторых, повышение pH приводит к ускорению гидролиза катионов железа, замедляя цикл  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и снижая эффективность фото-Фентон-процесса.

**В пятой главе** рассмотрены свойства смешанных Fe-, Co-W-содержащих ПЭО-покрытий, полученных в вольфраматных электролитах, содержащих одновременно комплексы железа и кобальта в различных соотношениях.

Рентгенофазовый анализ показал, что все смешанные покрытия содержат  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и орторомбический  $\text{WO}_3$  (таблица 4). Однако, в отличие от индивидуальных систем, на рентгенограммах смешанных покрытий не обнаружены рефлексы кристаллических вольфраматов железа или кобальта. Это может указывать на их аморфное состояние или низкое содержание. Только в образце без железа (Ti/W/Co) идентифицирована фаза  $\text{CoWO}_4$ . Данные ЭДА подтвердили встраивание обоих металлов в покрытия пропорционально их концентрации в электролите: общее содержание Fe+Co составляло около 3 ат.%. РФЭС анализ приповерхностных слоев выявил присутствие железа в смешанных валентных состояниях ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) и кобальта в виде  $\text{Co}^{2+}$ , однако химическое состояние элементов существенно не отличалось от индивидуальных покрытий.

Таблица 4 – Элементный (по данным ЭДА) и фазовый состав покрытий Fe-,Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Образец	Элементный состав, ат. %							Фазовый состав
	C	O	Ti	W	Fe	Co	<i>x</i>	
Ti/W	18,8	62,7	5,5	13,0	–	–	–	Ti, <i>o</i> -WO <sub>3</sub> , <i>h</i> -WO <sub>3</sub>
Ti/W/Fe	19,2	62,6	1,5	13,8	2,9	–	1,00	Ti, <i>a</i> -TiO <sub>2</sub> , <i>o</i> -WO <sub>3</sub>
Ti/W/Fe(3):Co(1)	21,1	56,2	6,3	12,9	2,7	0,8	0,77	Ti, <i>a</i> -TiO <sub>2</sub> , <i>o</i> -WO <sub>3</sub>
Ti/W/Fe(1):Co(1)	19,7	57,6	5,9	13,6	1,5	1,7	0,46	Ti, <i>a</i> -TiO <sub>2</sub> , <i>o</i> -WO <sub>3</sub>
Ti/W/Fe(1):Co(3)	22,7	52,7	7,2	14,1	1,1	2,2	0,33	Ti, <i>a</i> -TiO <sub>2</sub> , <i>o</i> -WO <sub>3</sub>
Ti/W/Co	20,2	54,0	5,0	16,8	–	4,0	0,00	Ti, <i>a</i> -TiO <sub>2</sub> , <i>o</i> -WO <sub>3</sub> , CoWO <sub>4</sub>

На СЭМ-изображениях поверхности (рисунок 10) выявлена многослойная структура ПЭО-покрытий, характерную для вольфраматных электролитов: внутренний (первичный) слой и наружный (вторичный) оплавленный слой с орнаментальной морфологией. Покрытие Ti/W/Fe дополнительно отличается кораллоподобной поверхностью с радиально разветвлёнными образованиями.

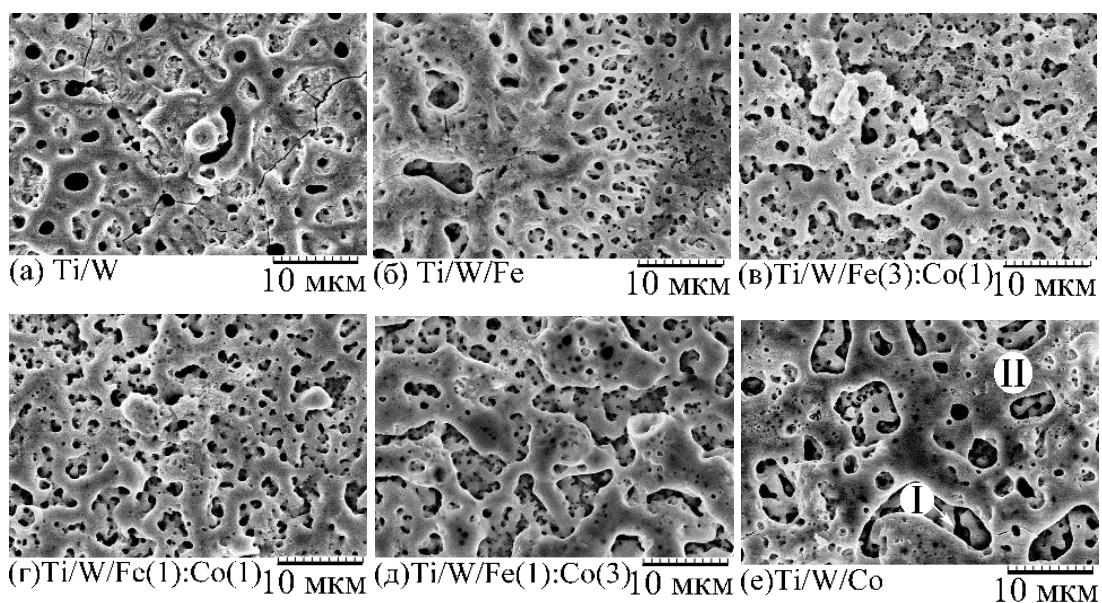


Рисунок 10 – СЭМ-изображения ПЭО-покрытий

Все покрытия, содержащие Fe и/или Co, поглощают свет в области 300–500 нм (рисунок 11). Интенсивность поглощения света в этой области уменьшается в ряду: Ti/W/Fe(3):Co(1)  $\approx$  Ti/W/Co > Ti/W/Fe(1):Co(1)  $\approx$  Ti/W/Fe(1)Co(3) > Ti/W/Fe. В спектре образца Ti/W присутствует только одна полоса поглощения в области 300–380 нм, которая соответствует поглощению TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>. Co-,W-содержащие покрытия (Ti/W/Co, Ti/W/Fe(1):Co(1) и Ti/W/Fe(1):Co(3)) дополнительно имеют выраженную полосу поглощения в спектральном диапазоне 500–750 нм, характерную для Co-содержащих соединений, которую можно отнести к d-d-переходу высокоспинового Co<sup>2+</sup> в искаженном октаэдре.

Значения  $E_g$  для образцов Ti/W, Ti/W/Fe, Ti/W/Fe(3)Co(1), Ti/W/Fe(1)Co(1), Ti/W/Fe(1)Co(3) и Ti/W/Co составляют 2,87, 2,50, 2,60, 2,60, 2,88 и 2,60 эВ соответственно. Значения  $E_g$ , полученные для всех образцов, ниже, чем для чистого  $TiO_2$  (~3,2 эВ). Значения  $E_g$  для Ti/W и Ti/W/Fe(1):Co(3), равные 2,87 и 2,88 эВ, коррелируют со значениями для  $WO_3$ . Для других образцов значения  $E_g$  (2,5 и 2,6 эВ) хорошо согласуются с таковыми для вольфраматов Fe(II) и Co(II).

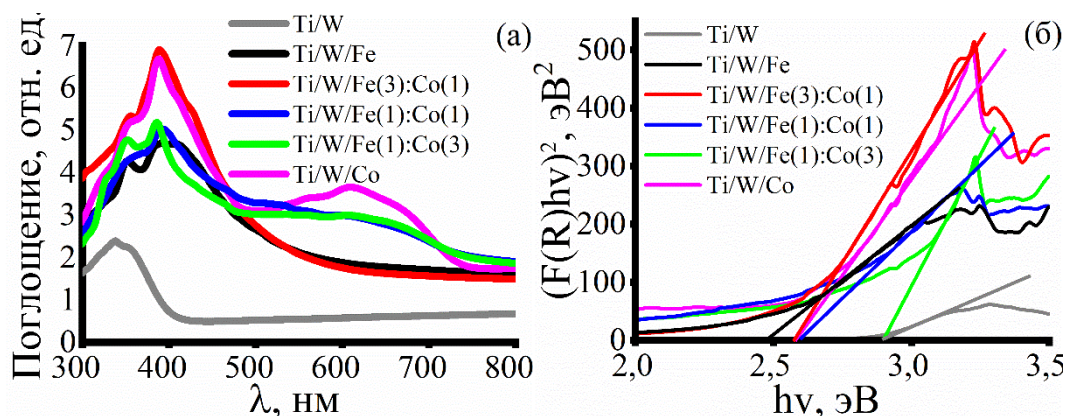


Рисунок 11 – Спектры поглощения в координатах Кубелки–Мунка (а) и графики Тауца (б) для Fe-, Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий

Фотокаталитические испытания в деградации метилового оранжевого (рН 6,8, 10 ммоль/л  $H_2O_2$ ) показали отсутствие ожидаемого синергетического эффекта. При УФ-облучении эффективность деградации для образцов, содержащих железо, составила ~45%, что сопоставимо с активностью Ti/W образца (рисунок 12). Наибольшая эффективность деградации МО (80%) достигается в присутствии Ti/W/Co образца. В видимой области спектра все образцы показали низкую активность (10–15%), близкую к результатам холостого опыта. Однако сравнение с результатами глав 3 и 4 показывает, что введение железа в состав Co,W-содержащих ПЭО-покрытий не улучшает их фотокаталитические свойства в нейтральной среде.

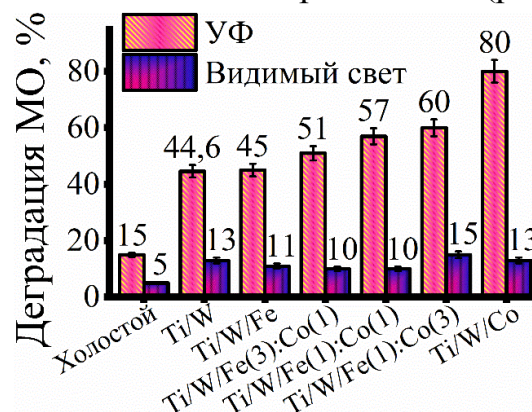


Рисунок 12 – Степень деградации МО в присутствии

Электрохимические исследования методом Мотта-Шоттки показали, все композиты являются полупроводниками *n*-типа (рисунок 13). Однако  $E_{FB}$  смешанных покрытий смещены в катодную область (от -0,15 до -0,39 В) по сравнению с образцами Ti/W и Ti/W/Co (+0,51 и +0,65 В). Это свидетельствует о существенном изменении энергетических уровней зонной структуры при совместном легировании железом и кобальтом, что может влиять на окислительно-восстановительный потенциал носителей заряда.

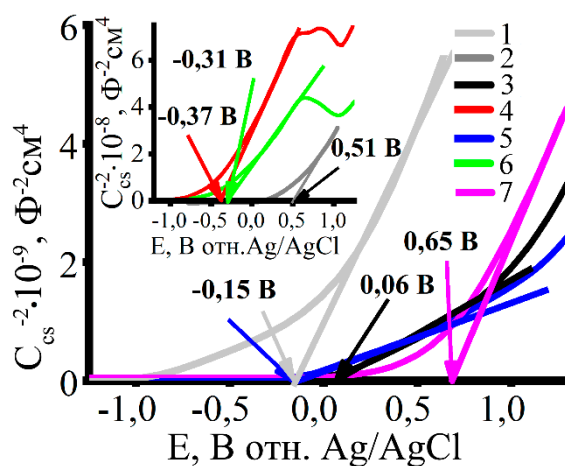


Рисунок 13 – Диаграммы Мотта-Шоттки при 1 кГц для образцов в 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 1 – TiO<sub>2</sub>, 2 – Ti/W, 3 – Ti/W/Fe, 4 – Ti/W/Fe(3):Co(1), 5 – Ti/W/Fe(1):Co(1), 6 – Ti/W/Fe(1):Co(3), 7 – Ti/W/Co

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о причине отсутствия синергетического эффекта – одновременного присутствия вольфраматов железа и кобальта в составе ПЭО-покрытий. Высокая активность Co-,W-покрытий (глава 3) обусловлена формированием *p-n*-гетероперехода между CoWO<sub>4</sub> (*p*-тип) и WO<sub>3</sub> (*n*-тип). Для Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий (глава 4) был предложен совмещенный механизм фото-Фентон процесса и фотокатализа, который эффективен только в кислой среде. В смешанных системах введение железа приводит к исчезновению кристаллической фазы CoWO<sub>4</sub> (по данным РФА) и смещению E<sub>FB</sub> в катодную область. Это меняет энергетические уровни композитного покрытия, что в свою очередь может приводить к затруднению *p-n*-гетероперехода и обуславливает низкую фотокаталитическую активность Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий в деградации МО в нейтральной среде.

**В шестой главе** приведены результаты изучения продуктов фотокаталитической деградации МО в присутствии образца Ti/Co:W(1:3), наиболее эффективного под действием УФ света. Спектр поглощения исходного раствора МО характеризуется двумя основными полосами: интенсивный пик при 464 нм, обусловленный наличием азогруппы (–N=N–) и пик в УФ-области при 272 нм, соответствующий бензольным кольцам. После фотокаталитических испытаний при облучении УФ и видимым светом оба пика исчезают. Снижение интенсивности поглощения полосы 464 нм коррелирует с визуальным обесцвечиванием раствора и свидетельствует о разрыве азогруппы, а исчезновение пика 272 нм подтверждает разрушение ароматических колец.

ИК-спектр исходного раствора МО (кривая 1, рисунок 14) содержит характерные пики: 1600 и 1483 см<sup>-1</sup> (колебания бензольного кольца), 1180–1031 см<sup>-1</sup> (сульфонатная группа), 1517 см<sup>-1</sup> (азосвязь –N=N–), 1363 и 1313 см<sup>-1</sup> (связь C–N), 844 и 815 см<sup>-1</sup> (внеплоскостные колебания C–H). После фотокаталитического

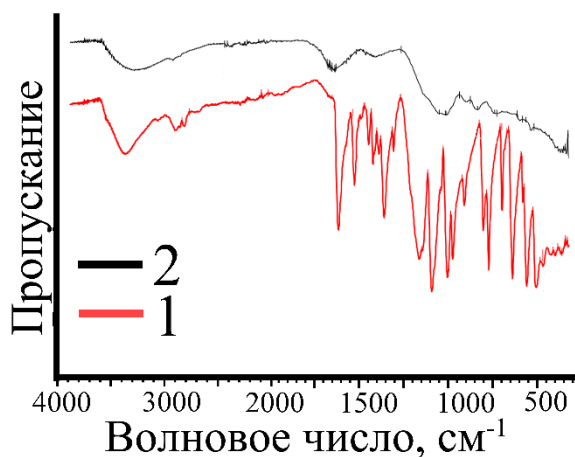


Рисунок 14 – ИК-спектры раствора МО до (1) и после (2) фотокаталитического испытания образца Ti/Co:W(1:3) под действием УФ света

испытания образца Ti/Co:W(1:3) (кривая 2) все указанные характеристические пики исчезают, что свидетельствует о разрушении ароматических колец, разрыве азосвязи и десульфировании молекулы. Вместо них появляются новые слабые полосы при 2336, 1654–1618 и 1078–1039  $\text{см}^{-1}$ , отнесённые к карбонильным/карбоксильным группам и связям С–ОН, а также широкий пик при 3290  $\text{см}^{-1}$  (связь N–H). Сдвиги пиков С–Н дизамещенного бензола (815, 844  $\rightarrow$  879, 931  $\text{см}^{-1}$ ) указывают на структурные изменения в остаточных фрагментах.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают, что молекула МО атакуется активными радикалами одновременно по нескольким участкам (сульфонильная группа, связь С–N, фенильное кольцо), что приводит к её глубокой деградации с образованием кислородсодержащих продуктов окисления.

Образующиеся в процессе деградации промежуточные продукты были изучены методом ГХ-МС. Обнаруженные промежуточные продукты, включая толуол, *n*-гексадекановую кислоту и длинноцепочечные алкановые соединения, приведены в таблице 5. Серосодержащие соединения не были обнаружены, что может быть связано с их нестабильностью. Длинноцепочечные алканы, очевидно, образуются из метильных радикалов во время электролиза.

Таблица 5 – Соединения, идентифицированные методом ГХ-МС

Время удерживания, мин	Промежуточные продукты
5,57	Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
14,52	<i>n</i> - гексадекановая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
19,92	Октадекан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$
20,51	Нонадекан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
21,14	Икозан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$
22,59	Гексакозан $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$
23,52	Гептакозан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$

Одновременное снижение ХПК от 168 до 76 мг/л указывает на то, что в процессе деградации МО образуются стабильные промежуточные продукты. В результате раствор МО может быть частично минерализован. Это дополнительно подтверждается анализами ИК-спектроскопии и ГХ-МС.

Таким образом, с помощью анализа раствора МО до и после фотокаталитического испытания, используя методы УФ/ВИД, ИК-Фурье и ГХ-МС, а также определяя изменение ХПК, было установлено, что молекула МО подвергается атаке на нескольких участках, включая сульфонильную группу, связь С–N и фенильную группу. Возможно, что при других условиях фотокаталитического процесса (время облучения, площадь образца, концентрация пероксида водорода и т.д.) будет достигнута полная минерализация МО.

По итогам проведенной работы можно сделать вывод, о том, что наиболее перспективными фотокаталитическими покрытиями для разрушения стойких органических загрязнителей в водной среде при рН близком к рН сточных вод (~6.5) являются Со-,W-содержащие ПЭО-покрытия на титане, высокая фотокаталитическая активность которых обусловлена образованием на их поверхности  $\text{CoWO}_4\text{-WO}_3$  *p-n*-гетероструктур. Разработанные Со-,W-содержащие покрытия имеют большое практическое значение для очистки сточных вод от органических загрязнителей, поскольку исключаются стадии подкисления и нейтрализации.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения фотоактивных покрытий на основе вольфраматов железа и кобальта, используя плазменно-электролитическое оксидирование титана в гомогенных электролитах с ЭДТА комплексами соответствующих металлов.

2. Установлено, что изменение мольного отношения Со:W в тетраборатно-вольфраматном электролите, на титане обеспечивает формирование ПЭО-покрытий с различным соотношением фаз  $\text{WO}_3$  и  $\text{CoWO}_4$ , от которого зависит их фотокаталитическая активность в деградации метилового оранжевого. Результаты электрохимических исследований подтвердили полупроводниковую природу покрытий и образование *p-n* гетероструктур  $\text{CoWO}_4\text{-WO}_3$ .

3. Показано, что оксидные ПЭО-покрытия, сформированные в тетраборатно-вольфраматных электролитах с ЭДТА комплексами Fe(II/III), полученными с использованием соли Мора, содержат  $\text{WO}_3$  и метастабильный  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ . Изменение отношения Fe:W в электролите от 1:3 до 1:1 приводит к увеличению концентрации железа в покрытиях от 4 до 10 ат. %, сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны от 2,68 до 2,01 эВ.

4. Установлено, что ПЭО-покрытия, сформированные в электролитах с различными солями железа (соль Мора, оксалат, ацетат), содержат близкие концентрации железа (3.8–4.8 ат.% Fe) и вольфрама (12,9–14,3 ат.% W), имеют близкие значения ширины запрещенной зоны (1,46–1,50 эВ), но отличаются по толщине, морфологии поверхности, фазовому составу. Наибольшую

фотоактивность в широкой области pH 3–9 проявляют покрытия, сформированные в электролитах с солью Мора и оксалатом железа (II), что может быть обусловлено образованием в их составе кристаллических или аморфных вольфраматов железа, наличие которых подтверждается данными РФА исходных и отожженных образцов.

5. Установлено, что встраивание железа и кобальта в состав смешанных ПЭО-покрытий на титане происходит пропорционально мольному отношению их ЭДТА комплексов в вольфраматном электролите. Совместное встраивание железа и кобальта приводит к образованию покрытий, содержащих только  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и  $\text{WO}_3$ , и к смещению потенциалов плоских зон в катодную область, что свидетельствует об изменении энергетических уровней смешанных покрытий по сравнению с индивидуальными. Смешанные ПЭО-покрытия уступают  $\text{CoWO}_4$ -содержащему ПЭО-покрытию без железа по эффективности в фотодеградациии метилового оранжевого.

6. Предложены механизмы деградации метилового оранжевого в присутствии полученных ПЭО-покрытий. Наиболее высокая активность ПЭО-покрытия, содержащего гетероструктуру  $\text{WO}_3\text{--CoWO}_4$ , может быть обусловлена образованием  $p\text{--}n$  гетероперехода, который способен улучшить эффективность разделения фотогенерированных зарядов. Для Fe-, W-содержащих образцов наиболее вероятно сочетание гетерогенного фотокатализа и Фентон-процесса, эффективного в кислой среде.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи, опубликованные в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК*

1. Будникова Ю.Б., Васильева М.С., Курявый В.Г. Синтез и исследование Fe-, Co-, W-содержащих оксидных ПЭО-покрытий на титане // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2022. № 6. С. 26–34.
2. Budnikova Yu.B., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Egorkin V.S., Ustinov A.Y., Kuryavyi V.G., Shlyk D.N.  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{WO}_4$  films on titanium: plasma electrolytic synthesis, optical, electrochemical and photocatalytic properties // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2023. Vol. 34. Art. 1973.
3. Будникова, Ю.Б., Васильева М.С., Ткачев В.В. Плазменно-электролитический синтез и характеристика  $\text{Ti/TiO}_2\text{--WO}_3\text{--CoWO}_4$  композитов // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2023. №6. С. 55–64.
4. Будникова, Ю.Б. Васильева М.С., Лукьянчук И.В. Влияние отношения Fe:W в тетраборатном электролите на характеристики оксидных слоев

на титане, формируемых методом плазменно-электролитического оксидирования // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2024. Т. 68(2). С. 79–87.

5. **Budnikova Yu.B.**, Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Egorin V.S., Tkachev V.V., Korochentsev V.V., Shlyk D.H., Arefieva O.D., Marchenko A.V., Myagchilov A.V. Plasma electrolytic preparation of film  $\text{CoWO}_4/\text{WO}_3$  p-n heterostructures and their photocatalytic and electrochemical properties // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2025. Vol. 467. Art. 116414.

6. **Budnikova Yu.B.**, Balatskiy D.V., Ponomareva M.S., Lukiyanchuk I.V., Tkachev V.V., Korochentsev V.V., Arefieva O.D., Shlyk D.H., Egorin V.S. Heterogeneous photo-Fenton catalysts based on iron (III) tungstates supported on titanium by PEO // Materials Chemistry and Physics. 2026. Vol. 358. Art. 132465.

#### *Публикации в сборниках и материалах конференций*

7. **Budnikova Yu.B.**, Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A. Plasma-electrolytic synthesis and characterization of mixed Co -, Fe-containing oxide coatings // The 8th annual student scientific conference in English: conference proceedings (Vladivostok, 25–31 May 2021г.). Vladivostok: Дальневосточный федеральный университет, 2021. P. 32–33.

8. **Будникова, Ю.Б.**, Лукиянчук И.В., Ткаченко И.А. Плазменно-электролитический синтез и характеристика смешанных Co-, Fe-содержащих оксидных покрытий // Сборник материалов XII научной сессии-конкурса молодых ученых Института химии ДВО РАН, посвященная 50-летию Института химии ДВО РАН (г. Владивосток, 24-28 мая 2021 г.). Владивосток: Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2021. С. 15–16.

9. **Будникова Ю.Б.**, Васильева М.С., Лукиянчук И.В., Ткаченко И.А., Адигамова М.В., Ткачев В.В. Плазменно-электролитический синтез кобальт- и железосодержащих оксидных слоев на титане: состав, морфология, оптоэлектронные и магнитные свойства // VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование»: сборник материалов (г. Владивосток, 4–6 октября 2021 г.). ФГАОУ ВО ДВФУ. – Владивосток: ДВФУ, 2021. С. 46-48.

10. **Будникова Ю.Б.**, Васильева М.С., Курявый В.Г. Плазменно-электролитический синтез и исследование покрытий на титане на основе оксидов вольфрама, железа и кобальта // Сборник материалов международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (г. Томск, 17–21 октября 2022 г.). Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2022. С. 330–333.

11. **Будникова, Ю.Б.** Плазменно-электролитический синтез и исследование пленочных  $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x$  и  $\text{TiO}_2\text{ WO}_3\text{-Fe}_2(\text{WO}_4)_3$  фотокатализаторов // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2023» (г. Москва, 10-21 апреля 2023 г.). Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2023.

12. Будникова Ю.Б., Васильева М.С., Ткачев В.В. Фотоактивные наноструктурированные  $\text{WO}_3\text{-CoWO}_4$  покрытия на титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования // Сборник материалов НАНО 2023 (г. Москва, 21–24 ноября 2023 г.). М.: ИМЕТ РАН, 2023. С. 147–148.

13. **Будникова, Ю.Б.,** Васильева М.С., Егоркин В.С. Пленочные р-п-гетероструктуры  $\text{CoWO}_4\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ , сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования на титане // Сборник материалов X Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (г. Москва, 22–24 апреля 2024 г.). Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), 2024. С. 28–30.

14. **Будникова Ю.Б.,** Васильева М.С., Ткачев В.В., Короченцев В.В. Плазменно-электролитический синтез и исследование  $\text{Ti/TiO}_2\text{-WO}_3\text{-FeO}_x$  композитов // Химия и химическое образование: IX Международный симпозиум: сборник материалов (г. Владивосток, 30 сентября – 3 октября 2024 г.). Владивосток: Дальневосточный федеральный университет, 2024. С. 56–58.

15. **Будникова, Ю.Б.,** Васильева М.С. Формирование и исследование фотокаталитических  $\text{WO}_3\text{-CoWO}_4$  покрытий на титане // Сборник материалов X Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 22 –23 мая 2025 г.). Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2025. С. 243–244.

16. **Будникова, Ю.Б.,** Васильева М.С., Егоркин В.С. Пленочные гетероструктуры  $\text{CoWO}_4\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ , сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования на титане // V Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: сборник тезисов (г. Новосибирск, 21-26 апреля 2025 г.). Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2025. С. 752-753

17. **Будникова Ю.Б.,** Васильева М.С., Егоркин В.С., Курявый В.Г. Синтез и свойства фотоактивных покрытий на основе вольфраматов железа и кобальта, сформированных на титане методом плазменно-электролитического оксидирования // Тезисы XIII Научной сессии-конкурса молодых ученых Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, посвященная 300-летию Российской академии наук (г. Владивосток, 13–17 мая

2024 г.). Владивосток: Владивостокский государственный университет, 2024. С. 14–18.

18. **Будникова Ю.Б.**, Васильева М.С., Ткачев В.В. Влияние добавки мочевины в тетраборатно-вольфраматный электролит на свойства пленочных фотокатализаторов, формируемых методом плазменно-электролитического оксидирования // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: сборник статей по материалам Шестой международной школы-семинара (г. Петрозаводск. – Урозеро, 01-30 июня 2025г.). Петрозаводск: Петрозаводский государственный университет, 2025. С. 163-173.

19. **Будникова Ю.Б.**, Васильева М.С., Арефьева О.Д., Марченко А.В. Исследование продуктов фотокаталитической деградации метилового оранжевого в присутствии  $\text{TiO}_2$  - $\text{WO}_3$  - $\text{COWO}_4$  композитного покрытия // IX Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (г. Иваново-Плес, 1-3 июля 2025 г.). Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2025. С 447-449.

Будникова Юлия Борисовна  
ФОТОАКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ВОЛЬФРАМАТАМИ ЖЕЛЕЗА И  
КОБАЛЬТА, СФОРМИРОВАННЫЕ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать.....Формат 60 x 84/16.  
Усл. п. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,35. Тираж 100 экз. Заказ.....