

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

БУДНИКОВА ЮЛИЯ БОРИСОВНА

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

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент
Пономарева М.С.

Владивосток – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Проблема загрязнения окружающей среды	13
1.2. Фотокаталитически активные материалы на основе вольфраматов металлов	24
1.2.1 Вольфраматы металлов	25
1.2.2 Вольфраматы железа	25
1.2.3 Вольфрамат кобальта CoWO_4	30
1.3 Плазменно-электролитическое оксидирование	32
1.4 Обоснование актуальности и задачи исследования	38
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	40
2.1. Подготовка образцов, электролиты.....	40
2.2. Измерение электропроводности и pH электролитов	42
2.3 Характеристика ПЭО-покрытий.....	42
2.4 Исследования фотокаталитических свойств ПЭО-покрытий	45
2.5 Фотокаталитические исследования в присутствии поглотителей активных частиц	46
2.6 Исследование продуктов деградации метилового оранжевого.....	46
ГЛАВА 3 Co-,W-СОДЕРЖАЩИЕ ПЭО-ПОКРЫТИЯ	49
3.1. Характеристика тетраборатно-вольфраматных электролитов с этилендиаминацетатными комплексами Co(II)	49
3.2 Особенности формирования Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	50
3.3 Состав и морфология Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	53
3.4 Оптические свойства Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий	62
3.5 Электрохимические свойства Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий	63
3.6 Результаты фотокаталитических испытаний Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий	66

3.7 Энергетическая диаграмма и механизм фотокаталитической активности Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	66
3.8 Кислотно-основные свойства поверхности Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий и оценка их эффективности как фотокатализаторов деградации метилового оранжевого в нейтральной среде.....	72
ГЛАВА 4 Fe-,W-СОДЕРЖАЩИЕ ПЭО-ПОКРЫТИЯ.....	76
4.1 Характеристика тетраборатно-вольфраматных электролитов с комплексами Fe(II/III)-ЭДТА.....	76
4.1.2 Зависимость напряжения от времени формирования Fe-,W-содержащих покрытий в тетраборатно-вольфраматных электролитах.....	77
4.1.2 Состав и морфология Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	78
4.1.3 Оптические свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	80
4.1.4 Фотокаталитические свойства Fe-,W-содержащих покрытий.....	81
4.2 Влияние природы соли железа (II) на состав и свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	82
4.2.1 Характеристика электролитов.....	82
4.2.2 Зависимость напряжения от времени формирования в электролитах с различными солями железа (II).....	84
4.2.3 Состав и морфология ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах с различными солями железа (II).....	88
4.2.4 Результаты Мёссбауэровской спектроскопии.....	94
4.2.5 Результаты РФЭС Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	96
4.2.6 Оптические свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	101
4.2.7 Электрохимические свойства ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с различными солями железа (II).....	102
4.2.8 Фотокаталитические свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	105
4.2.9 Кислотно-основные свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	109

4.2.10 Энергетические диаграммы и механизм фотокаталитической реакции для Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий	110
ГЛАВА 5 Fe-,Co-,W-СОДЕРЖАЩИЕ ПЭО-ПОКРЫТИЯ	113
5.1 Характеристика электролитов	113
5.2 Зависимость напряжения от времени формирования Fe-, Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий	113
5.3 Состав и морфология Fe-,Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий	115
5.4 Оптические свойства Fe-, Co-,W-содержащие ПЭО-покрытия	120
5.5 Фотокаталитические испытания Fe-,Co-W-содержащих ПЭО-покрытий	121
5.6 Электрохимические свойства Fe-,Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий.....	122
5.7 Механизм фотокаталитической деградации метилового оранжевого на Fe-,Co-,W-содержащих ПЭО-покрытиях	124
ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО	126
ВЫВОДЫ	130
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	132
БЛАГОДАРНОСТИ	163

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АО – оксалат аммония

AOPs – процессы усовершенствованного окисления

BDD – допированный бором алмаз

BQ – бензохинон

t-BuOH – трет-бутиловый спирт

BZ – валентная зона

BC – высокоспиновый

ГХ-МС – газовая хроматография – масс-спектрометрия

ГХТ – гидрохлорид тетрациклина

ЗП – зона проводимости

МО – метиловый оранжевый

МС – метиленовый синий

НВЭ – нормальный водородный электрод

ПЭО – плазменное электролитическое оксидирование

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТНЗ – точка нулевого заряда

УФ – ультрафиолетовый

ХПК – химическое потребление кислорода

ЭДА – энергодисперсионный анализ

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ЭДТА-2Na – динатриевая соль ЭДТА

Na₂H₂γ - ЭДТА-2Na, γ⁴⁻ - C₂H₄N₂(CH₂COO)₄⁴⁻

ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

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.

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 Co(II) и/или Fe(II/III) при различных мольных отношениях W:Co , W:Fe и 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_3 и CoWO_4 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 $\text{CoWO}_4\text{-WO}_3$ *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 рН. При исследовании растворов МО после фотокаталитических испытаний выявлено, что образующиеся кислородные радикалы атакуют молекулу МО на нескольких участках, включая сульфонильную группу, связь С–N и фенильную группу. Эти данные свидетельствуют о том, что разрушается не только хромофорная группа, но и вся структура МО.

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 фотодegradации 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.

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 МО в присутствии сформированных ПЭО-покрытий под действием УФ и видимого света.

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 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.

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.

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 школы-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.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Проблема загрязнения окружающей среды

Потребность в современных решениях проблемы очистки окружающей среды постоянно возрастает, поскольку рост населения мира и быстрые темпы урбанизации повысили спрос как на безопасную питьевую воду, так и на энергию. Истощение ресурсов грунтовых вод и нерегулируемая утилизация сточных вод и промышленных отходов во многих развивающихся и слаборазвитых странах внесли значительный вклад в общее ухудшение качества воды [1]. Традиционные технологии очистки воды, включающие биологическую, термическую и физико-химическую обработку, зачастую недостаточно эффективны для очистки сточных вод, содержащих бионеразлагаемые и трудноокисляемые органические загрязняющие вещества. Чтобы соответствовать все более строгим ограничениям на сброс, предприятия вынуждены внедрять нетрадиционные и технологически совершенные системы очистки [2].

Среди многочисленных загрязнителей окружающей среды стоит выделить синтетические органические красители, которые широко используют в различных областях промышленности, в частности в текстильной, бумажной и пищевой [3]. Они быстро заменили традиционные натуральные красители, поскольку стоят дешевле, предлагают широкий спектр новых цветов и придают окрашенным материалам лучшие свойства. Молекула красителя состоит из двух важных компонентов: хромофоров и ауксохромов. Хромофоры отвечают за цвет красителя, в то время как ауксохромы позволяют молекуле быть растворимой в воде и улучшают притяжение к волокнам, а также являются дополнением к хромофорам. Они могут демонстрировать значительное структурное разнообразие и классифицироваться несколькими способами [4]. Существует несколько типов красителей, таких как растворимые красители, которые включают кислотные, металлокомплексные, прямые, основные и реактивные красители, в то время как нерастворимые красители включают азокрасители, серные и дисперсные красители [5]. Азокрасители являются одними из наиболее широко используемых, на их долю приходится 65–70% от общего объема производства красителей.

Среди различных красителей можно выделить метиловый оранжевый. МО – это синтетический азокраситель, один из важных красителей, обычно используемых в качестве красящего вещества в текстильной и кожевенной промышленности, в полиграфии, производстве бумаги, фармацевтической и пищевой промышленности, а также в качестве рН-индикатора в исследовательских лабораториях [6–8]. Метиловый оранжевый – канцерогенный водорастворимый азокраситель, также известный как кислый или анионный краситель. Он стабилен, обладает низкой биоразлагаемостью и растворим в воде, поэтому его трудно удалить из водных растворов обычными методами очистки или обработки воды [8].

Формула красителя МО – $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$, его молекулярная масса – 327,33 г/моль. Его структура включает азогруппу ($-N = N-$), отвечающую за цвет, сульфонатную группу ($-SO_3Na$), обеспечивающую высокую растворимость в воде, и ароматические кольца, затрудняющие разложение. Высокая стабильность и низкая биоразлагаемость делают его способным наносить вред экосистеме [9]. В целом, этот краситель может вызывать множество проблем в природных водоемах, таких как: острое и/или хроническое воздействие на организмы из-за его токсичности и канцерогенности продуктов распада; препятствие проникновению солнечного света, ведущее к нарушению фотосинтеза у водорослей; активное потребление растворенного кислорода в процессе деструкции, уничтожающее жизнь. [10]. Таким образом, учитывая высокую токсичность, канцерогенность, устойчивость к разложению и негативное воздействие МО на водные экосистемы, разработка эффективных и доступных методов его удаления из сточных вод становится важной задачей для обеспечения экологической безопасности.

Передовые окислительные процессы

Наиболее перспективными методами очистки сточных вод от органических загрязнителей являются передовые процессы окисления (Advanced Oxidation Processes (AOPs)), включая Фентон и Фентон-подобные процессы, а также гетерогенный фотокатализ, которые сопровождаются образованием высокоактивных реактивных форм кислорода, таких как гидроксильные ($HO\bullet$) и

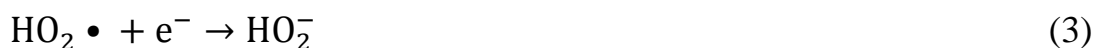
супероксидные ($\bullet\text{O}_2^-$) радикалы, способные разрушать органические загрязнители [11–15].

AOPs могут приводить к полной минерализации, превращая трудноразлагаемые соединения в неорганические вещества (CO_2 и H_2O , неорганические соли), или к частичной минерализации, превращая их в более биоразлагаемые вещества. AOPs – это мощные процессы, способные преобразовывать загрязняющие вещества в безвредные за короткое время реакции, которые могут использоваться для очистки сточных вод химической, нефтехимической, текстильной и других отраслей промышленности, а также целлюлозно-бумажных комбинатов [16–20].

Основные принципы AOPs изложены в работе [13]. Фотовозбуждение полупроводника способствует переходу электрона из валентной зоны в зону проводимости, оставляя при этом дырку в валентной зоне и тем самым генерируя электронно-дырочные пары. Как восстановительные, так и окислительные процессы могут происходить на/или вблизи поверхности фотовозбужденного полупроводника. В аэрированных водных суспензиях растворённый кислород захватывает электроны из зоны проводимости, превращаясь в супероксид-анион-радикал ($\text{O}_2 \bullet^-$) и его протонированную форму – гидропероксильный радикал ($\text{HO}_2 \bullet$):



Захват электронов кислородом эффективно предотвращает их рекомбинацию с дырками, продлевая время жизни дырок; при этом гидропероксильный радикал ($\text{HO}_2 \bullet$) может далее превращаться в пероксид водорода (H_2O_2):

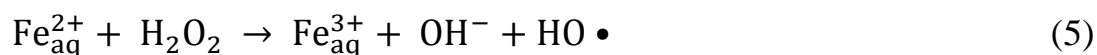


Для улучшения общей производительности фотопроцесса гетерогенный фотокатализ в последнее время комбинируют с физическими или химическими операциями, которые влияют на химическую кинетику и/или общую эффективность [13]. Гетерогенный фотокатализ, несмотря на свою эффективность

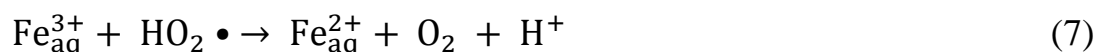
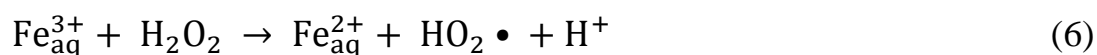
в разложении органических загрязнителей, сталкивается с рядом ограничений, таких как низкая скорость генерации активных радикалов, рекомбинация электрон-дырочных пар и зависимость от интенсивности светового излучения [21].

Фентон и Фентон-подобные процессы

Реакция Фентона – это химический процесс, впервые описанный для разрушения токсичных органических соединений в 1960 году [22]. В гомогенном процессе Фентона образование гидроксильных радикалов (НО•) происходит в результате каталитического разложения H_2O_2 в кислой среде (рН 2,8–4,0) в присутствии ионов Fe^{2+} [23]:



Восстановление ионов Fe^{2+} из Fe^{3+} может происходить по нескольким возможным реакционным путям:

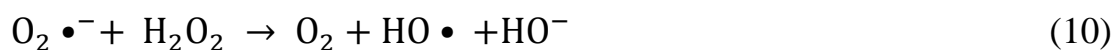


Под действием УФ и видимого света скорость реакции Фентона увеличивается. Положительный эффект света на скорость процесса обусловлен рециркуляцией железа, вызванной фотохимическим восстановлением ионов Fe(III) , что приводит к дополнительному образованию радикалов НО•:

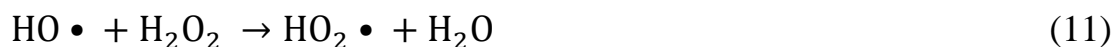


Этот тип гомогенной фотореакции называется реакцией фото-Фентона.

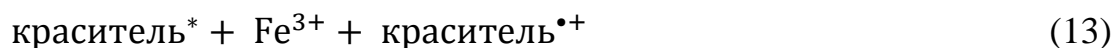
Добавление H_2O_2 усиливает фотокаталитические реакции за счет ингибирования электронно-дырочной рекомбинации и образования дополнительных радикалов НО• посредством взаимодействия H_2O_2 с электронами зоны проводимости или с супероксидными радикалами, особенно при высоких концентрациях H_2O_2 [13,24]:



Однако избыток H_2O_2 может быть нежелательным, поскольку он является поглотителем дырок, а образующийся гидропероксильный радикал имеет меньшую окислительную способность, чем $\text{HO}\cdot$:



В присутствии окрашенных веществ, таких как органические красители, облучение видимым светом также может приводить к восстановлению Fe^{3+} до Fe^{2+} посредством межмолекулярного переноса электронов из возбужденного состояния красителя (уравнения (12), (13)) и значительно увеличивать скорость образования $\text{HO}\cdot$ (сенсibilизированная красителем фотореакция Фентона) [25].



Несмотря на высокую эффективность гомогенных Фентон- и фото-Фентон-процессов в деградации органических загрязнителей, их широкое использование ограничено рядом проблем, таких как узкий диапазон pH (2,8–4,0) и необходимость удаления железного шлама после реакции, что увеличивает стоимость очистки воды [26,27].

Для преодоления этих проблем можно использовать гетерогенные катализаторы типа Фентона, полученные путем осаждения оксида железа на твердых подложках, таких как синтетические и природные цеолиты [28], латерит [29], глины [30–33] и диоксид кремния [34,35].

Однако несмотря на все преимущества гетерогенного Фентон-процесса перед гомогенным его эффективность может быть недостаточно высокой из-за медленной регенерации Fe^{2+} ($k = 0,002\text{--}0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) в реакции Fe^{3+} с H_2O_2 (реакции 6, 7) [36–38].

Со-содержащие Фентон-подобные катализаторы

Поскольку как гомогенные, так и гетерогенные окислительные процессы Фентона на основе железа ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) демонстрируют серьезные практические недостатки, усилия исследователей сосредоточены на поиске новых практически приемлемых и экономически выгодных Фентон-подобных катализаторов для

генерации $\text{HO}\cdot$ из H_2O_2 . В этом отношении, для достижения эффективного переноса электронов к H_2O_2 , идеальный катализатор Фентона должен обладать способностью к быстрой смене валентности, чтобы легко регенерировать каталитически активные частицы из неактивной формы посредством простого окислительно-восстановительного цикла. Для достижения этой цели как активные, так и неактивные окислительно-восстановительные состояния должны быть стабильны в широком диапазоне pH, чтобы предотвратить осаждение каталитических частиц. Металлы с переменной валентностью, такие как хром, медь, кобальт, марганец и рутений, могут эффективно разлагать H_2O_2 до $\text{HO}\cdot$ по традиционным фентоновским механизмам даже в нейтральной среде как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях реакции [15].

В качестве катализатора типа Фентона для окисления органических загрязнителей, широко исследуются материалы, содержащие двухвалентный ион кобальта (Co^{2+}) [39–44]. Авторы работы [39] исследовали гомогенную окислительно-восстановительную систему $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ для полного окисления метиленового синего и сообщили о сильной корреляции между концентрацией H_2O_2 и эффективностью его разложения. Аналогичные исследования с использованием фото-Фентон [40] и электро-Фентон [41] процессов на основе растворимых солей Co^{2+} и H_2O_2 также продемонстрировали эффективную окислительную способность. С другой стороны, окисление органических загрязнителей гетерогенными катализаторами Co^{2+} , такими как $\text{Co}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [42], $\text{Co}^{2+}/\text{MCM-41}$ [43] и $\text{Co}^{2+}/\text{углеродный аэрогель}$ [44], также было достигнуто в присутствии H_2O_2 . Предложенный механизм реакции предполагает образование окрашенного пероксокобальтового комплекса на поверхности катализатора и дальнейшую реакцию с загрязнителями с образованием органических радикалов [42].

Сочетание реакции Фентона и гетерогенного фотокатализа

Особый интерес представляет сочетание реакции Фентона и фотокатализа, которое можно отнести к новым реакциям Фентона и которое обеспечивает

взаимовыгодный эффект [45]. В гетерогенном фото-Фентон процессе доминирует фотокаталитическая реакция полупроводников. При облучении полупроводника светом с энергией, равной или превышающей ширину его запрещенной зоны, образуются фотогенерированные электронно-дырочные пары. Эти фотогенерированные заряды могут затем быстро рекомбинировать или участвовать в окислительно-восстановительных реакциях на поверхности полупроводника. Очевидно, что рекомбинация электронно-дырочных пар является крайне нежелательным процессом. Если фотокатализатор содержит ионы Fe^{3+} , они могут быть восстановлены до Fe^{2+} фотогенерированными электронами, что способствует активации H_2O_2 и снижает скорость рекомбинации зарядов. Кроме того, H_2O_2 будет непосредственно реагировать с электронами e^- с образованием $\text{HO}\cdot$. В результате не только увеличивается время жизни фотогенерированных носителей заряда, но и ускоряется цикл $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Фотокатализаторы с гетеропереходами

Особый интерес представляет развитие стратегий, направленных на повышение эффективности генерации и разделения зарядов в фотокаталитических системах. Одним из перспективных направлений в этой области является создание гетеропереходов – композитных структур, состоящих из двух или более полупроводниковых материалов с различными энергетическими параметрами зонной структуры. Гетеропереходы позволяют не только расширить спектральный диапазон поглощения света за счёт комбинирования материалов с разной шириной запрещённой зоны, но и существенно улучшить пространственное разделение фотогенерированных электронов и дырок, что напрямую влияет на квантовый выход фотокаталитических реакций [46]. В зависимости от взаимного расположения зон проводимости и валентной зоны компонентов, гетеропереходы классифицируются на различные типы. Согласно [46], существует три типа традиционных гетеропереходов:

- С перекрывающимся зазором (тип I) – зона проводимости (ЗП) и валентная зона (ВЗ) полупроводника А соответственно выше и ниже соответствующих зон

полупроводника В [47] (рисунок 1а). При облучении светом с подходящей энергией электроны и дырки будут накапливаться на уровнях ЗП и ВЗ полупроводника В с меньшей шириной запрещенной зоны. В результате электронно-дырочные пары не могут быть эффективно разделены. Кроме того, окислительно-восстановительная реакция протекает на полупроводнике с более низким окислительно-восстановительным потенциалом, что значительно снижает окислительно-восстановительную способность фотокатализатора на основе гетероперехода I.

- Со ступенчатым зазором (тип II) – уровни ЗП и ВЗ полупроводника А выше, чем соответствующие уровни полупроводника В (рисунок 1б). В этом случае фотогенерированные электроны будут переходить в полупроводник В, а фотогенерированные дырки будут мигрировать в полупроводник А, приводя к пространственному разделению электронно-дырочных пар [48,49]. Считается, что гетеропереход типа II более эффективен, чем его аналог типа I. Подобно гетеропереходу типа I, окислительно-восстановительная способность фотокатализатора на основе гетероперехода типа II также будет снижена, поскольку реакция восстановления происходит на полупроводнике В с более низким потенциалом восстановления, а реакция окисления – на полупроводнике А с более низким потенциалом окисления. В итоге, улучшенное разделение зарядов достигается за счет снижения окислительно-восстановительного потенциала.

- С разрывным зазором (тип III) – гетеропереход III типа во многом похож на гетеропереход II типа, за исключением того, что уровни ЗП и ВЗ расположены таким образом, что запрещенные зоны полупроводниковых компонентов не перекрываются (рисунок 1в) [50]. Следовательно, миграция и разделение электрон-дырочных пар между двумя полупроводниками не могут происходить в гетеропереходе типа III, что делает его непригодным для усиления разделения электрон-дырочных пар.

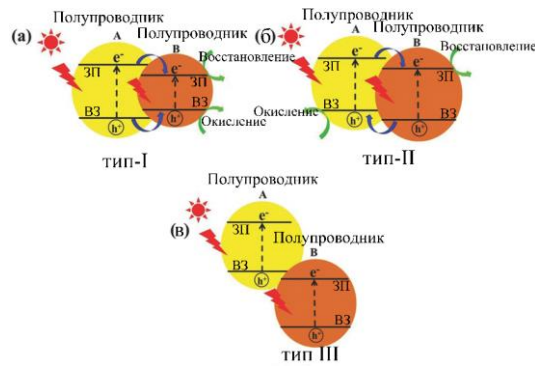


Рисунок 1 – Схематическое изображение трех различных типов разделения электронно-дырочных пар в случае фотокатализаторов с гетеропереходами: а) тип I, б) тип II и в) тип III [46]

Очевидно, что гетеропереход типа II является наиболее эффективным традиционным гетеропереходом для повышения фотокаталитической активности благодаря своей подходящей структуре для пространственного разделения электрон-дырочных пар.

Как правило, фотокатализаторы на основе гетероперехода типа II демонстрируют хорошую эффективность разделения фотогенерированных зарядов и широкий диапазон поглощения света [51]. Однако достигнутое улучшение разделения электронно-дырочных пар через гетеропереход типа II недостаточно для преодоления сверхбыстрой рекомбинации электронно-дырочных пар в полупроводнике.

Была предложена концепция фотокатализатора на основе $p-n$ гетероперехода, способного ускорять миграцию электронно-дырочных пар через гетеропереход для улучшения фотокаталитической эффективности за счет создания дополнительного электрического поля [52,53]. В частности, эффективный фотокатализатор на основе $p-n$ гетероперехода может быть получен путем объединения полупроводников p - и n -типа (рисунок 2). Перед облучением светом электроны в полупроводнике n -типа вблизи $p-n$ границы раздела стремятся мигрировать в полупроводник p -типа, оставляя положительно заряженные донорные уровни [54,55]. В то же время дырки в полупроводнике p -типа вблизи $p-n$ границы раздела стремятся перейти в полупроводник n -типа, оставляя отрицательно заряженные акцепторные уровни. Диффузия электронов и дырок будет продолжаться до достижения равновесия уровня Ферми системы. В

результате область вблизи $p-n$ перехода заряжается, создавая «заряженное» пространство или так называемое внутреннее электрическое поле [56,57]. Когда p - и n -полупроводники облучаются светом с энергией, равной или превышающей значение их ширины запрещенной зоны, оба полупроводника могут возбуждаться, генерируя электронно-дырочные пары. Фотогенерированные электроны и дырки в p - и n -полупроводниках будут мигрировать под воздействием внутреннего электрического поля в зону проводимости (ЗП) n -полупроводника и валентную зону (ВЗ) p -полупроводника соответственно, что приведет к пространственному разделению электронно-дырочных пар. Следует отметить, что этот процесс разделения электронов и дырок также термодинамически осуществим, поскольку как ЗП, так и ВЗ p -полупроводника обычно расположены выше, чем у n -полупроводника в фотокатализаторе на основе $p-n$ гетероперехода [58]. В результате эффективность разделения электронов и дырок в фотокатализаторах на основе $p-n$ гетеропереходов выше, чем в фотокатализаторах на основе гетеропереходов II типа, благодаря синергии между внутренним электрическим полем и выравниванием зон [59].

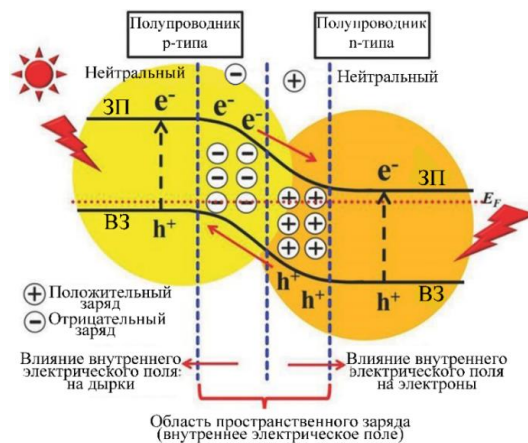


Рисунок 2 – Схематическое изображение разделения электронов и дырок под воздействием внутреннего электрического поля фотокатализатора на основе $p-n$ гетероперехода при облучении светом [46]

Существуют также Z-образные гетероструктуры, специально разработанные для усиления окислительно-восстановительного потенциала структур с гетеропереходом. Прямая Z-схема имеет смещенные зоны (рисунок 3). Этот гетеропереход состоит из двух полупроводников n -типа (I) и p -типа (II). Когда оба

полупроводника с разными энергетическими уровнями соприкасаются, уровни Ферми достигают равновесия. На границе раздела обоих полупроводников происходит изгиб края зон, вызывающий электростатическое притяжение, которое ускоряет рекомбинацию электронов полупроводника *n*-типа (I) и дырок полупроводника *p*-типа (II). Электроны в ЗП полупроводника II и дырки в ВЗ полупроводника I приводят к восстановлению и окислению воды с более высокими окислительно-восстановительными потенциалами. Одновременно миграция электронов из ЗП полупроводника II в ВЗ полупроводника I облегчается благодаря электростатическому притяжению между парами электронов и дырок [60].

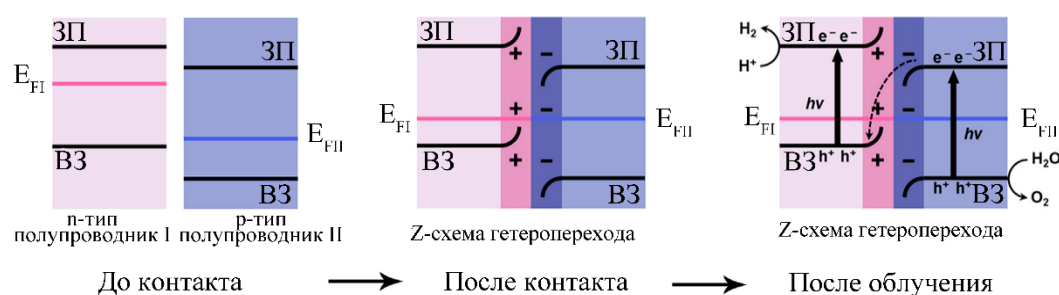


Рисунок 3 – Диаграмма смещения энергетических зон и свойства заряда на границе раздела на примере *p-n* гетероперехода Z-схемы [60]

Анализ литературы показал, что наиболее эффективные материалы для очистки окружающей среды можно получить за счёт комбинирования различных подходов. Новый фото-Фентон-катализатор на основе *p-n*-гетероперехода Z-схемы был успешно получен путем сочетания AgFeO_2 (*p*-тип) с $\text{Fe-gC}_3\text{N}_4$ (*n*-тип) в работе [61]. Полученный фотокатализатор $\text{AgFeO}_2/\text{Fe-gC}_3\text{N}_4$ проявил высокую эффективность удаления тетрациклина гидрохлорида, а также продемонстрировал уникальные межфазные свойства и механизм реакции. В работе [62] был успешно разработан композитный электрод TiO_2/BDD , сочетающий технологии усовершенствованных процессов окисления и *p-n* гетероперехода для эффективного разложения такого фармацевтического загрязнителя как сульфаметоксазол.

Таким образом, рациональный подбор оптимально совместимых материалов для комбинирования состава фотокаталитических систем является ключевой задачей при разработке эффективных систем для очистки окружающей среды.

1.2. Фотокаталитически активные материалы на основе вольфраматов металлов

В 1970-х годах, вслед за открытием возможности фотокаталитического расщепления воды под действием солнечного света, диоксид титана быстро стал основным объектом исследований в области фотокатализа благодаря низкой стоимости, химической стабильности, распространенности в природе и нетоксичности [63,64]. Но, несмотря на очевидные достоинства диоксида титана, его практическое применение ограничено широкой запрещённой зоной, быстрой рекомбинацией фотогенерированных носителей заряда и низкой эффективностью при облучении видимым светом. Эти недостатки указывают на необходимость модификации TiO_2 путём комбинирования с другими материалами – металлами, неметаллами, оксидами или полупроводниками с подходящей зонной структурой. Создание композитных систем на основе гетеропереходов позволяет не только расширить спектральный отклик, но и значительно улучшить разделение и перенос зарядов, что в совокупности открывает путь к разработке высокоэффективных, устойчивых и экономически целесообразных фотокаталитических материалов для решения актуальных задач очистки окружающей среды.

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 (MWO_4 , где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$), для которых также актуальна проблема быстрой рекомбинации зарядов. В контексте создания гетероструктур можно выделить вольфраматы железа (FeWO_4) и кобальта (CoWO_4), которые являются полупроводниками p -типа. При контакте их с полупроводниками n -типа TiO_2 и WO_3 , может быть образован p - n -гетеропереход, благодаря которому должна снизиться скорость рекомбинации индуцированных зарядов и повыситься эффективность фотокаталитической реакции. Кроме того, присутствие в составе покрытий катионов кобальта (II) и железа (II) обуславливает возможность реализации наряду с гетерогенным фотокатализом Фентон-подобных процессов.

Комбинирование фотокатализа с процессами Фентона способствует генерации дополнительных гидроксильных радикалов ($\bullet\text{OH}$), что значительно повышает эффективность деградации загрязняющих веществ и расширяет область применения метода в условиях слабого освещения или его отсутствия.

1.2.1 Вольфраматы металлов

Вольфраматы описываются общей формулой MWO_4 (где M обозначает двухвалентный катион) [65]. Кристаллическая структура MWO_4 зависит от размера катионных радиусов. MWO_4 обычно имеет моноклинную структуру вольфрамита для малых катионов M^{2+} ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Sn}$ и Ni) и тетрагональную структуру шеелита для больших катионов M^{2+} ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$ и Sr) [66]. Ширина запрещенной зоны таких вольфраматов как CaWO_4 [67], BaWO_4 [68], PbWO_4 [69] и SrWO_4 [70], значительно больше, чем у TiO_2 , и они не подходят для практического применения в фотокатализе. Напротив, ширина запрещенной зоны вольфраматов с моноклинной структурой вольфрамита значительно меньше, чем у TiO_2 , и может быть перспективным вариантом для эффективного использования солнечной энергии [71–73]. Однако широкое практическое применение вольфраматов металлов ограничено вследствие быстрой рекомбинации фотогенерированных дырок и электронов.

1.2.2 Вольфраматы железа

Вольфраматы железа (II)

Одним из перспективных направлений в области экологических технологий, является использование FeWO_4 в качестве потенциального материала для очистки сточных вод от загрязняющих веществ [74,75].

FeWO_4 имеет моноклинную кристаллическую структуру (пространственная группа $\text{P2}/c$), которая содержит две формульные единицы на элементарную ячейку. Структура показана на рисунке 4. Ионы металлов (Fe^{2+} и W^{6+}) занимают половину октаэдрических пустот в слегка деформированной гексагональной плотноупакованной решетке атомов кислорода. Кристаллическую структуру

можно описать как две зигзагообразные цепочки октаэдрических единиц FeO_6 или WO_6 , соединенных ребрами и идущих вдоль оси $[001]$ [76].

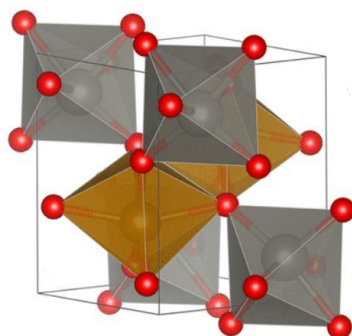


Рисунок 4 – Кристаллическая структура FeWO_4 . Октаэдры FeO_6 показаны коричневым цветом, а октаэдры WO_6 – серым. Атомы кислорода показаны красным цветом. Черными сплошными линиями выделена элементарная ячейка [77]

FeWO_4 демонстрирует поглощение в видимой и ближней инфракрасной областях электромагнитного спектра [78]. Эти пики поглощения соответствуют переходам электронов между различными энергетическими уровнями внутри ионов переходных металлов. В зависимости от условий синтеза и наличия примесей FeWO_4 может проявлять люминесцентные свойства [79].

Было установлено [80], что наличие гетероперехода в катализаторе на основе вольфрамата железа и графитоподобного нитрида углерода ($\text{FeWO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$) способствует эффективному превращению щавелевой кислоты в активные радикалы под действием видимого света, увеличивая скорости фотокаталитической деградации родамина В (RhB) и Cr(VI) в 5 и 4 раза соответственно по сравнению с вариантом без добавления $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Композиты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeWO}_4$, полученные гидротермальным методом, также показали высокую эффективность в восстановлении Cr(VI) при облучении видимым светом [81].

Гетерогенные Фентон-подобные реакции с использованием FeWO_4 могут приводить к деградации различных загрязняющих веществ, таких как красители [78], фармацевтические препараты [82], пестициды и другие [77].-В работе [82] было показано, что композит $\text{FeWO}_4/\text{BiOCl}$, полученный гидротермальным методом, эффективен в гетерогенном фото-Фентон процессе разложения

гидрохлорида тетрациклина (ГХТ) под действием искусственного солнечного света.

Известно [83], что FeWO_4 обладает хорошей каталитической активностью и может использоваться в нескольких циклах без значительной потери активности. Это делает его экономически эффективным и экологически чистым катализатором для очистки сточных вод и удаления загрязняющих веществ. В целом, реакции типа Фентона с использованием FeWO_4 в качестве катализатора являются эффективным методом разложения органических соединений в воде и очистке сточных вод.

FeWO_4 считается относительно нетоксичным. Исследования показали, что он не выделяет вредных химических веществ или ионов при контакте с водой, что делает его безопасным вариантом для очистки сточных вод [84].

Вольфраматы железа (III)

В последнее время вольфраматы железа (III) с общей формулой $\text{Fe}_2\text{W}_x\text{O}_{3(x+1)}$, где ($x=1$), также являются предметом различных исследований [85–92]. Доминирующий тип проводимости Fe_2WO_6 все еще не ясен, сообщается о проводимости как p -, так и n -типа, и мало что известно о подвижности носителей и времени их жизни. Однако известно, что ширина запрещенной зоны Fe_2WO_6 составляет $\sim 1,5\text{--}1,7$ эВ, [86] что означает, что Fe_2WO_6 может быть использован как фотокатализатор в видимой области спектра.

Fe_2WO_6 может существовать в трех полиморфных модификациях (α , β , γ) [87]. В частности, $\alpha\text{-Fe}_2\text{WO}_6$ (рисунок 5) кристаллизуется в колумбитовой симметрии в орторомбической структуре с пространственной группой $Pbcn$ при температуре твердофазного синтеза между Fe_2O_3 и WO_3 около 800°C . $\beta\text{-Fe}_2\text{WO}_6$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/a$) при 850°C , структура характеризуется наличием зигзагообразных цепей из октаэдров [87]. $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$ кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе $Pbcn$ в результате твердофазного синтеза при 950°C [88].

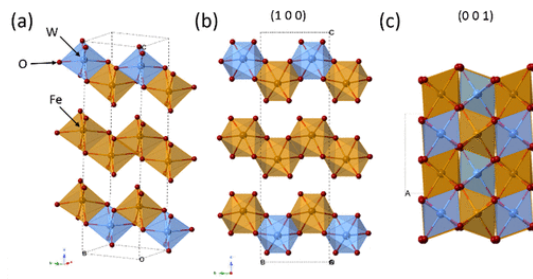


Рисунок 5 – Кристаллическая структура α - Fe_2WO_6 (a), состоящая из октаэдров FeO_6 и WO_6 . Виды вдоль плоскостей (100) (b) и (001) (c) [89]

Согласно [89] Fe_2WO_6 , синтезированный методом распылительного пиролиза, является полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны $E_g = 1,7$ эВ (непрямой разрешенный переход), что делает его подходящим материалом для фотокаталитического и фотоэлектрохимического применения, работающим под действием видимого света. В работе [91] было установлено, что композит $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ с $E_g = 1,82$ эВ является сенсбилизатором видимого света. Порошковые материалы на основе Fe_2WO_6 могут быть синтезированы твердофазным методом [90], мокрым химическим методом [91], механическим сплавлением [92], распылительной сушкой [87]. До сих пор очень мало данных, касающихся оптических и люминесцентных свойств Fe_2WO_6 . Сведения о получении пленок и покрытий, содержащих Fe_2WO_6 , в доступной нам литературе не найдены.

Наряду с Fe_2WO_6 , вольфрамат железа (III) может быть представлен в виде метастабильной фазы $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ (рисунок б), которая практически не исследована. Известно [93], что $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ обладает низкой термической стабильностью: при высоких температурах ($T > 750^\circ\text{C}$) происходит термическое разложение $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ на FeWO_4 и WO_3 , что подтверждается данными РФА.

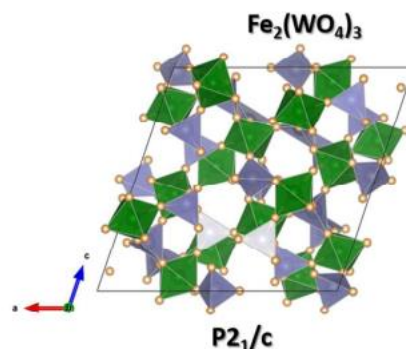


Рисунок 6 – Структура $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ [94]

В работе [94] жидкостным методом был получен $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ для использования в качестве катодов для литий-ионных батарей. Установлено, что материал обеспечивает удельную ёмкость, близкую к теоретическому максимуму ($\approx 93\%$), при рабочем напряжении около 3,0 В, соответствующем редокс-паре $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, в то время как вольфрам (W^{6+}) остаётся электрохимически инертным.

Помимо применения в качестве катодного материала для литий-ионных батарей, $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ демонстрирует перспективные свойства в области фотокатализа для очистки воды. В работе [94] методом соосаждения был синтезирован порошковый фотокатализатор $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$, проявляющий высокую активность в деградации метиленового синего (МС) при УФ-облучении. Установлено, что максимальная степень деградации МС (93%) достигается при оптимальных параметрах: нагрузка катализатора – 1,2 г/л, концентрация красителя – 10 мг/л, концентрация H_2O_2 – 0,5% и нейтральная среда (pH=7).

Двойной вольфрамат $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$

$\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ относится к семейству двойных вольфраматов с составом $\text{AFe}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{Cs}$) и представляет собой малоизученный материал с мультиферроидными свойствами. $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ кристаллизуется в моноклинной структуре вольфрамита с пространственной группой $\text{P}2/\text{c}$ (рисунок 7) и параметрами решетки: $a = 9,88 \text{ \AA}$, $b = 5,72 \text{ \AA}$, $c = 4,94 \text{ \AA}$, $\beta = 90,33^\circ$ [95].

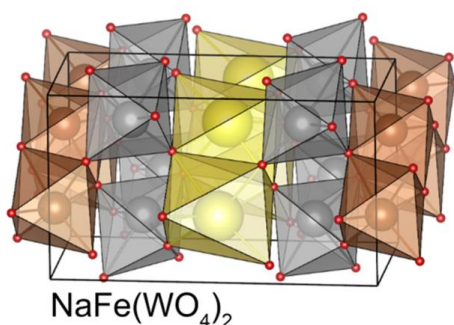


Рисунок 7 – Структура $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ [96]

$\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ демонстрирует сильную магнитоупругую связь и спин-индуцированное мультиферроидное поведение [97]. Несмотря на то, что

структурные характеристики двойного вольфрамата железа-натрия изучают с 1975 года, данных по его функциональным свойствам практически нет.

1.2.3 Вольфрамат кобальта CoWO_4

Еще одним соединением, привлечшим к себе внимание в качестве потенциального фотокатализатора для очистки сточных вод от загрязняющих веществ, является вольфрамат кобальта [98]. CoWO_4 принадлежит к семейству вольфрамитов [99], кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$) (рисунок 8). В его кристаллической решетке катионы Co^{2+} и W^{6+} занимают октаэдрические позиции, образуя искаженные октаэдры $[\text{CoO}_6]$ и $[\text{WO}_6]$, которые формируют зигзагообразные цепочки вдоль оси c , чередуясь в строгом порядке. Параметры элементарной ячейки CoWO_4 : $a \approx 4,66 \text{ \AA}$, $b \approx 5,67 \text{ \AA}$, $c \approx 4,94 \text{ \AA}$ и $\beta = 90,1^\circ [100,101]$.

Оптические исследования показали, что CoWO_4 является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,4–2,8 эВ [102,103], что обуславливает его способность поглощать свет в видимой области спектра. Слабая фотолюминесценция в оранжево-красной области (600–700 нм) объясняется d-d-переходами ионов Co^{2+} [104].

Электронные и каталитические свойства CoWO_4 делают его перспективным для различных практических применений. Достаточно высокая подвижность носителей заряда обеспечивается эффективным перекрытием d-орбиталей кобальта и p-орбиталей кислорода. Особенно важно отметить выдающиеся фотокаталитические характеристики CoWO_4 , связанные с гибридизацией $\text{Co}(3d)$ - $\text{O}(2p)$ - $\text{W}(5d)$ состояний в зоне проводимости, что облегчает генерацию активных $\bullet\text{OH}$ -радикалов [105].

Термодинамическая стабильность CoWO_4 позволяет использовать его в достаточно жестких условиях. CoWO_4 сохраняет структурную целостность до температур выше 1000°C [106].

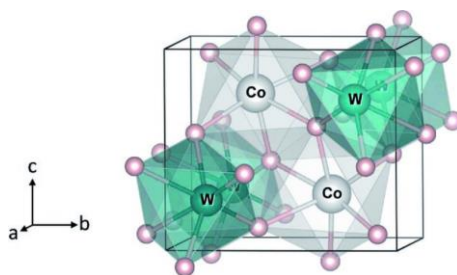


Рисунок 8 – Кристаллическая структура моноклинного CoWO_4 [107]

CoWO_4 может быть получен различными способами [108–112]. К традиционным методам относятся высокотемпературные твердофазные реакции [108]. Для синтеза микро- и нанокристаллов применяют золь-гель технологию [109] и ее разновидность – полимерно-солевой метод [110], гидротермальный синтез [111], соосаждение [112] и др.

Наночастицы CoWO_4 , синтезированные методом гидротермального осаждения, проявляют высокую фотокаталитическую активность в деградации бриллиантового зеленого: степень деградации красителя составила 94% при облучении видимым светом в течение 120 мин [111]. При использовании в качестве фотокатализатора наночастиц CoWO_4 , синтезированных методом соосаждения, степень деградации МО достигает 81% за 80 мин облучения УФ-светом [102]. Полученные методом жидкостного сжигания частицы CoWO_4 продемонстрировали эффективность в деградации метиленового синего, родамина Б и в восстановлении Cr(VI) под действием видимого света: 90 % МС разложилось за 90 мин, 69 % родамина Б - за 240 минут, и только 30 % токсичного Cr(VI) было восстановлено до безвредного Cr(III) за 240 мин [103]. Свежеприготовленные наночастицы CoWO_4 , синтезированные сонохимическим методом при 550 °С в течение 135 мин, были эффективны в деградации МО, которая после 60 мин облучения УФ-светом составила 61 % [113]. В работе [111] было показано, что эффективность деградации бриллиантового зеленого на наночастицах CoWO_4 с шириной запрещенной зоны 2,4 эВ составила 94% за 120 мин облучения видимым светом.

В работе [114] гидротермальным методом синтезировали наночастицы CoWO_4 , которые применяли как сокатализатор для содействия фотокаталитическому восстановлению CO_2 до CO . В результате исследований был

сделан вывод, что CoWO_4 действует как захватчик электронов, тем самым ускоряя разделение и перенос фотоиндуцированных носителей заряда и значительно повышая эффективность восстановления CO_2 . В работе [115] для фотокаталитического восстановления CO_2 до CO исследовали применение вольфрамата кобальта в смеси с TiO_2 . Результаты показали, что $\text{CoWO}_4/\text{TiO}_2$ образует гетеропереход с нарушенной S-схемой, где электроны могут перемещаться в обоих направлениях, что снижает эффективность разделения зарядов. Несмотря на это, композит $\text{CoWO}_4/\text{TiO}_2$ демонстрирует повышенную активность в восстановлении CO_2 по сравнению с чистым CoWO_4 . Это связано с наличием дефектов (W^{5+} и кислородных вакансий), которые способствуют адсорбции CO_2 , но частично компенсируются высокой рекомбинацией носителей заряда.

1.3 Плазменно-электролитическое оксидирование

Среди известных методов получения функциональных материалов путем нанесения покрытий на вентильные металлы и их сплавы большое распространение в последние годы получил метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Метод ПЭО основан на поляризации материала в растворах электролитов при напряжениях, вызывающих протекание плазменных электрических разрядов на поверхности обрабатываемого электрода [116].

Основные представления о формировании покрытий в режиме электрических пробоев

Метод ПЭО широко используется как в научных исследованиях, так и на практике для создания многофункциональных оксидных покрытий на вентильных металлах [117,118]. При ПЭО происходит оксидирование металла или сплава при повышенных значениях напряжения и плотности тока по сравнению с традиционным способом анодирования [119]. В таких условиях на аноде в канале пробоя реализуются высокие температуры (до 10 000 К) [120] и давления (до 100 МПа) [121], интенсивный электронный и ионный перенос при критических

значениях напряженности электрического поля (до $\sim 10^6$ - 10^7 В/см), что в совокупности способствует электрохимическому синтезу с участием материала анода и компонентов электролита. Плазменные реакции сопровождаются переносом электронов через границу раздела электрод-раствор и протекают на поверхности электрода при прохождении токов большой плотности при анодной, катодной и анодно-катодной поляризации. Соответствующим подбором состава электролита и условий электролиза можно формировать покрытия, обладающие практически важными свойствами, в том числе сравнимые по твердости и износостойкости с корундом и карбидом вольфрама [122–124].

Существуют общепринятые теории, которые объясняют законы роста оксидных слоев на вентильных металлах. Образование оксидных слоев на начальных стадиях процесса описывается на основе экспериментальных данных уравнением А. Гюнтершульце и Г. Бетца [125], с использованием которого показано, что при формировании оксидной пленки плотность анодного тока (I) есть функция напряженности электрического поля (E):

$$I = \alpha \exp(\beta E), \quad (14)$$

где α , β - постоянные величины, E – напряженность электрического поля в оксиде, равная U/d (d – толщина пленки, U – падение электрического напряжения в пленке). Экспоненциальная зависимость свидетельствует о наличии потенциального барьера на пути продвижения иона. При гальваностатическом режиме, где $I = \text{const}$, толщина барьерной пленки (d) пропорциональна напряжению формирования:

$$d = \frac{\beta U}{\ln I - \ln i_0} = mU, \quad (15)$$

где m - коэффициент эффективности роста барьерной пленки, i_0 – ток обмена.

В результате ПЭО-обработки на поверхности металлов вентильной группы могут быть сформированы химические соединения, содержащие как элементы матрицы, так и элементы электролита. Проведенные в этой области исследования позволяют говорить о возможности направленного синтеза на поверхности оксидируемых материалов химических соединений с предполагаемыми свойствами [126].

При этом необходимо учитывать следующее:

1. Свойства вводимых в электролит компонентов, их растворимость, способность гидролитического расщепления, степень диссоциации в водном растворе, полимеризации и др. определяют характер взаимодействия на границе металл-электролит.

2. Присутствие в составе электролита нерастворимых или малорастворимых компонентов (оксиды, гидроксиды, соли) в виде суспензий, коллоидных частиц оказывает влияние на процессы его термолитиза и режим проведения микроплазменного анодирования, что приводит к изменению фазового состава покрытий.

3. Снижение pH в локальных участках прианодной области при критических потенциалах формирования, обуславливающих интенсивный электрохимический разряд воды и гидроксид-ионов на поверхности анода, изменяет форму нахождения анионных комплексов и существенно влияет на кинетику процесса формирования покрытий и их химический состав.

4. Характер взаимодействия ионов электролита друг с другом как при электролизе, так и в отсутствие поляризации также оказывает влияние на состав получаемого покрытия.

5. При формировании поверхностного слоя растворимые соединения переходят в объем электролита, нерастворимые входят в состав покрытий, поэтому при подборе состава электролита необходимо учитывать физико-химические свойства синтезируемых соединений, их растворимость в данном электролите, кислотно-основные свойства, электропроводность.

6. При синтезе поверхностных слоев на сплавах металлов легирующие элементы, входящие в состав сплава, могут либо выщелачиваться в объем электролита, либо накапливаться в поверхностной пленке при определенных условиях проведения процесса и образовывать химические соединения.

С учетом вышеизложенного можно предположить, что путем изменением состава электролита и напряжения формирования можно добиться получения на поверхности анода пленок необходимого состава [126] и функционального назначения.

Электрические параметры, такие как различные электрические режимы (источники постоянного тока, импульсного тока и переменного тока), плотность тока, напряжение, рабочий цикл и частота, являются существенными аспектами в технологии нанесения ПЭО-покрытия, влияющими на морфологию, скорость осаждения и кристаллическую структуру покрытия [123,124,127,128].

Известно, что состав электролита оказывает существенное влияние на процесс ПЭО, а также на характеристики и свойства сформированных покрытий [129,130]. Например, согласно [131], ПЭО-покрытия, сформированные в гальваностатическом режиме в силикатном электролите, показали плохую адгезию к титану, но улучшенную износостойкость. Напротив, в фосфатном электролите были получены покрытия с высокой адгезией к подложке, но низкой износостойкостью. ПЭО-покрытия, полученные на титане в боратных и фосфатных электролитах, имели различную морфологию, связанную с различными механизмами их формирования [132]. Ключевую роль в формировании «коркообразной» двухмасштабной структуры ПЭО-покрытий в боратных электролитах сыграло селективное растворение смеси B_2O_3 и TiO_2 , выбрасываемой в электролит электрическими разрядами. В фосфатных электролитах диоксид титана не растворялся, что приводило к образованию «вулканоподобных» структур на поверхности титана. Использование 0,1 М $Na_2B_4O_7$ вместо 0,1 М Na_2HPO_4 для потенциостатической ПЭО-обработки ($U=465$ В) титанового β -сплава системы Ti-20Zr-10Nb-4Ta способствовало формированию иерархических оксидных покрытий с более высокой адгезией к подложке, повышенной шероховатостью и пористостью, отличной смачиваемостью, хорошей адгезией клеток и растекаемостью [133], что сделало их перспективными для стоматологического и ортопедического применения. По данным работы [134], включение бора в кальцийфосфатные ПЭО-покрытия на титане способствовало повышению их шероховатости и гидрофильности, а также усилению апатитообразующей способности в растворе, имитирующем искусственную межтканевую жидкость (SBF).

Применение метода ПЭО для формирования на поверхности металлов и сплавов Fe- и Co-содержащих оксидных покрытий

Метод ПЭО активно развивается как эффективный подход к формированию функциональных оксидных покрытий с заданными свойствами. За последние годы опубликовано значительное число работ, посвящённых использованию ПЭО-композитов в качестве гетерогенных фотокатализаторов для деградации органических загрязнителей, включая красители, фармацевтические соединения и пестициды [135–138]. Преимущества метода ПЭО – возможность одностадийного синтеза композитов; высокая адгезия к подложке; пористая морфология, увеличивающая удельную площадь поверхности. Еще стоит выделить возможность одновременного встраивания компонентов электролита в растущий оксидный слой и формирования не только оксидов обрабатываемого металла, но и сложных соединений, синтез которых в традиционных условиях зачастую требует многостадийных и энергоёмких процессов.

Для получения железосодержащих покрытий методом ПЭО в качестве источника железа могут быть использованы металлическое железо [139,140], оксалат железа (III) [141,142], гексацианоферрат(III) калия [143,144], частицы Fe_2O_3 [145,146] и соль Мора [147]. В работах [139,140] металлическое железо (порошок с размером зерна менее 200 мкм) растворяли в кипящем растворе ЭДТА- Na_2 , после чего к нему добавляли к смеси несколько капель уксусной кислоты при интенсивном перемешивании. В результате был получен гомогенный электролит, содержащий комплексонат железа ($C(Fe) = 0,20$ М), в котором и проводили ПЭО-обработку алюминия. В работе [141] Fe-, Co-содержащие ПЭО-покрытия на титане формировали в электролитах-суспензиях с частицами гидроксидов Fe(III) и Co(II), осажденных в результате добавления оксалата железа (II) и ацетата кобальта (II) к комплексному щелочному электролиту PBW (0,066 моль/л Na_3PO_4 , 0,034 моль/л $Na_2B_4O_7$, 0,006 моль/л Na_2WO_4 , pH ~ 11). Установлено, что образующиеся оксидные слои содержат микро- и наноразмерные кристаллоподобные частицы, обогащенные железом и кобальтом. Эти частицы, локализованные преимущественно в порах, определяют ферромагнитные характеристики

материала. В работе [143] фотокаталитические SiO_2 , FeO_x -содержащие ПЭО-покрытия на титане были получены в силикатном электролите с добавлением $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. По данным РФЭС, железо на поверхности таких покрытий присутствует в виде Fe_2O_3 .

В работе [145] исследовано формирование композиционных $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ покрытий на титане методом анодного окисления в щелочной суспензии. Было показано, что частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированные ионами SiO_3^{2-} , равномерно осаждаются на подложке, образуя покрытия толщиной до 7 мкм с преобладанием кристаллической фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Получение ПЭО-покрытий, содержащих вольфраматы железа и кобальта изучено недостаточно. В работе [147] показано, что ПЭО-покрытия на титане, содержащие метастабильный $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$, могут быть получены при высокой плотности тока $i=0,2$ А/см² в гомогенном щелочном вольфраматно-тетраборатном электролите, содержащем комплексы Fe(III)-ЭДТА. Полученные покрытия показали низкую активность в реакции фотодегградации МО (20 мг/л, рН = 5,9, 10 ммоль/л H_2O_2). Даже при УФ-облучении степень деградации МО на них не превышала 10%. Следует отметить, что в качестве предшественника железа в электролите была использована соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. В то же время известно, что состав электролита, включая природу соли предшественника, оказывает существенное влияние на характеристики и функциональные свойства ПЭО-покрытий [148–150].

На сегодняшний день имеются сообщения об использовании одностадийной ПЭО-технологии для создания смешанных оксидных слоев TiO_2 , CoO_x и WO_3 на основе Ti [151,152]. В работе [151] аморфные Co, W-содержащие фотоактивные ПЭО-покрытия на титане были сформированы в гомогенном фосфатно-вольфраматном электролите с комплексами Co(II)-ЭДТА. Эффективность этих слоев в деградации МО в присутствии 10 ммоль/л H_2O_2 составила 85 и 55% за 180 мин облучения УФ и видимым светом соответственно. В работе [152] фотоактивные пленки с оксидами титана, кобальта и вольфрама были синтезированы на титане в фосфатно-боратно-вольфраматном электролите с

твердыми частицами нерастворимых соединений кобальта (в основном, гидроксидов), осажденных в результате добавления ацетата кобальта. CoWO_4 и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ кристаллизовались в них только после отжига на воздухе при 700°C . Композиты $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-CoWO}_4\text{-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ проявили фотокаталитическую активность в деградации индигокармина при pH 2,9 под действием солнечного света. Следует отметить, что оба указанных электролита [151,152] содержали фосфат натрия - предшественник фосфорного ангидрида, который обладает высокой стеклообразующей способностью и препятствует образованию кристаллического CoWO_4 .

В работе [151] сравнили влияние трех различных комплексных ионов M(II) -ЭДТА ($\text{M}=\text{Ni}$, Co или Cu), добавленных в щелочные фосфатно-вольфраматные электролиты, на фотокаталитические свойства сформированных в них ПЭО-покрытий. Фотодеградацию MO на полученных композитах изучали в присутствии пероксида водорода при освещении УФ и видимым светом. Измеренные значения ширины запрещенной зоны покрытий с CoWO_4 , CuWO_4 , и NiWO_4 составили 2,2–2,5 эВ, а эффективность деградации MO на них достигала 85%, 65% и 66% при УФ-облучении и 55%, 24% и 45% при облучении видимым светом соответственно.

1.4 Обоснование актуальности и задачи исследования

Проведенный анализ литературы показывает, что ПЭО является перспективным методом формирования функциональных покрытий с фотокаталитической активностью. Однако для оптимизации свойств таких покрытий требуются дальнейшие исследования, направленные на изучение влияния состава электролита на их морфологию, фазовый состав и каталитическую эффективность. Материалы на основе диоксида титана широко исследуются в качестве фотокатализаторов в области защиты окружающей среды и энергетики. Однако TiO_2 имеет ряд недостатков, в том числе широкую запрещенную зону и низкий квантовый выход. Одним из эффективных способов улучшения фотокаталитических свойств диоксида титана является его интеграция с другими полупроводниками, например, вольфраматами переходных металлов. Последние,

как правило, получают и исследуются в виде порошковых материалов. Фотокаталитические покрытия, полученные на металлической подложке, обладают лучшими механическими свойствами и их легче использовать непрерывно в фотокатализе, поскольку для их удаления из очищаемого раствора не требуется фильтрация, как в случае нанопорошков. Все вышперечисленное свидетельствует об актуальности изучения пленочных композитов на основе оксидов титана и вольфрамов железа и кобальта.

В связи с этим необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить особенности формирования ПЭО-покрытий на титане в щелочных гомогенных вольфраматных электролитах, содержащих этилендиаминоацетатные комплексы Co(II) и/или Fe(II/III) при различных мольных отношениях W:Co , W:Fe и 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.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Подготовка образцов, электролиты

Образцы для плазменно-электролитического оксидирования изготавливали из листового титана марки ВТ1-0 (мас. %: Al 0,7, Fe 0,25, Si 0,10, C 0,07, N 0,04, O 0,2, N 0,01; прочие примеси – 0.30 и Ti - остальное) в виде пластинок размером $20 \times 20 \times 0,5$ мм³. Перед оксидированием образцы подвергали механической обработке с целью убрать неровности и острые углы. Затем титановые пластины химически полировали в смеси концентрированных кислот HF:HNO₃=1:3 при температуре 60–80 °С в течение 2–3с, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. ПЭО-покрытия формировали на титане в течение 10 мин при плотности анодного тока 0,1 или 0,2 А/см². В качестве электрохимической ячейки использовали полипропиленовый стакан емкостью 1000 мл с электролитом, в который погружали катод и анод. Источник тока - тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н (Россия). Номинальный выходной ток до 100 А, номинальное выходное напряжение – до 460 В, частота 50 Гц. Катод – трубчатый змеевик из нержавеющей стали марки Х18Н9Т, который за счет охлаждения водопроводной водой одновременно служил холодильником. Анод – обрабатываемый титановый образец. Электролит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Температура электролита в ходе ПЭО не превышала 35 °С. После ПЭО-обработки образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70 °С.

Для приготовления электролитов использовали коммерчески доступные реактивы: тетраборат натрия Na₂B₄O₇·10H₂O (хч), вольфрамат натрия Na₂WO₄·2H₂O (чда), этилендиаминтетраацетат натрия C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O (чда), ацетат кобальта Co(CH₃COO)₂·4H₂O (ч), сульфат аммония-железа (II) или соль Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (хч), ацетат железа (II) Fe(CH₃COO)₂·4H₂O (ч), и оксалат железа (II) FeC₂O₄·2H₂O (ч).

Формирование Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий

Co-, W-содержащие покрытия формировали в гальваностатическом режиме при плотности анодного тока 0,2 А/см² в электролитах, содержащих 0,1 моль/л

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,05 моль/л Na_2 -ЭДТА, 0,05 моль/л $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 0,05, 0,1 или 0,15 моль/л Na_2WO_4 . Электролиты с мольным отношением $\text{Co}:\text{W}$, равным 1:1, 1:2 и 1:3, были обозначены как $\text{В}/\text{Co}\gamma^{2-}/\text{W}(1:1)$, $\text{В}/\text{Co}\gamma^{2-}/\text{W}(1:2)$ и $\text{В}/\text{Co}\gamma^{2-}/\text{W}(1:3)$; а образцы, полученные в этих электролитах – $\text{Ti}/\text{Co}:\text{W}(1:1)$, $\text{Ti}/\text{Co}:\text{W}(1:2)$ и $\text{Ti}/\text{Co}:\text{W}(1:3)$. Для сравнения, в электролите $\text{W}\gamma^4$, без ацетата кобальта (0,1 моль/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,05 моль/л Na_2 -ЭДТА + 0,15 моль/л Na_2WO_4), были сформированы образцы (Ti/W).

Формирование Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Fe-,W-содержащие покрытия формировали в гальваностатическом режиме при плотности анодного тока 0,2 А/см² в различных электролитах.

Электролиты I группы включали в состав 0,1 моль/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,05 моль/л Na_2 -ЭДТА, 0,05 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и 0,0, 0,05, 0,1 или 0,15 моль/л Na_2WO_4 . Электролиты с мольным отношением $\text{Fe}:\text{W}$, равным 1:1, 1:2 и 1:3, были обозначены как $\text{В}/\text{Fe}/1\text{W}$, $\text{В}/\text{Fe}/2\text{W}$, и $\text{В}/\text{Fe}/3\text{W}$; а образцы, полученные в этих электролитах – $\text{Ti}/\text{Fe}:\text{W}=1:1$, $\text{Ti}/\text{Fe}:\text{W}=1:2$ $\text{Ti}/\text{Fe}:\text{W}=1:3$. Для сравнительного исследования были сформированы Ti/Fe образцы в электролите, не содержащем вольфрамат натрия.

Электролиты II группы включали в состав 0,15 моль/л Na_2WO_4 + 0,05 моль/л Na_2 -ЭДТА + 0,05 моль/л соли Fe(II) ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или FeC_2O_4). В зависимости от природы соли железа(II), электролиты обозначили: $\text{W}/\text{Fe}\gamma^{2-}(\text{MS})$, $\text{W}/\text{Fe}\gamma^{2-}(\text{Ac})$ и $\text{W}/\text{Fe}\gamma^{2-}(\text{Ox})$, а полученные образцы – $\text{Ti}/\text{W}/\text{Fe}(\text{MS})$, $\text{Ti}/\text{W}/\text{Fe}(\text{Ac})$ и $\text{Ti}/\text{W}/\text{Fe}(\text{Ox})$. Часть образцов была отожжена в муфельной печи SNOL 7.2/1100 (Литва) на воздухе при 800 °С в течение 2 ч. Образцы с ПЭО-покрытиями помещали в холодную муфельную печь, которую нагревали со скоростью 10 °С/мин до 800 °С, выдерживали при этой температуре в течение 2 ч, а затем выключали. Образцы извлекали после естественного остывания печи. Отожженные образцы обозначали как $\text{Ti}/\text{W}/\text{Fe}(\text{MS})^*$, $\text{Ti}/\text{W}/\text{Fe}(\text{Ac})^*$ и $\text{Ti}/\text{W}/\text{Fe}(\text{Ox})^*$.

Формирование Fe-,Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Смешанные Fe-,Co-,W-содержащие покрытия были сформированы при плотности тока 0,1 А/см² в электролитах, содержащих 0,15 моль/л Na_2WO_4 + 0,05

моль/л ЭДТА, а также FeC_2O_4 и/или $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в различных мольных отношениях, при общей суммарной концентрации 0,05 моль/л. В зависимости от соотношения Fe:Co (Fe:Co=1:0, 3:1, 1:1, 1:3 и 0:1), электролиты были обозначены как W/Fe γ^{2-} , W/(3Fe:1Co) γ^{2-} , W/(1Fe:1Co) γ^{2-} , W/(1Fe:3Co) γ^{2-} и W/Co γ^{2-}), а образцы с ПЭО-покрытиями, полученными в этих электролитах, как 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.

2.2. Измерение электропроводности и pH электролитов

Данные об электропроводности электролитов были получены с помощью кондуктометра Seven Compact (Mettler Toledo, Швейцария). Значения pH измеряли с помощью pH-метра (Mettler Toledo, Швейцария).

2.3 Характеристика ПЭО-покрытий

Измерение толщины покрытий

Для измерения толщины покрытий использовали вихретоковый толщиномер ВТ-201 (Россия). Проводили по 10–12 измерений с каждой стороны образца с ПЭО-покрытием, после чего полученные данные статистически обрабатывали.

Рентгенофазовый анализ

Кристаллическую структуру покрытий исследовали методом рентгеновской дифракции (РФА). С этой целью использовали рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker, Германия) в Cu K_α -излучении и дифрактометр STADI P (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) с медным анодом, никелевым K_β -фильтром ($\lambda(\text{Cu}K_\alpha) = 1,541874 \text{ \AA}$), детектором MYTHEN2 1D (DECTRIS) в геометрии Брега-Брентано в диапазоне 2θ от 5 до 80° с шагом 0.5°. Идентификация фаз выполнена на основе базы данных PDF-2.

Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию поверхности и элементный состав образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl ZEISS ULTRA 55+ (Германия), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским

спектроскопическим детектором Oxford X-MAX (Великобритания). Все данные были получены при напряжении 20 кВ с предварительной калибровкой интенсивности с использованием кобальтового стандарта. Глубина проникновения сканирующего луча составляла ~ 4 мкм.

Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские спектры ПЭО-покрытий регистрировали с помощью спектрометра Wissel (Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Ортенберг, Германия) в режиме пропускания с использованием 1024-канального анализатора, после чего данные были пересчитаны до 512 каналов. Предварительно исходные и отоженные ПЭО-покрытия были аккуратно удалены с поверхности титановых подложек. Источником γ -излучения служил ^{57}Co в родиевой матрице с активностью 35 мКи. Для получения значений изомерного сдвига (δ), квадрупольного расщепления (Δ), ширины линии (Γ) и относительной площади субспектра Мёссбауэровские спектры обрабатывали с помощью программы WinNormos.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для определения химического состава оксидных покрытий рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре Specs (Германия) с электростатическим анализатором RHOIBOS 150 с использованием немонахроматического $\text{Mg } K_{\alpha}$ излучения. Рабочий вакуум составлял 5×10^{-7} Па. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания анализатора 50 эВ, выбирая шаг сканирования 1 эВ и 0,1 эВ соответственно. Для удаления углеродных загрязнений поверхность травили ионами Ar^+ с энергией 5000 эВ в течение 5 мин и скоростью $\sim 0,1 \text{ \AA}/\text{с}$. Калибровку спектров проводили по линии C1s с энергией связи 285,0 эВ.

Оценка интегральной кислотности поверхности ПЭО-покрытий

Оценку интегральной кислотности поверхности ПЭО-покрытий проводили с использованием рН-метра SevenCompact (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Швейцария) [153]. Комбинированный стеклянный электрод InLab Expert Pro-ISM погружали в потенциометрическую ячейку с 40 мл дистиллированной воды. После стабилизации значения рН этого электрода в ту же ячейку помещали образец с ПЭО-покрытием и регистрировали зависимость рН от времени в течение 15 мин.

Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения регистрировали в диапазоне длин волн 200–800 нм с помощью спектрофотометра СФ-56 (Ломо, Россия), оснащенного приставкой диффузного отражения со спектральным разрешением 1 нм. В качестве источников излучения использовали галогенную и дейтериевую лампы.

Спектр поглощения рассчитывали из спектров отражения с использованием функции Кубелки-Мунка: $F(R) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$, где α – коэффициент поглощения, S – коэффициент рассеяния, R – коэффициент диффузного отражения. Величина α эквивалента $F(R)$ [154].

Значение ширины запрещенной зоны E_g определяли по положению края фундаментального поглощения согласно уравнению Тауца:

$$h\nu F(R)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (16)$$

где h – постоянная Планка, ν – частота колебаний электромагнитных волн, A – константа, а n – коэффициент Тауца, который зависит от природы электронного перехода. Для прямого разрешенного перехода ($n = 1/2$) экстраполяция линейной области полученного графика $h\nu F(R)^2 = f(h\nu)$ на ось абсцисс дает значение оптического E_g .

Спектроскопия электрохимического импеданса

Электрохимические свойства образцов с ПЭО-покрытиями исследовали с помощью электрохимической системы Modulab XM MTS (Solartron Analytical, Ок-Ридж, Теннесси, США) с компьютерным интерфейсом. Измерения проводили в

трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в естественно аэрированном 0,1 М растворе Na_2SO_4 . Платинированная ниобиевая сетка служила в качестве противоиэлектрода, а насыщенный хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl с потенциалом +0,201 В относительно нормального водородного электрода (НВЭ) использовали в качестве электрода сравнения. Площадь открытой (неизолированной) поверхности покрытия составляла 1 см^2 . Для измерений электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) использовали синусоидальный сигнал с амплитудой 10 мВ (среднеквадратичное значение). Спектры импеданса были записаны в диапазоне частот от 0,10 МГц до 0,01 Гц при логарифмической развертке 7 точек на декаду. Эксперименты контролировали и анализировали с помощью программного обеспечения ModuLAB XM ECS (Принстонский центр прикладных исследований, США), ZView и CorrView (Ассоциация Скрибнер, США). Значения мнимой части Z'' импеданса для расчета емкости пространственного заряда C_{SC} были получены из спектров импеданса на частотах 1, 10 и 25 кГц в диапазоне потенциалов от +1,5 до -1,5 В с шагом 50 мВ.

2.4 Исследования фотокаталитических свойств ПЭО-покрытий

Фотокаталитическую активность ПЭО-покрытий исследовали в модельной реакции деградации МО (рН 6,8, 10 мг/л, 10 ммоль/л H_2O_2) при УФ- и видимом облучении. Объем раствора составлял 25 мл, а площадь поверхности образца, экспонированная видимым или УФ-светом, составляла 4 см^2 . Для проведения фотокаталитических испытаний при УФ-облучении образец с ПЭО-покрытием помещали в кварцевый стакан с раствором МО, располагая его вертикально на расстоянии 1 см от стенки стакана. Для проведения испытаний при видимом свете образец помещали горизонтально на перфорированный пластиковый держатель с магнитной мешалкой под ним. При этом поверхность образца находилась на 1 см ниже уровня раствора МО. В качестве источников УФ и видимого света использовали облучатель SB-100P (100 Вт, максимум излучения на длине волны 365 нм) и ксеноновую лампу мощностью 35 Вт (35 Вт, спектральный диапазон длин

волн 510–680 нм). Расстояние между источником света и поверхностью образца в обоих случаях составляло 5 см.

Для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия растворы МО в присутствии ПЭО-покрытий первоначально выдерживали в темноте в течение 30 мин, непрерывно перемешивая, после чего определяли начальную оптическую плотность раствора МО (A_0). Затем к растворам МО с образцами добавляли H_2O_2 (10 ммоль/л), после чего ПЭО покрытия облучали видимым или УФ-светом в течение 180 мин. После реакции снова определяли оптическую плотность раствора МО (A). A_0 и A измеряли с помощью спектрофотометра UNICO-1200/1201 (United Products & Instruments, США) при максимуме поглощения МО с длиной волны 464 нм. Учитывая линейную зависимость между концентрацией и оптической плотностью (закон Бугера-Ламберта-Бера), рассчитывали степень деградации МО (χ):

$$\chi = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (17)$$

2.5 Фотокаталитические исследования в присутствии поглотителей активных частиц

Для определения роли отдельных активных частиц в фотодеградации МО фотокаталитические испытания проводили в присутствии селективных поглотителей активных частиц, которые связывают эти частицы и не допускают их участия в процессах. С этой целью в раствор МО добавляли селективные поглотители радикалов: трет-бутиловый спирт (1 ммоль/л) в качестве поглотителя гидроксильных радикалов $HO\cdot$; бензохинон (BQ, 1 ммоль/л) в качестве поглотителя анион-радикалов $\cdot O_2^-$ и оксалат аммония (АО, 1 ммоль/л) в качестве поглотителя фотогенерированных дырок h^+ [155].

2.6 Исследование продуктов деградации метилового оранжевого

Продукты деградации МО были исследованы методами УФ-видимой спектрофотометрии (УФ/ВИД), Фурье-ИК-спектроскопии (Фурье-ИК) и газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС), а также путем измерения химического потребления кислорода (ХПК).

Спектрофотометрический анализ растворов МО

О деградации МО после фотокатализа судили по изменениям спектров поглощения раствора МО, которые регистрировали в диапазоне длин волн 200–800 нм с помощью спектрофотометра СФ-56 (Ломо, Россия).

Определение ХПК

Химическое потребление кислорода определяли дихроматным методом, основанным на обработке пробы раствора МО серной кислотой и дихроматом калия при температуре (150 ± 5) °С в присутствии сульфата серебра в качестве катализатора окисления и сульфата ртути(II) в качестве добавки для снижения влияния хлоридов. Значение ХПК определяли фотометрически на предварительно откалиброванном флуоресцентном анализаторе «Флюорат-02» (Люмэкс Инструменты, Россия). При калибровке анализатора и проведении всех измерений в диапазоне от 10 до 160 мг О/л в канале возбуждения использовали светофильтр на длине волны (440 ± 20) нм.

Фурье-ИК-спектроскопия

Для идентификации различных функциональных групп, как в исходном МО, так и в продуктах его деградации регистрировали ИК-спектры поглощения. Для этого было подготовлено по 100 мл раствора МО до и после фотокаталитических испытаний. Далее растворы высушивали при 80 °С, сухой остаток исследовали в диапазоне $\lambda = 400\text{--}4000$ см⁻¹ с помощью инфракрасного Фурье-спектрофотометра IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония).

Газовая хроматография – масс-спектрометрия

Для идентификации стабильных интермедиатов отбирали пробы растворов МО после фотокаталитических тестов. Из суммарного объема пробы (100 мл) органические компоненты экстрагировали трижды 10 мл CH₂Cl₂, высушивали над безводным Na₂SO₄, фильтровали и концентрировали в роторном испарителе до ~1 мл для анализа ГХ-МС. Анализ ГХ-МС проводили с использованием газового хроматографа GC 6890N с MSD 5975B (Agilent Technologies, США), оснащенного

капиллярной колонкой HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) и масс-селективным детектором MSD 5975B. Температура инжектора составляла 250 °С. В качестве газа-носителя использовали сверхчистый гелий с постоянной скоростью потока 1,0 мл/мин. 2 мкл пробы вводили без разделения потока. Температура печи была запрограммирована следующим образом: T=35 °С поддерживалась в течение 3 мин, затем увеличивалась со скоростью 15 °С/мин до 280 °С и удерживалась в течение 3 мин. Масс-спектрометр работал при температуре источника ионов 230 °С и энергии электронов 70 эВ. Продукты деградации были идентифицированы путем сравнения времени удерживания в хроматографической колонке и путем анализа их масс-спектров с помощью стандартной библиотеки National Institute of Structure and Technology (NIST).

ГЛАВА 3 Co-,W-СОДЕРЖАЩИЕ ПЭО-ПОКРЫТИЯ

3.1. Характеристика тетраборатно-вольфраматных электролитов с этилендиаминацетатными комплексами Co(II)

Для получения Co-,W-содержащих покрытий использовали электролиты, содержащие (моль/л): 0,1 Na₂B₄O₇ + 0,05 Na₂-ЭДТА + 0,05 Co(CH₃COO)₂ с различной концентрацией Na₂WO₄ (0,05, 0,1 или 0,15 моль/л) и разным молярным отношением Co:W (1:1, 1:2 и 1:3). Базовый электролит В/Wγ⁴⁻ представляет собой бесцветный истинный щелочной раствор (рН 8,9), в котором преобладают протонированные формы ЭДТА (Hγ³⁻) [156]. Все Co-,W-содержащие (В/Coγ²⁻:W) электролиты – это истинные растворы ярко-фиолетового цвета, рН которых составляет ~8,4 и практически не зависит от соотношения Co:W (таблица 1). При этих значениях рН в электролитах образуются устойчивые комплексы Coγ²⁻ (рK¹=14) [157]. Незначительное уменьшение рН по сравнению с базовым электролитом вероятно связано с образованием комплексов Coγ²⁻ и выделением протонов в результате протекания реакции комплексообразования: Co²⁺ + Hγ³⁻ ↔ Coγ²⁻ + 3H⁺[158].

Все электролиты характеризуются высокими значениями удельной электропроводности κ (таблица 1), наиболее высокой из которых обладает электролит В/Wγ⁴⁻. При замене Na₂H₂γ на Coγ²⁻ проводимость электролитов практически не меняется. С уменьшением концентрации Na₂WO₄ в электролите проводимость электролитов (В/Coγ²⁻:W(1:2) и В/Coγ²⁻:W(1:1)) уменьшается, что свидетельствует о преимущественном вкладе проводимость ионов Na⁺ и WO₄²⁻.

Таблица 1 – Обозначение электролитов в зависимости от концентрации Na₂WO₄, их характеристики, обозначения образцов и толщина (*h*) покрытий

C(Na ₂ WO ₄), М	Обозначение электролита	Характеристики электролита		Образец	<i>h</i> , мкм
		рН	κ , мСм/см		
0,15	В/Wγ ⁴⁻	8,88	30,1	Ti/W	11,1±0,4
0,15	В/Coγ ²⁻ :W(1:3)	8,36	28,8	Ti/Co:W(1:3)	14,1±0,7
0,1	В/Coγ ²⁻ :W(1:2)	8,37	24,5	Ti/Co:W(1:2)	14,7±1,2
0,05	В/Coγ ²⁻ :W(1:1)	8,40	18,5	Ti/Co:W(1:1)	8,1±0,9

3.2 Особенности формирования Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

На рисунке 9 представлены зависимости напряжения формирования от времени в исследуемых электролитах при ПЭО-обработке титана. Во всех случаях напряжение на электродах достигает значений 50–80 В за 10 мин. Из-за высокого газообразования в электролите $\text{V/W}\gamma^4$ и интенсивной окраски остальных электролитов о реализации явлений электрического разряда на поверхности анода в ходе ПЭО судили по характерному гулу и образованию плотных серых (Ti/W) или серо-синих (Ti/Co:W) оксидных покрытий.

Следует отметить, что во всех случаях наблюдался резкий рост напряжения в первые 30 с ПЭО-процесса (стадия анодирования), дальнейший вид кривой зависел от состава электролита. Если в электролите $\text{V/W}\gamma^4$ напряжение постепенно увеличивалось со временем, то в Co-,W-содержащих электролитах напряжение увеличивалось волнообразно. Последнее свидетельствует о более сложных электродных процессах, в том числе с участием комплексов $\text{Co}\gamma^{2-}$.

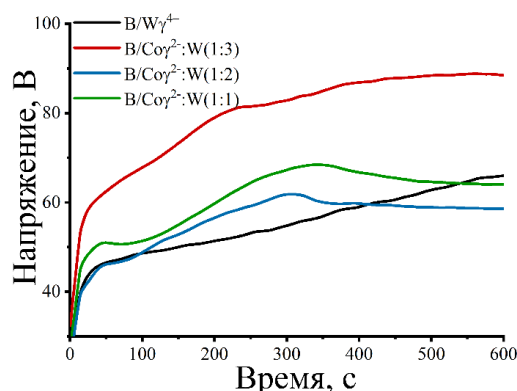
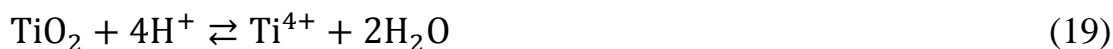


Рисунок 9 – Зависимость напряжения на электродах U от времени оксидирования титана (гальваностатический режим, $i=0,2 \text{ A/cm}^2$)

Низкие напряжения при ПЭО-формировании покрытий в используемых электролитах можно объяснить пассивирующим действием вольфрамат-ионов [159] и влиянием анионов органических кислот [160].

Рассмотрим процессы, которые будут происходить во время ПЭО-обработки титана в каждом из трех электролитов. В первую очередь, это реакции образования и растворения оксида титана (уравнения 18 и 19), которые начинаются во время

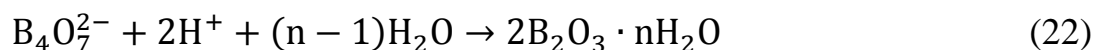
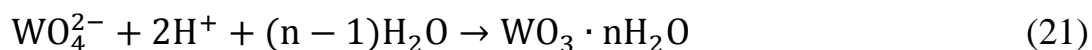
аноодирования – первой стадии ПЭО – и продолжаются на протяжении всего процесса:



Также общим для всех электролитов является разряд молекул воды (уравнение 20), который приводит к подкислению анодного пространства:



Под действием электрического поля вольфрамат- и борат-ионы мигрируют к поверхности титанового анода, адсорбируясь на ней. Вследствие подкисления прианодного пространства (20) может происходить поликонденсация анионов электролита с образованием гелевых слоев гидратированных оксидов, что было отмечено для вольфрамат-, молибдат-, антимолат- и силикат- ионов в работе [161]:



Эти слои способствуют повышению эффективности образования анодной пленки (TiO_2) и увеличению ее толщины. Увеличение толщины TiO_2 пленки при постоянном токе приводит к увеличению напряжения между подложкой и электролитом, вызывая электрический пробой слабых участков покрытия. В этих условиях происходит разряд анионов электролита, адсорбированных на поверхности титанового анода [162]:

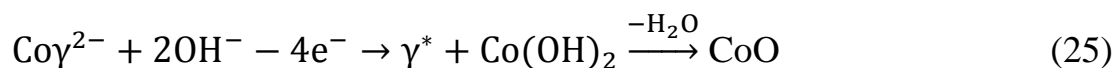


Под действием электрических разрядов образуются покрытия на основе оксидов TiO_2 - B_2O_3 - WO_3 . Согласно работе [132], выброс материала покрытия из канала разряда в электролит приводит к частичному растворению B_2O_3 . В результате в вольфраматно-боратном электролите формируются покрытия, состоящие в основном из TiO_2 и WO_3 .

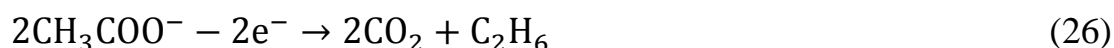
Следует отметить, что увеличение концентрации вольфрамата натрия может способствовать снижению напряжения формирования. Так, снижение напряжения на стадии микродугового разряда с ростом концентрации Na_2WO_4 от 2 до 6 г/л

наблюдалось при ПЭО-обработке алюминия и было связано с увеличением количества адсорбированных вольфрамат-ионов на его поверхности, что препятствовало повышению напряжения [163]. В нашем случае ПЭО процесс протекает в электролитах с более высокой концентрацией вольфрамата натрия, поэтому предположение [163] о влиянии адсорбированного слоя вольфрамат-ионов на формирование покрытий представляется вполне убедительным. В результате ПЭО процесса на всех образцах были сформированы сплошные плотные покрытия толщиной 8–15 мкм (таблица 1). Наименьшая толщина покрытия Ti/Co:W(1:1) может обусловлена тем, что при более низкой концентрации Na_2WO_4 (0,05 моль/л) образуются более тонкие гелевые слои гидратированного WO_3 (23).

В Co-,W-содержащих электролитах, на поверхности анода дополнительно адсорбируются анионы $\text{Co}\gamma^{2-}$ и ацетат-ионы. Считается, что молекулы органических кислот, адсорбированные через функциональные группы на поверхности электрода, защищают оксидную пленку от сильных разрядов [160]. При этом анионные комплексы могут деструктивно окисляться с образованием нерастворимых гидроксидов и оксидов металлов в соответствии с [164]:



где γ^* – продукты окислительного распада ЭДТА, включая CO_2 . Окислительное разложение ацетат-ионов может протекать по реакции Кольбе:



Повышенное газообразование на аноде за счет протекания реакций (25, 26) может изменять энергию разрядов, снижая напряжение пробоя и конечное напряжение формирования.

С другой стороны, адсорбированные комплексы $\text{Co}\gamma_{\text{адс}}^{2-}$ могут диссоциировать с выделением свободного аниона ЭДТА (γ^{4-}) (27):



который распадается при повышенных температурах [165,166].

Между адсорбированными на поверхности анода катионами кобальта и вольфрамат-анионами может протекать реакция с образованием нерастворимых вольфраматов:



Таким образом, можно предположить, что ПЭО-обработка титана в вольфраматно-боратном электролите с кобальтом (II), хелатированным ЭДТА, приводит к образованию покрытий на основе диоксида титана, оксида вольфрама и оксида кобальта или продуктов их взаимодействия.

3.3 Состав и морфология Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Рентгенограммы образцов с ПЭО-покрытиями представлены на рисунке 10. На рентгенограмме образца Ti/W видны интенсивные пики триклинного WO_3 (PDF-2 01-083-0947) и слабые пики TiO_2 в модификации анатаз (PDF-2 01-089-4203). На рентгенограммах Co-,W-содержащих образцов наблюдаются пики, отнесенные к CoWO_4 (PDF-2 01-072-0479) в моноклинной структуре и WO_3 в орторомбической структуре (PDF-2 00-020-1324). Пики титана, обусловленные подложкой, наблюдаются на всех рентгенограммах, тогда как дифракционные пики, соответствующие TiO_2 в модификации анатаз, слабо выражены или не поддаются чёткой идентификации. Вероятно, содержание TiO_2 в образцах находится ниже предела обнаружения метода РФА. Введение кобальта в состав покрытий приводит не только к образованию CoWO_4 вследствие протекания реакций (28) или (29):



но и к кристаллизации более высокотемпературного WO_3 в орторомбической модификации [167]. Последнее может быть связано с влиянием кобальта на кристаллическую решетку триоксида вольфрама [168].

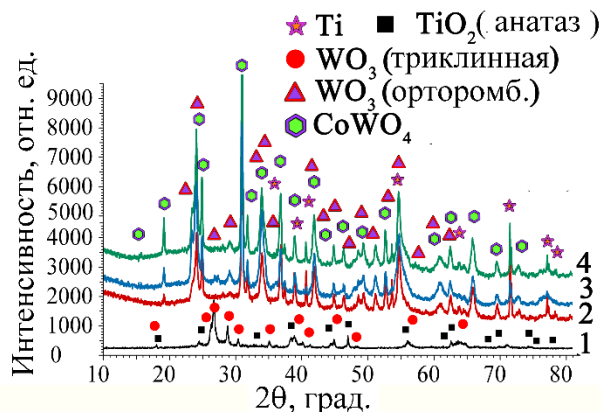


Рисунок 10 – Рентгенограммы Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий: 1 – Ti/W, 2 – Ti/Co:W(1:3), 3 – Ti/Co:W(1:2), 4 – Ti/Co:W(1:1)

Результаты количественного анализа кристаллических фаз в процентном соотношении, представлены на рисунке 11. Процентное содержание CoWO_4 и Ti увеличивается, а процентное содержание WO_3 уменьшается в ряду: $\text{Ti/Co:W}(1:3) > \text{Ti/Co:W}(1:2) > \text{Ti/Co:W}(1:1)$. Таким образом, уменьшение концентрации вольфрамат-ионов в электролите приводит к уменьшению доли WO_3 в покрытиях.

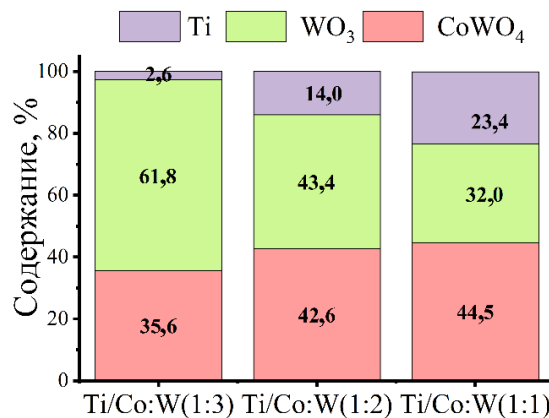


Рисунок 11 – Процентное соотношение кристаллических фаз в Co-,W-содержащих ПЭО-покрытиях

В таблице 2 приведены межплоскостные расстояния (d), размеры кристаллитов (размеры областей когерентного рассеяния, D), определенные по уравнению Шеррера и графикам Гальдера-Вагнера.

Согласно методу Шеррера, размеры кристаллитов, определенные по трем наиболее интенсивным пикам, составляют 38–50 нм для CoWO_4 и 12–30 нм для WO_3 . На основании данных, рассчитанных по методу Гальдера-Вагнера, средний размер кристаллитов составляет ~55 нм и ~22 нм для CoWO_4 и WO_3

соответственно. В целом результаты, рассчитанные с использованием двух методов, соответствуют друг другу.

Таблица 2 – Размеры кристаллитов D (размеры областей когерентного рассеяния), рассчитанные методами Шеррера и Гальдера-Вагнера

Образец	Метод Шеррера						Метод Гальдера-Вагнера	
	CoWO ₄			WO ₃			CoWO ₄	WO ₃
	2θ , град	d , нм	D , нм	2θ , град	d , нм	D , нм	D , нм	D , нм
Ti/Co:W(1:3)	24,682	0,3604	50	23,177	0,3835	31	59,5	20,0
	30,642	0,2915	38	28,760	0,3102	15		
	31,451	0,2842	52	33,562	0,2668	13		
Ti/Co:W(1:2)	24,649	0,3609	49	23,224	0,3827	29	52,4	21,8
	30,629	0,2916	41	28,800	0,3097	18		
	31,447	0,2842	50	33,550	0,2669	12		
Ti/Co:W(1:1)	24,665	0,3607	48	23,303	0,3814	24	54,9	23,0
	30,657	0,2914	39	28,750	0,3102	21		
	31,480	0,2840	46	33,580	0,2667	15		

Результаты ЭДА показали, что сформированные покрытия состоят из компонентов электролита (C, O, W, Co) и подложки (Ti) (таблица 3). Концентрация Ti в покрытиях составляет ~1 ат. %, что согласуется с данными РФА, который не выявил присутствия в покрытиях кристаллического TiO₂. С уменьшением концентрации Na₂WO₄ в электролите концентрация кобальта в покрытиях несколько увеличивается, тогда как концентрация вольфрама остается практически неизменной (~13 ат. %). То есть концентрация вольфрама в покрытиях практически не зависит от мольного соотношения Co:W в электролитах [169]. Таким образом, данные ЭДА хорошо согласуются с данными РФА.

Таблица 3 – Элементный состав ПЭО-покрытий по данным ЭДА

Образец	Элементный состав, ат. %				
	C	O	Ti	Co	W
Ti/W	13,1	72,6	1,2	-	13,1
Ti/Co:W(1:3)	11,4	67,3	1,2	6,6	13,2
Ti/Co:W(1:2)	13,1	65,3	0,9	7,9	12,7
Ti/Co:W(1:1)	11,7	66,0	1,2	8,6	12,5

СЭМ-изображения поверхности сформированных композитов Ti/Co:W представлены на рисунке 12. Поверхности образцов Ti/W и Ti/Co:W(1:3),

полученных при высоких концентрациях Na_2WO_4 в электролите, в целом схожи (рисунки 12а и 12б). При большом увеличении на них видны множественные пластинчатые структуры, которые согласно [170,171] представляют собой WO_3 .

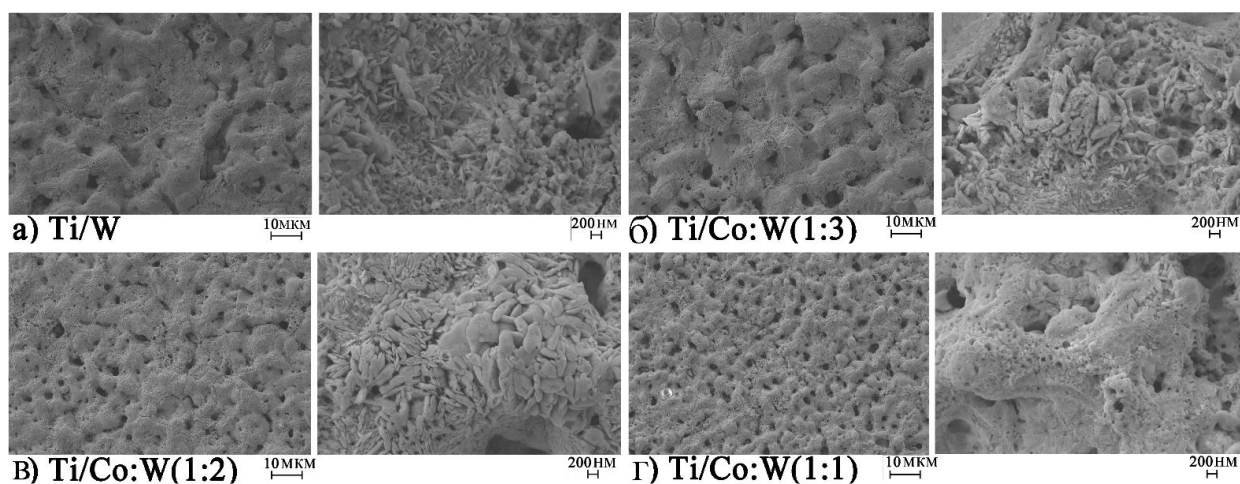


Рисунок 12 – СЭМ-изображения поверхности Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий

Аналогичные пластинчатые структуры присутствуют, как бы в оплавленном виде, на поверхности образца $\text{Ti/Co:W}(1:2)$ (рисунок 12в), сформированного при более низкой концентрации Na_2WO_4 , и не обнаружены на поверхности образца $\text{Ti/Co:W}(1:1)$ (рисунок 12г). Таким образом, образование пластинчатых структур WO_3 в составе ПЭО-покрытий происходит при высоких концентрациях Na_2WO_4 в электролитах.

На рисунке 13 представлены СЭМ-изображения поверхности исследуемых образцов, полученные под углом 45° . Их анализ показывает, что сформированные покрытия имеют двухслойную структуру с внутренним слоем, пронизанным мелкими порами, и внешним слоем с более крупными порами (рисунок 13г). Сформированные покрытия неоднородны. Микротрещины на их поверхности могут быть вызваны механическими напряжениями, возникающими в покрытии из-за быстрого затвердевания расплавленного оксида при контакте с охлажденным электролитом [172]. Толщина внешнего слоя покрытия, определенная по СЭМ-изображениям на составляет 8,1 мкм для образца Ti/W и уменьшается от 7,8 до 5,6 мкм с уменьшением концентрации WO_4^{2-} -ионов в электролите для серии Ti/Co:W .

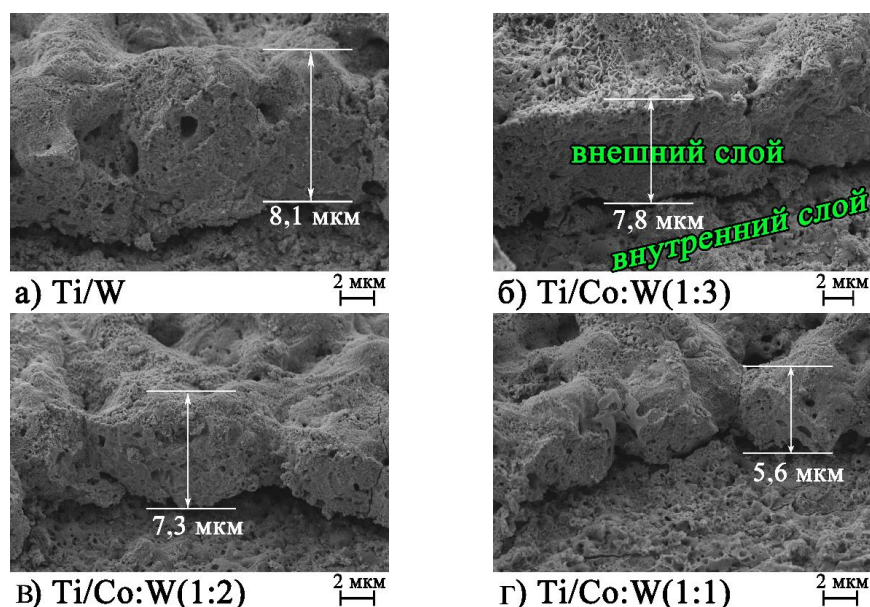


Рисунок 13 – СЭМ-изображения Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий (вид под углом 45° к поверхности)

Для получения данных о химическом составе сформированных покрытий был проведен анализ методом РФЭС. Поскольку поверхностные слои ПЭО-покрытий всегда загрязнены углеродом, для получения достоверной информации были изучены спектры образцов после травления ионами Ar^+ . Обзорные спектры показывают, что приповерхностные слои образца Ti/W содержат W, O, C, Ti и N. Приповерхностные слои образцов Ti/Co:W, дополнительно содержат кобальт (рисунок 14а, е). Энергии связи $E_{\text{св}}$ и концентрации элементов для всех образцов приведены в таблице 4. Спектры высокого разрешения Co 2p, W 4f, O 1s, C 1s, Ti 2p и N 1s для образцов Ti/W и Ti/Co:W(1:3) показаны на рисунке 14б-е.

После травления все образцы содержат большое количество углерода (7,5–19,3 ат. %). В приповерхностном слое образца Ti/W (рисунок 14б) присутствует алифатический (C–H, C–C) ($E_{\text{св}}=285,0$ эВ) и окисленный (C–O и O–C=O) ($E_{\text{св}}=287,5$ и $289,4$ эВ) углерод [173]. Спектр C1s образцов Ti/Co:W, содержит дополнительный пик, расположенный при $\sim 282\text{--}283$ эВ, что соответствует карбидному углероду (связь C–Co) [174]. О наличии карбидов металлов в ПЭО-покрытиях ранее сообщалось в работе [175]. Согласно таблице 4, то во всех образцах преобладает алифатический углерод. Источником углерода являются ионы ЭДТА и ацетат-ионы в электролитах. Титан присутствует только в приповерхностном слое образца Ti/W (таблица 4). Спектр Ti 2p образца Ti/W

содержит пики Ti 2p_{3/2} при 459,2 эВ и 457,3 эВ. Пик при 459,2 эВ может быть отнесен к TiO₂, а E_{св} = 457,3 эВ соответствует Ti³⁺ [176,177], при этом состояние Ti⁴⁺ преобладает. Это подтверждается наличием диоксида титана (анатаз) в образце Ti/W по данным РФА. Отсутствие пика Ti 2p в спектрах образцов Ti/Co:W (рисунок 14а) также согласуется с отсутствием пиков TiO₂ на их рентгенограммах (рисунок 10). В спектрах N 1s наблюдаются два пика при 400 и 397 эВ, которые можно отнести к группам NH_x, адсорбированным на поверхности образцов, или нитридам металлов соответственно (рисунок 14в). Источником азота в покрытиях являются аминогруппы ЭДТА.

Спектр W 4f был разложен на две компоненты с энергиями связи 35,3–36,1 эВ и 32,5–33,6 эВ (рисунок 14г). Первые значения представляют собой типичные положения сигнала для W 4f_{7/2}, соответствующего W⁺⁶. Значения с E_{св} = 32,5–33,2 эВ могут принадлежать W⁴⁺ [178,179]. Согласно данным таблицы 4, концентрация вольфрама выше в приповерхностных слоях образцов Ti/Co:W. Во всех случаях преобладает W⁶⁺ очевидно в виде WO₃ или вольфраматов.

В спектрах O 1s всех образцов наблюдаются характерные пики при 532,3–533,0 эВ, 530,9–531,2 эВ и 530,1–530,6 эВ. Первые можно отнести к связям C=O и адсорбированным формам кислорода (группам OH и молекулам H₂O), вторые – к кислородным вакансиям (O_{vac}) и поверхностным группам OH, а третьи – к связям металл–кислород (решеточный кислород из W–O, Co–O) [180,181]. Во всех случаях преобладает второй тип кислорода.

Известно, что при контакте с воздухом все оксидные поверхности покрываются тонким слоем H₂O, толщина которого зависит от влажности воздуха [182]. Гидроксильные группы образуются путем диссоциативной хемосорбции молекул воды. Обычно считается, что гидратация и гидрокселирование происходят на открытых участках ионов металла поверхностной решетки, поскольку последние являются кислотами Льюиса [183,184]. В случае WO₃ такими участками, на которых преимущественно происходит недиссоциативная адсорбция молекул воды, могут быть W⁶⁺ на поверхности решетки [185]. В то же время кислородные вакансии могут облегчать диссоциативную хемосорбцию молекул воды в

нестехиометрических оксидах переходных металлов [186].

В спектре Co 2p_{3/2} образца Ti/Co:W(1:3) (рисунок 14е) наблюдаются два интенсивных пика при 781,7 эВ и 778,4 эВ. Первый пик при 781,7 эВ вместе с сателлитом при 786,5 эВ соответствует Co²⁺ и может быть отнесен к CoWO₄. Второй пик при 778,4 эВ согласуется с энергией связи Co⁰ [187,188]. Его доля составляет 26 % от общей концентрации кобальта в образце Ti/Co:W(1:3) и не превышает 12 % в двух других образцах (таблица 4). Присутствие Co⁰ и W⁴⁺ может быть результатом действия электрических разрядов в восстановительной атмосфере (водород, выделяющийся при термическом разложении воды, углеводороды, образующиеся при разряде анионов органических кислот по уравнениям (26, 27)), обнажения или разрушения приповерхностных структур при бомбардировке ионами аргона.

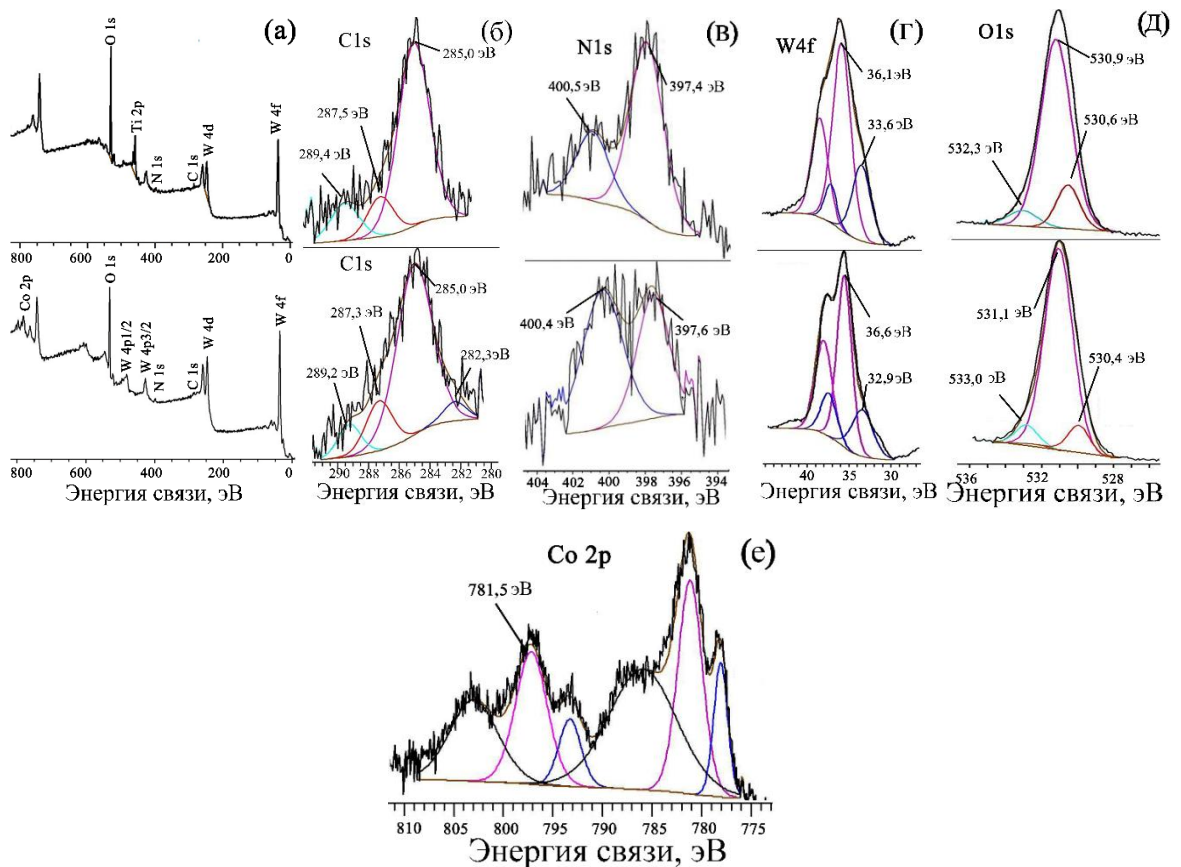


Рисунок 14 – Обзорные РФЭС спектры (а) РФЭС спектры высокого разрешения (б–е) для образцов Ti/W (вверху) и Ti/Co:W(1:3) (внизу) после травления Ar⁺

Сравнение данных таблиц 3 и 4 показывает, что по мере уменьшения

концентрации вольфрамат-ионов в электролите и увеличения отношения $\text{Co}\gamma^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$ (0,33, 0,5 и 1,0) происходит постепенное увеличение отношения $\text{Co}:\text{W}$ в покрытиях, которое по данным РФЭС составляет 0,30, 0,48 и 0,50, а по данным ЭДА – 0,50, 0,62 и 0,69. Следовательно, включение Co и W в покрытия не всегда происходит пропорционально их концентрации в электролите. Очевидно, что при меньших концентрациях вольфрамат-анионов в электролите они имеют преимущество в адсорбции на поверхности титана и включении в состав ПЭО-покрытий.

Таблица 4 – Энергии связи $E_{св}$ (эВ) и концентрации C (ат. %/доли %) элементов в приповерхностных слоях Co-W-содержащих ПЭО-покрытий по данным РФЭС

Образец ▶	Ti/W			Ti/ Co:W(1:3)			Ti/ Co:W(1:2)			Ti/ Co:W(1:1)			Химическое состояние, группа
	$E_{св}$, эВ	C , ат. %/доли %		$E_{св}$, эВ	C , ат. %/доли %		$E_{св}$, эВ	C , ат. %/доли %		$E_{св}$, эВ	C , ат. %/доли %		
C1s	289,4	0,6 (8)	7,5	289,2	0,7 (9)	8,0	289,3	1,6 (8)	19,3	289,1	1,1 (9)	12,6	C=O, O=C–O
	287,5	0,6 (8)		287,3	1,2 (15)		287,3	2,2 (11)		287,1	0,5 (4)		C-O
	285,0	6,3 (84)		285,0	5,7 (71)		285	14,9 (77)		284,9	10,0 (79)		C-C, C-H
				282,3	0,4 (5)		283,1	0,6 (3)		282,6	1,0 (8)		C-Co
O1s	533,0	4,0 (7)	59,8	532,3	1,5 (3)	52,0	532,8	2,9 (6)	50,6	532,7	2,9 (6)	48,2	O=C, O-H, H ₂ O
	531,2	47,4 (79)		530,9	46,9 (90)		531,1	41,0 (81)		531,1	39,2 (81)		O-H, O _{vac}
	530,4	8,4 (14)		530,6	3,6 (7)		530,1	6,7 (13)		530,1	6,1 (13)		O-W, O-Co
W4f _{7/2}	36,1	11,4(75)	15,2	35,6	24,4 (85)	28,7	35,5	14,7 (87)	16,9	35,3	15,5 (81)	19,2	W ⁶⁺
	33,6	3,8 (25)		32,9	4,3 (15)		33,0	2,2 (13)		32,5	3,7 (19)		W ⁴⁺
Co 2p				781,5	7,6 (88)	8,6	781,7	7,2 (88)	8,2	781,7	7,3 (74)	9,8	Co ²⁺
				778,4	1,0 (12)		778,4	1,0 (12)		778,4	2,5 (26)		Co ⁰
N1s	400,5	1,0 (29)	3,4	400,4	1,0 (37)	2,7	400,2	2,5 (50)	5,0	401,0	6,8 (67)	10,2	NHx
	397,4	2,4 (71)		397,6	1,7 (63)		397,5	2,5 (50)		397,3	3,4 (33)		N–Co (N–Ti)
Ti2p _{3/2}	459,2	11,1 (79)	14,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ti ⁴⁺ (TiO ₂)
	457,3	3,0 (21)		-	-		-	-		-	-		Ti ³⁺

3.4 Оптические свойства Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

На рисунке 15 показаны спектры поглощения сформированных ПЭО-покрытий в координатах Кубелки-Мунка. Широкий пик поглощения на спектре образца Ti/W при $\lambda = 300\text{--}450$ нм с максимумом при 365 нм может быть отнесен как к TiO_2 , так и к WO_3 . В спектрах образцов Ti/Co:W наблюдается несколько пиков поглощения в области более длинных волн. Красное смещение пика относительно образца Ti/W может быть связано с гетеропереходом между WO_3 и CoWO_4 . Спектры всех Co-,W-содержащих покрытий содержат широкую полосу в диапазоне 480–780 нм, что является обычным для соединений кобальта и может быть отнесено к d-d-переходу высокоспинового Co^{2+} в преобразованный октаэдр [104]. В этом диапазоне длин волн наблюдаются два четко выраженных пика при 520 и 580 нм. Полоса с максимумом при 520 нм может быть отнесена к переходу ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (P) для высокоспинового иона Co^{2+} в кристаллическом поле преобразованных октаэдров [189], тогда как пик при 580 нм определяется как переход ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ Co^{2+} в тетраэдрическую конфигурацию [190].

Ширина запрещенной зоны (E_g) была рассчитана методом Тауца в приближении прямого разрешенного перехода (рисунок 15б). Для образца Ti/W E_g составляет 3,0 эВ, а для образцов Ti/Co:W значения E_g находятся в диапазоне 2,51–2,64 эВ. Таким образом, запрещенная зона образцов Ti/Co:W сужается, что приводит к лучшей способности поглощать свет по сравнению с образцом Ti/W.

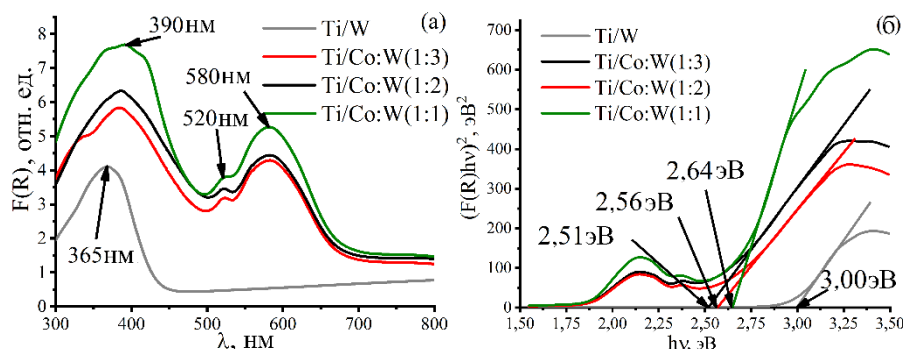


Рисунок 15 – Спектры поглощения в координатах Кубелки–Мунка и (б) графики Тауца для Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Учитывая сложный состав исследуемых покрытий, ширину запрещенной зоны следует рассматривать как среднее значение композитного покрытия. В то же

время для всех Co-,W-содержащих покрытий полученные результаты хорошо согласуются с результатами работ [179,191,192], в которых значения E_g для $CoWO_4$ составляют 2,5–2,7 эВ.

3.5 Электрохимические свойства Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Для изучения электрохимических свойств образцов была использована электрохимическая импедансная спектроскопия. Согласно рисунку 16, все исследуемые покрытия демонстрируют ярко выраженную потенциальную зависимость. Влияние потенциала проявляется в виде увеличения модуля импеданса с повышением положительного потенциала. Это однозначно свидетельствует о полупроводниковой природе поверхностных слоев [193].

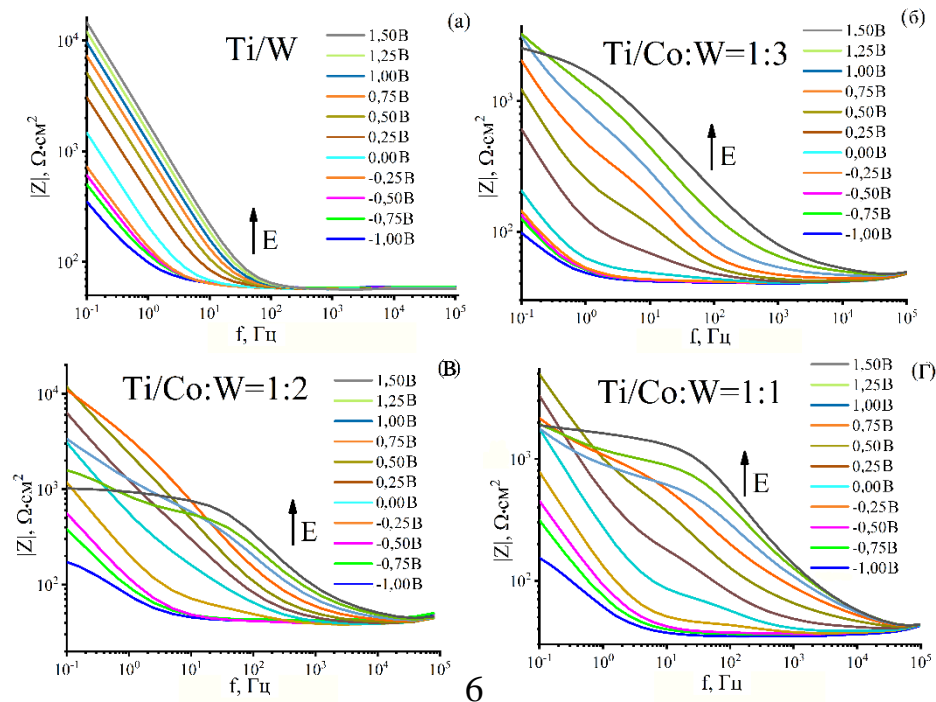


Рисунок 16 – Диаграммы Бode для Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий: изменение модуля импеданса $|Z|$ в зависимости от потенциала (от +1,5 до –1,0 В отн. Ag/AgCl)

Диаграммы Найквиста Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий показаны на рисунке 17. Только образец Ti/Co:W=1:1 демонстрирует наличие выраженной полуокружности, что свидетельствует о наличии процессов электронного обмена. Для остальных образцов выраженной дуги не наблюдается, а диаграммы Найквиста

представляют собой прямые линии, с углом наклона близким к 45° градусам, что свидетельствуют о преобладании для них диффузионных процессов.

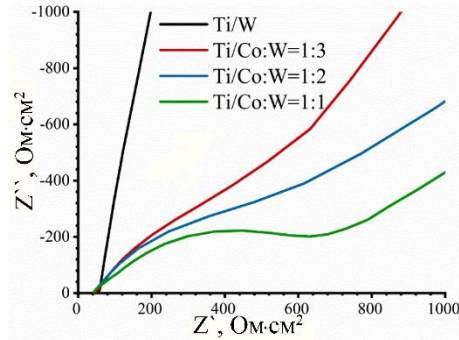


Рисунок 17 – Диаграммы Найквиста для Co-,W-содержащих ПЭО-композиатов в 0,1 М Na₂SO₄ при 1 В отн. Ag/AgCl

Для определения типа проводимости поверхностных слоев был применен анализ Мотта-Шоттки [194–196]. Потенциал плоских зон E_{FB} и концентрация доноров N_D (для полупроводников n -типа) могут быть определены путем построения графика C_{sc}^{-2} от E согласно (30):

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon_0 e N_D S^2} \right) \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (30)$$

где C_{sc} (полученное из $C = -1/(2\pi fZ'')$) – дифференциальная емкость области пространственного заряда полупроводника; f – частота; S – площадь; E – приложенный потенциал; E_{FB} – потенциал плоских зон; k – постоянная Больцмана; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость WO₃, равная 50 при 1000 Гц [170], e – заряд электрона; T – абсолютная температура. При $1/(C_{sc}^2) = 0$, потенциал плоских зон (E_{FB}) можно оценить путем экстраполяции линейных участков на ось абсцисс.

На рисунке 18а показаны графики Мотта-Шоттки, полученные на частоте 1 кГц. Согласно положительным наклонам линейных участков кривых, покрытия являются полупроводниками n -типа. Значения E_{FB} , определенные из графиков Мотта-Шоттки, равны 0,21, 0,73, 0,53 и 0,43 В для образцов Ti/W, Ti/Co:W(1:3), Ti/Co:W(1:2) и Ti/Co:W(1:1) соответственно. Наименьшее значение E_{FB} получено для образца Ti/W. Образцы Ti/Co:W характеризуются более высокими значениями E_{FB} . Это указывает на появление p -типа проводимости или снижение электронной плотности на поверхности оксидных покрытий. С ростом концентрации кобальта

(таблица 3) и процентного содержания CoWO_4 в образцах (рисунок 11) их потенциал плоских зон уменьшается.

Увеличение частоты измерительного тока используется для уменьшения вклада поверхностных состояний в измеряемую емкость [197]. При проведении измерений на частоте 10 кГц (рисунок 18б) в диапазоне потенциалов от $-0,5$ до $+1,0$ В для $\text{Ti/Co:W}(1:2)$ и $\text{Ti/Co:W}(1:1)$ появляется небольшой отрицательный наклон, который соответствует p -типу проводимости, на что также указывает анодный сдвиг E_{fb} для кобальтсодержащих покрытий. При измерении на частоте 25 кГц (рисунок 18в) 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 [198]. Отметим, что для образца Ti/W оказалось возможным получить график Мотта-Шоттки только на частоте 1 кГц (вставка на рисунке 18а).

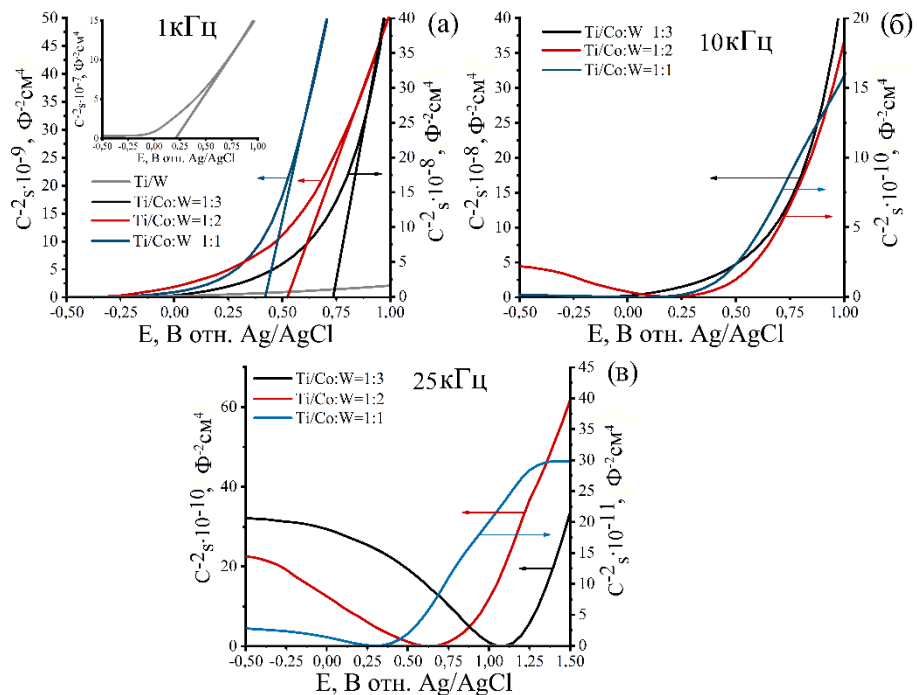


Рисунок 18 – Диаграммы Мотта-Шоттки на частотах 1, 10, 25 кГц для Co -, W -содержащих пленочных композитов в $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Таким образом, электрохимические измерения подтверждают полупроводниковую природу всех образцов, включая n -тип проводимости в образце Ti/W и наличие p - n -перехода в образцах Ti/Co:W , и позволяют оценить влияние состава композита на потенциал плоских зон.

3.6 Результаты фотокаталитических испытаний Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Результаты фотокаталитических исследований представлены на рисунке 19. Предварительные эксперименты показали, что степень деградации МО (10 мг/л, 10 ммоль/л H_2O_2 , рН 6,8) в отсутствие образцов (холостой эксперимент) не превышает 5 и 15 % при воздействии видимого и УФ света соответственно. В УФ-области наибольшая эффективность деградации $\chi(\text{МО}) = 82\%$ наблюдается в присутствии образца Ti/Co:W(1:3). В присутствии других Co-,W-содержащих образцов (Ti/Co:W(1:1) и Ti/Co:W(1:2)) степень деградации МО сопоставима или ниже, чем в присутствии образца Ti/W (45 %). В видимой области наибольшую активность проявляет образец Ti/Co:W(1:2) ($\chi(\text{МО}) = 37\%$), тогда как образец Ti/W неактивен ($\chi(\text{МО}) = 8\%$, что близко к результатам холостого опыта). Очевидно, что на активность образцов в первую очередь влияет их состав. В УФ-области наиболее активны образцы Ti/W и Ti/Co:W(1:3), в составе которых преобладает WO_3 . В видимой области ключевую роль, очевидно, играет CoWO_4 . Можно предположить, что в УФ- и видимой областях спектра реализуются разные механизмы деградации МО с участием исследуемых образцов.

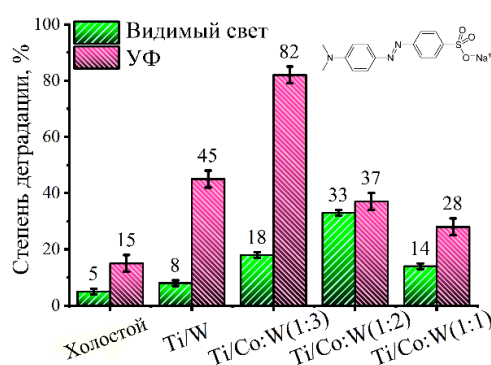


Рисунок 19 – Степень деградации МО в присутствии Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий при облучении видимым и УФ светом

3.7 Энергетическая диаграмма и механизм фотокаталитической активности Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Для объяснения механизма фотокаталитической активности образцов Ti/W и Ti/Co:W в УФ и видимой области спектра были построены энергетические диаграммы. Положение энергетических уровней рассчитывалось двумя способами:

(1) используя метод электроотрицательностей по Малликену для отдельных полупроводников, входящих в состав ПЭО-покрытий (таблица 5) и (2) на основе экспериментальных данных оптических и электрохимических измерений (таблица 6).

Таблица 5 – Электроотрицательность по Малликену χ_M , энергия запрещенной зоны E_g , потенциал валентной зоны E_{B3} и потенциал зоны проводимости $E_{3П}$ для отдельных компонентов композитов Ti/W и Ti/Co:W

Полупроводник	χ_M , эВ	E_g , эВ [Лит.]	$E_{3П}$, эВ	E_{B3} , эВ
TiO ₂	5,81	3,1 [199]	-0,24	2,86
WO ₃	6,59	3,0 [200]	0,59	3,59
CoWO ₄	6,12	2,4 [201]	0,57	2,97

Таблица 6 – Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны E_g , потенциала плоских зон E_{FB} , энергии зоны проводимости $E_{3П}$ и энергии валентной зоны E_{B3} образцов с ПЭО-покрытиями

Образец	E_g , эВ	E_{FB} отн. Ag/AgCl, эВ	$E_{3П}$ отн. НВЭ, эВ	E_{B3} отн. НВЭ, эВ
Ti/W	3,00	0,21	0,41	3,41
Ti/Co:W=1:3	2,51	0,73	0,93	3,44
Ti/Co:W=1:2	2,56	0,53	0,73	3,29
Ti/Co:W=1:1	2,64	0,43	0,63	3,27

В первом случае учитывали результаты РФА ПЭО-покрытий. В образце Ti/W основными кристаллическими фазами являются TiO₂ и WO₃. Во всех образцах Ti/Co:W количество TiO₂ невелико и им можно пренебречь, поэтому WO₃ и CoWO₄ являются основными кристаллическими фазами. Положения энергетических уровней TiO₂, WO₃ и CoWO₄, т.е. потенциал валентной зоны E_{B3} и потенциал зоны проводимости $E_{3П}$, были рассчитаны согласно уравнениям (31) и (32) [202]:

$$E_{3П} = \chi_M - E_c - \frac{1}{2} E_g \quad (31)$$

$$E_{B3} = E_{3П} + E_g \quad (32)$$

где χ_M , E_c , E_g – электроотрицательность по Малликену, энергия свободных электронов в водородной шкале ($E_c = 4,5$ эВ) и энергия запрещенной зоны (E_g) соответствующего полупроводника соответственно. Значения E_g для отдельных полупроводников были взяты из [199–201]. Полученные значения χ_M , E_g , E_{CB} и E_{VB} для TiO₂, WO₃ и CoWO₄ приведены в таблице 5.

Во втором случае $E_{ЗП}$ ПЭО-покрытий принимали равными потенциалам плоских зон относительно НВЭ [203–206]. Энергии запрещенной зоны E_g образцов были получены из их графиков Тауца (рисунок 15б). Значения $E_{ВЗ}$ рассчитывали по уравнению (32). Экспериментальные значения E_g , $E_{ФВ}$, $E_{ЗП}$ и $E_{ВЗ}$ для образцов показаны в таблице 6. Согласно данным таблиц 5 и 6, экспериментальные значения $E_{ЗП}$ и $E_{ВЗ}$ и E_g образцов, содержащих WO_3 и $CoWO_4$, близки к расчетным значениям.

На рисунке 20 схематически показаны энергетические уровни основных кристаллических фаз, присутствующих в Co -, W -содержащих образцах, а также возможные процессы переноса заряда под действием УФ- или видимого облучения. Образец Ti/W содержит TiO_2 и WO_3 , которые являются полупроводниками n -типа, и после их соединения на границе раздела образуется n - n -гетеропереход [207]. Под действием УФ-излучения оба полупроводника могут поглощать фотоны, что приводит к переходу электронов из ВЗ в ЗП. Более высокое энергетическое положение ЗП(TiO_2) приводит к переносу фотогенерированных электронов из нее в ЗП(WO_3), в то время как фотогенерированные дырки из ВЗ(WO_3) могут легко перемещаться в ВЗ(TiO_2) (рисунок 20а). Это объясняет эффективное разделение фотогенерированных зарядов, что определяет фотокаталитическую активность образца Ti/W в УФ-области.

Следует отметить, что ПЭО-покрытия, формируемые в вольфраматных электролитах, наряду с WO_3 , как правило содержат TiO_2 . Значение E_g WO_3 зависит от способа его получения, кристалличности, размера частиц, толщины пленки и может находиться в диапазоне от 2,43 до 3,25 [208–211]. Если $E_g(WO_3) \geq 3$ эВ, то WO_3 не способен поглощать видимый свет. Поскольку образец Ti/W неактивен при облучении видимым светом (рисунок 15а, рисунок 17), можно предположить наличие в его составе WO_3 с $E_g \geq 3$ эВ. Это предположение подтверждается результатами исследования оптических свойств образца Ti/W , согласно которым E_g для него составляет 3,0 эВ (рисунок 15б, таблица 6).

Основными фазами в образцах $Ti/Co:W$ являются $CoWO_4$ и WO_3 , которые являются полупроводниками p - и n -типа соответственно. Энергетические уровни $CoWO_4$ и WO_3 до соединения показаны на рисунке 20б. После их соединения

образуется p - n гетеропереход [212], энергетические уровни ЗП и ВЗ p - CoWO_4 повышаются, а уровни n - WO_3 уменьшаются до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие уровня Ферми [213] (рисунок 20в). В результате область вблизи соединения p - и n -полупроводников заряжается, создавая внутреннее электрическое поле. Поглощение фотонов под действием УФ-облучения приводит к переносу электронов из ВЗ в ЗП в обоих полупроводниках. Под воздействием внутреннего электрического поля фотогенерированные электроны и дырки будут мигрировать из ЗП(CoWO_4) в ЗП(WO_3) и из ВЗ(WO_3) в ВЗ(CoWO_4) соответственно, что приводит к пространственному разделению электронно-дырочных пар. Следует отметить, что этот процесс разделения электронно-дырочных пар также термодинамически осуществим, поскольку после образования p - n гетероперехода ЗП и ВЗ у полупроводника p -типа CoWO_4 расположены выше, чем у полупроводника n -типа (WO_3) [46]. В результате эффективность разделения электронно-дырочных пар в фотокатализаторах на основе гетероперехода p - n выше, чем в фотокатализаторах на основе гетероперехода типа II, благодаря синергии между внутренним электрическим полем и выравниванием зон [46]. При облучении образца $\text{Ti/W}:\text{Co}$ видимым светом только CoWO_4 производит пары e/h^+ из-за его узкой запрещенной зоны. Фотогенерированные электроны из ЗП (CoWO_4) быстро переносятся в ЗП (WO_3), в то время как дырки остаются в ВЗ(CoWO_4). Таким образом, фотоиндуцированные пары e/h^+ эффективно разделяются, что приводит к существенному улучшению фотокаталитической активности.

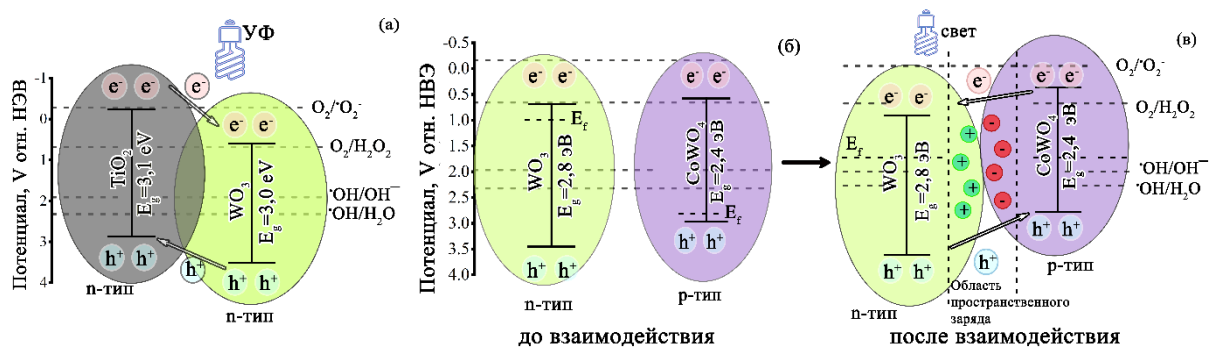


Рисунок 20 – Энергетические схемы полупроводников: (а) TiO_2 - WO_3 , (б) WO_3 - CoWO_4 до соединения и (в) WO_3 - CoWO_4 после соединения

Наиболее высокая фотокаталитическая активность образца Ti/Co:W(1:3) в УФ-области может быть обусловлена наиболее высоким процентным содержанием WO_3 , который может поглощать УФ свет. Кроме того, WO_3 является слабо поглощающим материалом, поэтому $CoWO_4$ способен принимать непоглощенный свет, проходящий через WO_3 [170]. В видимом спектре наибольшую активность показал образец Ti/Co:W(1:2) с соотношением фаз $WO_3:CoWO_4$ 1:1 (рисунок 19). Напротив, образец Ti/Co:W(1:1) с меньшей шириной запрещенной зоны E_g и большим процентным содержанием $CoWO_4$ продемонстрировал низкую активность. Похожий эффект, связанный с блокировкой поглощения фотонов WO_3 из-за высокой концентрации покрывающего его $CoWO_4$ и, как следствие, с ухудшением фотоэффективности гетероструктуры $WO_3@CoWO_4$ в целом, был отмечен в работе [214]. Таким образом, соотношение фаз имеет большое значение для создания гетероструктур, эффективных в различных областях спектра.

Поскольку ЗП композитных ПЭО-покрытий и их отдельных компонентов более положительны, чем окислительно-восстановительный потенциал системы $O_2/O_2^{\bullet-}$ ($-0,33$ В отн. НВЭ) (таблицы 5, 6, рисунок 20), O_2 не может трансформироваться в супероксидный анион-радикал $O_2^{\bullet-}$. Учитывая, что ВЗ композитных покрытий и образующих их полупроводников более положительны, чем окислительно-восстановительные потенциалы систем $\bullet OH/H_2O$ ($2,27$ В отн. НВЭ) и $\bullet OH/OH^-$ ($1,99$ В отн. НВЭ), гидроксил-радикал $\bullet OH$ может эффективно генерироваться посредством окисления молекул воды и гидроксильных ионов дырками (h^+). Однако, поскольку деградация МО происходит только в присутствии пероксида водорода, его роль является ключевой. Для большинства образцов ЗП выше, чем $E^\circ(H_2O_2/\bullet OH) = +0,87$ В относительно НВЭ. Следовательно, электроны из ЗП могут взаимодействовать с H_2O_2 , дополнительно генерируя $\bullet OH$. Кроме того, захватывая электроны, H_2O_2 может улучшить способность разделения электронов и дырок.

Для выявления активных радикалов, ответственных за деградацию МО, были проведены эксперименты с использованием селективных поглотителей h^+ , $HO\bullet$ и $O_2^{\bullet-}$, в качестве которых использовали оксалат аммония (ОА), трет-бутиловый

спирт (t-BuOH) и бензохинон (BQ) соответственно. Было обнаружено, что после добавления поглотителей фотокаталитическая эффективность процесса UV/Ti/Co:W(1:3)/H₂O₂ снижается (рисунок 21). После добавления t-BuOH и ОА деградация МО снизилась с 83 до 72 и 74 % соответственно. Это означает, что •ОН и h⁺ оказывают некоторое влияние на эффективность деградации МО. После добавления BQ эффективность фотокаталитической деградации упала до 16 %, что указывает на то, что за процесс деградации МО главным образом отвечает супероксидный анион-радикал O₂^{-•}.

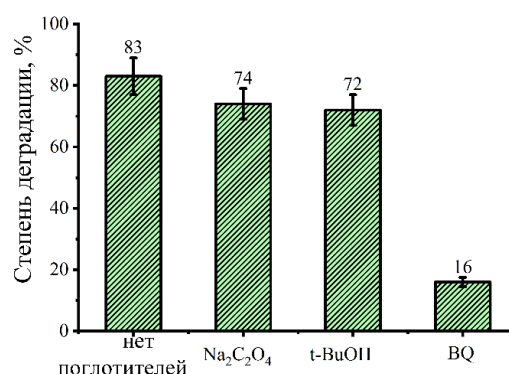


Рисунок 21 – Деградация МО для системы УФ/Ti/Co:W(1:3)/H₂O₂ с использованием селективных поглотителей

В то же время согласно энергетической схеме композитного покрытия (рисунок 20) супероксидные анион-радикалы не могут образовываться при взаимодействии молекул кислорода с фотогенерированными электронами. По-видимому, реализуется другой путь их образования. Так, взаимодействие гидроксильных радикалов с пероксидом водорода по реакции (33) может приводить к образованию гидропероксидных радикалов HO₂[•], которые в нейтральных и щелочных водных средах распадаются на протоны и O₂^{-•} по уравнению (34) [215,216].



3.8 Кислотно-основные свойства поверхности Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий и оценка их эффективности как фотокатализаторов деградации метилового оранжевого в нейтральной среде

Фотокаталитические свойства образцов в водных растворах зависят от кислотно-основных свойств их поверхности, которые определяют ее взаимодействие с красителем [153]. Поверхность оксидного покрытия представляет собой совокупность льюисовских и бренстедовских центров как кислотного, так и основного типа. Для оценки интегральной кислотности поверхности сформированных ПЭО-покрытий были проанализированы зависимости значений рН воды от времени в присутствии образцов (рисунок 22).

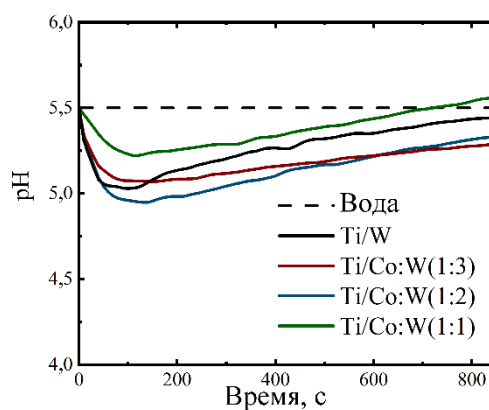


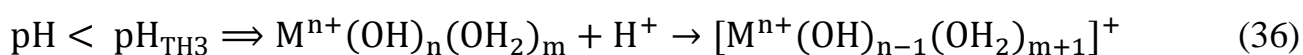
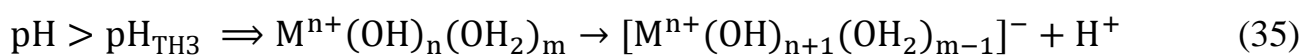
Рисунок 22 – Кинетические кривые изменения рН воды в присутствии образцов

Определяющим фактором изменения рН воды в начальный момент времени является процесс взаимодействия молекул воды с поверхностью образца и ее диссоциация по основному или кислотному типу в зависимости от того, какой тип апротонных центров преобладает на поверхности. Анализ рисунка 22 показывает, что все кривые проходят через минимум, после чего наблюдается рост и стабилизация значения рН воды. Резкое снижение рН в первые секунды после погружения образца в воду свидетельствует о преобладании на поверхности льюисовских кислотных центров, на которых сорбируются молекулы воды по кислотному механизму. Протоны переходят в раствор, понижая значения рН. Через 800 с после погружения образцов в воду достигается адсорбционно-десорбционное равновесие, при котором значение рН составляет 5,25–5,5, что свидетельствует о слабокислом состоянии поверхности исследуемых образцов. Наиболее

выраженными кислотными свойствами обладают образцы Ti/Co:W(1:3) и Ti/Co:W(1:2).

Согласно [217], кислотные центры Льюиса представляют собой координационно ненасыщенные ионы W^{6+} на поверхности. В результате первоначального взаимодействия концевых связей W–O с H_2O ион OH^- , прочно связанный с катионом, становится основанием Бренстеда, а оставшийся протон на решеточном ионе кислорода становится кислотой Бренстеда. Дальнейшее повышение pH до установления равновесия адсорбции-десорбции, может быть обусловлено сорбцией протона на протоноакцепторных центрах, таких как основные центры Льюиса. Наличие кислотных центров Льюиса и Бренстеда косвенно подтверждается методом РФЭС, который показал, что на поверхности всех покрытий присутствуют как кислород решетки, так и гидроксильные группы. Согласно [218], группы W–OH, которые являются кислотными центрами Бренстеда, были обнаружены на поверхности WO_x с помощью РФЭС. Некоторые исследовательские группы сообщили, что кислотные центры Бренстеда в полупроводниковых фотокатализаторах важны для повышения активности (например, в реакции деградации MO [219]).

Значения pH изоионных состояний поверхностей, определенные на основе равновесных значений (рисунок 22), составили 5,45, 5,5, 5,30 и 5,25 для образцов Ti/W, Ti/Co:W(1:1), Ti/Co:W(1:2) и Ti/Co:W(1:3) соответственно. Для измерений, проведенных в воде, эти значения соответствуют точкам нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$). Отметим, что поверхности оксидных ПЭО-покрытий гидроксилируются в обычных условиях, т.е. при комнатной температуре и при воздействии воды или ее паров. Гидроксокомплексы многовалентных металлов ($M^{n+}(OH)_n(OH_2)_m$) имеют амфотерную природу: при $pH > pH_{ТНЗ}$ они могут отдавать протоны из координационно связанных молекул воды, заряжая поверхность оксидов отрицательно (36); при $pH < pH_{ТНЗ}$ они могут присоединять протоны к гидроксид-ионам, придавая поверхности положительный заряд (35) [220].



Значение pH раствора MO (pH 6,8) выше, чем значения $pH_{ТНЗ}$ всех образцов с ПЭО-покрытиями ($pH_{ТНЗ}=5,25-5,50$). Поэтому при фотокаталитических испытаниях все покрытия заряжены отрицательно. MO с константой ионизации $pK_a=3,5$ является анионным красителем [221]. В результате адсорбция MO при pH 6,8 затруднена электростатическими силами отталкивания, существующими между отрицательно заряженной сульфонатной группой в структуре молекулы MO $-SO_3^-$ и поверхностью покрытий $[M^{n+}(OH)_{n+1}(OH_2)_{m-1}]^-$, которые преобладают в этом диапазоне pH. Несмотря на это, в присутствии всех ПЭО-покрытий происходит деградация MO, и в некоторых случаях довольно эффективно, что может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, как было установлено, основными частицами, ответственными за деградацию MO, являются супероксидные радикалы, образующиеся по реакции (34). Подкисление поверхности ПЭО-покрытий в результате этой реакции может привести к ее перезарядке. Вследствие этого силы отталкивания между MO и поверхностью покрытий ослабнут и возникнут силы притяжения. Такой же эффект перезарядки может быть обусловлен частичным выщелачиванием из покрытий ионов кобальта, которые образуют приповерхностный слой противоионов. Подобный эффект перезарядки поверхности адсорбента был продемонстрирован в работе [222], где было показано, что многовалентные противоионы вызывают адсорбцию полиэлектролитов на одноименно заряженном субстрате. Во-вторых, для крупных ионов красителя, включая MO, где силы Ван-дер-Ваальса и другие типы взаимодействий преобладают над электростатическим притяжением или отталкиванием, адсорбция может происходить и на одноименно заряженной поверхности. Поскольку поверхности исследуемых ПЭО-покрытий являются кислотными, кислотные центры Бренстеда (W-OH) могут связываться с кислородными группами MO ($-SO_3^-$) MO. Также следует учитывать, что расширенная система π -связей молекулы MO является «основой», которая образует заметную водородную связь с протон-донорными группами (-OH) покрытия. Подобная ситуация наблюдалась в работе [223], где, несмотря на отсутствие благоприятных электростатических взаимодействий между молекулой

стрептомицина и поверхностью катализатора $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$, произошла значительная деградация антибиотика. Авторы предположили, что адсорбция стрептомицина происходит посредством различных молекулярных взаимодействий, а образование радикалов $\bullet\text{OH}$ в окружающую среду инициирует деградацию молекулы, изменяя ее структуру и, возможно, облегчая взаимодействие с катализатором. Вполне вероятно, что в нашем случае активные кислородные радикалы, образующиеся в приповерхностном слое, реагируют с молекулами MO , изменяя их структуру.

Многие исследования показали, что деградация наиболее эффективна при низких значениях pH , где существуют электростатические взаимодействия между MO и катализатором [224,225]. Однако такая среда, более кислая, чем природные сточные воды, вызывает технологические проблемы, добавляя больше стадий до и после очистки (для соответствия стандартам сброса). Результаты фотокаталитических испытаний, показывают, что при pH 6,8, близком к естественному pH сточных вод, фотодegradация происходит достаточно эффективно. С точки зрения практического применения, фотокатализаторы, работающие при pH сточных вод ($\text{pH}\sim 6,5$), являются более перспективными, поскольку исключаются стадии подкисления и нейтрализации.

ГЛАВА 4 Fe-,W-СОДЕРЖАЩИЕ ПЭО-ПОКРЫТИЯ

4.1 Характеристика тетраборатно-вольфраматных электролитов с комплексами Fe(II/III)-ЭДТА

В данном разделе приведены результаты исследования влияния мольного соотношения Fe:W в электролитах, содержащих 0,1 моль/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,05 моль/л Na_2 -ЭДТА, 0,05 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и 0,0, 0,05, 0,1 или 0,15 моль/л Na_2WO_4 (электролиты I группы, раздел 2.1), на состав и свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий на титане.

В качестве источника железа для приготовления электролитов использовали соль Мора – наиболее стабильное и хорошо растворимое соединение железа(II). Выбор Fe(II) обусловлен тем, что его гидроксид ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) характеризуется значительно более высоким произведением растворимости ($7,94 \times 10^{-16}$), чем $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($3,72 \times 10^{-40}$), вследствие чего Fe(II) подвергается гидролизу в меньшей степени по сравнению с Fe(III).

Сразу после приготовления Fe-,W-содержащие электролиты представляли собой истинные растворы ярко-красного цвета. Все используемые в работе электролиты – слабощелочные растворы (таблица 7). При этих значениях pH в электролитах образуются устойчивые комплексы $\text{Fe}\gamma^{2-}$ ($\text{pK}'=12,2$) [157]. В щелочной среде вольфрамат-ионы присутствуют в виде анионов WO_4^{2-} [226].

Таблица 7 – Характеристики электролитов для ПЭО обработки и обозначение полученных образцов

№	Электролит	$C(\text{Na}_2\text{WO}_4)$, моль/л	pH	ϖ , мСм/см	U_{ϕ} , В	h , мкм	Обозначение образца
1	B/Fe/1W	0,05	8,56	28,3	49	24	Ti/Fe:W=1:1
2	B/Fe/2W	0,1	8,46	31,5	51	27	Ti/Fe:W=1:2
3	B/Fe/3W	0,15	8,45	36,9	52	33	Ti/Fe:W=1:3
4	B/3W	0,15	8,88	30,1	56	16	Ti/W
5	B/Fe	0	8,52	23,6	40	8	Ti/Fe

Уменьшение мольного отношения Fe:W практически не влияет на значение pH электролитов, однако приводит к росту электропроводности за счет увеличения концентрации ионов Na^+ и WO_4^{2-} (таблица 7) [227]. После первого цикла ПЭО-обработки цвет растворов становился более темным, что очевидно обусловлено

превращением комплексов $Fe\gamma^{2-}$ в $Fe\gamma^-$ ($pK^{\prime}=11,0$) [157,228]. Поскольку система Fe(II)/Fe(III) является обратимой окислительно-восстановительной парой, в электролите присутствуют как $Fe\gamma^{2-}$ так и $Fe\gamma^-$.

4.1.2 Зависимость напряжения от времени формирования Fe-,W-содержащих покрытий в тетраборатно-вольфраматных электролитах

На рисунке 23а представлены зависимости напряжения формирования Fe-,W-содержащих покрытий в тетраборатно-вольфраматных электролитах от времени. Все представленные кривые формирования демонстрируют быстрый рост напряжения в течение первой минуты ПЭО процесса и довольно низкие значения конечного напряжения формирования U_{ϕ} . Такие же низкие напряжения на электродах наблюдались при формировании Co-, W-содержащих покрытий в тетраборатно-вольфраматных электролитах, что может быть связано с образованием парогазовой прослойки в результате разряда органических анионов [160], а также пассивирующим действием вольфрамат-ионов [159].

При формировании покрытия в электролите $V/W\gamma^{4-}$ (кривая 4), после кратковременного плато, рост напряжения продолжается и достигает максимума через 6 мин ПЭО-процесса. При оксидировании в Fe-,W-содержащих электролитах (V/Fe/W) кривые формирования (1-3, 5) имеют схожую форму: спустя одну минуту процесса напряжение достигает максимума, затем незначительно уменьшается и стабилизируется. Наличие Na_2WO_4 в составе электролитов вызывает рост напряжения на электродах: кривые 1-3 расположены на 10-15 В выше, чем кривая 5. Уменьшение отношения Fe:W в электролите приводит к незначительному увеличению U_{ϕ} , несмотря на рост электропроводности, и к росту толщины покрытий (таблица 7).

При оксидировании в V/Fe электролите на поверхности титана образуются рыжие островки новой фазы (образец 5 на рисунке 23б). Увеличение плотности тока и длительности процесса не изменяет ситуацию. Следовательно, рост покрытий происходит по островковому механизму [229]. При проработке электролита степень заполнения поверхности уменьшается от образца к образцу. В

связи с невозможностью получить воспроизводимые покрытия в В/Fe электролите, результаты исследования образцов Ti/Fe в данной работе не приводятся.

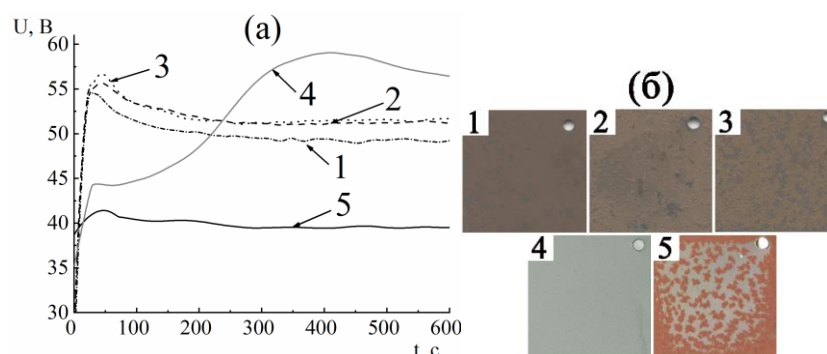


Рисунок 23 – Зависимость напряжения на электродах U от времени оксидирования титана (а) и фотографии ПЭО-покрытий (б), сформированных в электролитах: 1 – В/Fe/1W, 2 – В/Fe/2W, 3 – В/Fe/3W, 4 – В/3W, 5 – В/Fe (гальваностатический режим, $i = 0,2 \text{ A/cm}^2$)

Введение Na_2WO_4 в В/Fe электролит приводит к формированию ПЭО-покрытий горчичного цвета, на поверхности которых появляются более темные участки (образцы 1–3 на рисунке 23б). Уменьшение отношения Fe:W в электролите (за счет увеличения концентрации вольфрамат-ионов) ведет к снижению интенсивности окраски ПЭО-покрытий и росту числа темных участков на их поверхности. В то же время в В/3W электролите формируются равномерные покрытия светлого серо-зеленого цвета (образец 4 на рисунке 23б).

4.1.2 Состав и морфология Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

На рисунке 24 представлены рентгенограммы сформированных образцов. На рентгенограммах всех Ti/Fe:W покрытий присутствуют пики, отнесенные к кристаллическим фазам WO_3 в кубической модификации и метастабильного $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ в моноклинной модификации. Уменьшение отношения Fe:W в электролите приводит к уменьшению интенсивности пиков, отнесенных к $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$, и увеличению интенсивности пиков, отнесенных к WO_3 . Несмотря на то, что оксид обрабатываемого металла всегда образуется в ходе ПЭО, рефлекссы TiO_2 на рентгенограммах Ti/Fe:W образцов не обнаружены. Возможно, диоксид титана в их составе находится в аморфном виде или в незначительном количестве.

Отметим, что в составе Ti/W образца обнаружены TiO₂ в модификации анатаз и WO₃ в триклинной структуре.

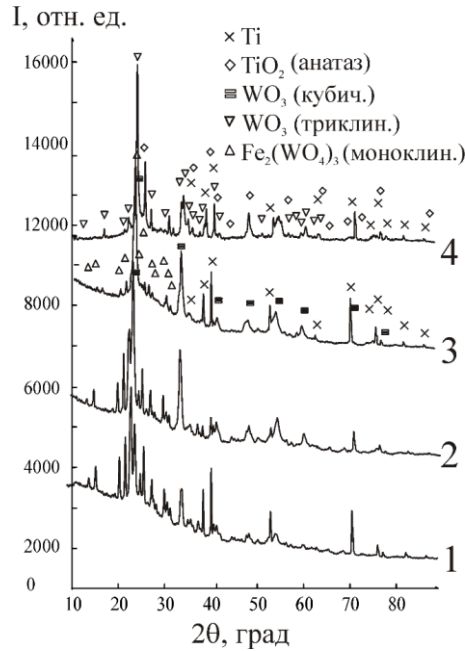


Рисунок 24 – Рентгенограммы Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий: 1 – Ti/Fe:W=1:1, 2 – Ti/Fe:W=1:2, 3 – Ti/Fe:W=1:3, 4 – Ti/W

Согласно данным ЭДА все образцы Ti/Fe:W содержат углерод, кислород, титан, вольфрам и железо (таблица 8). С уменьшением мольного отношения Fe:W в электролитах содержание железа и кислорода в оксидных слоях падает, содержание углерода и титана растет, при этом содержание вольфрама практически не изменяется. Такое падение концентрации железа при постоянстве концентрации вольфрама в составе ПЭО-покрытий может свидетельствовать об уменьшении доли Fe₂(WO₄)₃ за счет увеличения доли WO₃, что коррелирует с интенсивностью соответствующих пиков на рентгенограммах (рисунок 24).

Таблица 8 – Элементный состав ПЭО-покрытий

Образец	Элементный состав, ат. %				
	C	O	Ti	Fe	W
Ti/Fe:W=1:1	16,8	55,2	2,9	10,1	14,8
Ti/Fe:W=1:2	18,1	53,6	3,7	5,5	18,9
Ti/Fe:W=1:3	21,3	49,5	7,2	3,8	17,9
Ti/W	13,1	72,6	1,2	-	13,1

СЭМ изображения поверхности сформированных Fe-, W-содержащих покрытий представлены на рисунке 25. Все исследуемые образцы Ti/Fe:W

обладают развитой, пористой поверхностью, на которой можно увидеть первичные и вторичные слои. По мере увеличения содержания вольфрамата натрия в составе электролита, поверхность формируемых покрытий становится более ровной, размер пор увеличивается. Поверхность ПЭО-покрытия, полученного в электролите, не содержащем железо (образец Ti/W), наиболее равномерная и наименее пористая.

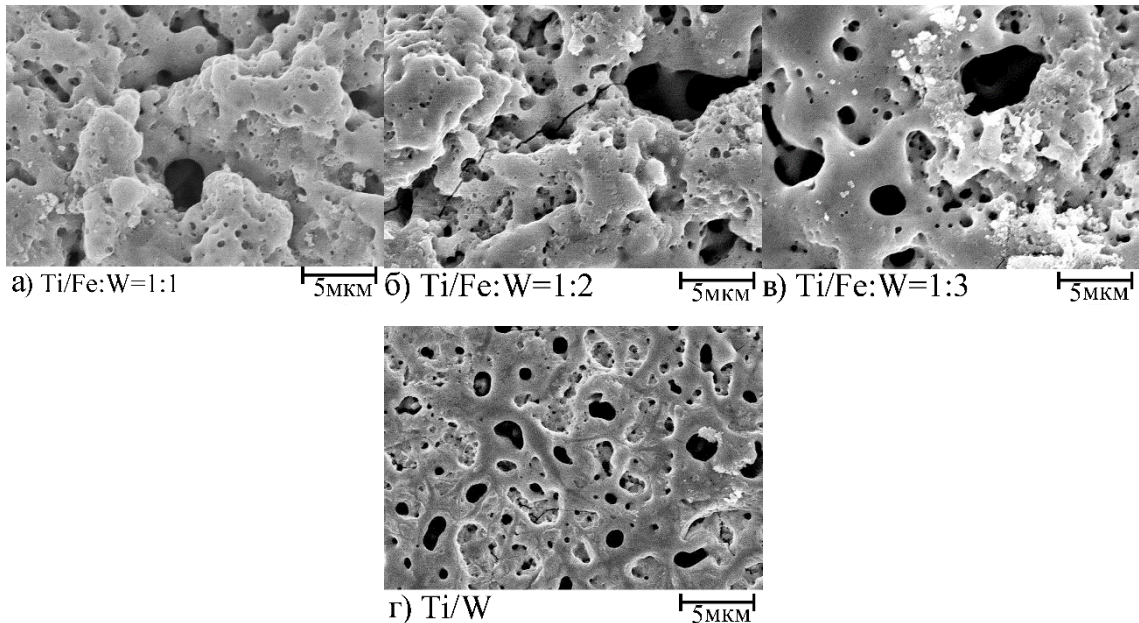


Рисунок 25 – СЭМ изображения поверхности Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

4.1.3 Оптические свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Для оценки оптических свойств сформированных покрытий были получены спектры диффузного отражения, которые использовали для расчета коэффициентов поглощения по функции Кубелки-Мунка (рисунок 26а). На спектре поглощения покрытия без железа (*кривая 4*) присутствует пик при 370 нм и небольшое плечо при 385 нм, что характерно для поглощения TiO_2 и WO_3 , соответственно. Наличие железа в составе покрытий (*кривые 1, 2, 3*) приводит к красному смещению спектра. Наибольший сдвиг полосы поглощения наблюдается для покрытия Ti/Fe:W=1:1 (*кривая 1*) с наибольшей концентрацией железа (10,1 ат. %). В этом случае пик уширяется, демонстрируя высокую способность данного образца поглощать видимый свет.

С уменьшением содержания железа в покрытиях от 10 до 4 ат. % значения E_g увеличиваются от 2,01 до 2,68 эВ. Принимая во внимание многофазность покрытий, такие значения очевидно являются средними для различных компонентов покрытия. Согласно РФА все образцы серии Ti/Fe:W содержат WO_3 и $Fe_2(WO_4)_3$. Кроме того, нельзя исключать образование в них Fe_2O_3 [147]. Согласно литературным данным, значения E_g для гематита составляют $\sim 2,0-2,2$ эВ [230,231], для WO_3 $E_g=2,87$ эВ [41]) и $Fe_2(WO_4)_3$ ($E_g= 2,50-2,81$ эВ [232]).

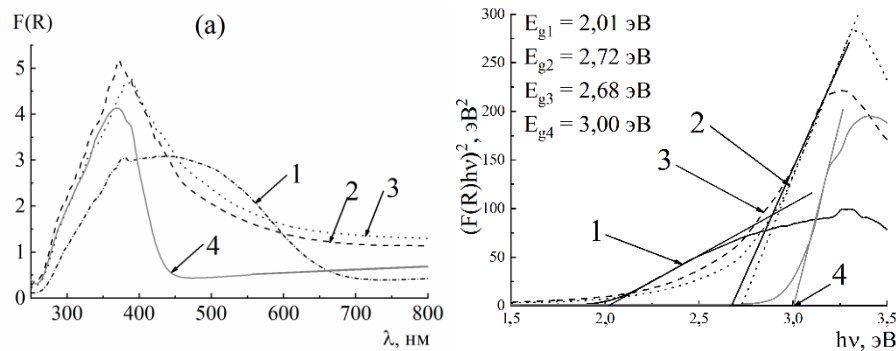


Рисунок 26 – Спектры поглощения Кубелки–Мунка и (б) графики Тауца для образцов: 1 – Ti/Fe:W=1:1, 2 – Ti/Fe:W=1:2, 3 – Ti/Fe:W=1:3, 4 – Ti/W

Для Ti/W образца (кривая 4) ширина запрещенной зоны $E_g=3,0$ эВ, очевидно, является средней для WO_3 ($E_g=2,87$ [41]) и TiO_2 (3,3 эВ [233]). Таким образом, с уменьшением концентрации железа в составе покрытий E_g увеличивается, что обусловлено уменьшением вклада $Fe_2(WO_4)_3$ в оптические свойства.

4.1.4 Фотокаталитические свойства Fe-,W-содержащих покрытий

На рисунке 27 представлены результаты исследования фотокаталитической активности образцов в деградации МО (10 мг/л, pH 6,8; 10 ммоль/л H_2O_2). Анализ рисунка 27 показывает, что фотокаталитическая активность образцов не зависит от наличия в них Fe-,W-содержащих фаз. Степень деградации МО составляет в среднем 9 и 40 % при воздействии видимого и УФ света. Отсюда следует, что основную роль в фотокаталитической деградации МО играет WO_3 . Напомним, что в составе образца Ti/W обнаружен WO_3 в триклинной модификации, тогда как в образцах Ti/Fe:W присутствует WO_3 в кубической модификации. По мнению авторов [234], низкая фотокаталитическая активность кубической модификации WO_3 обусловлена его метастабильностью.

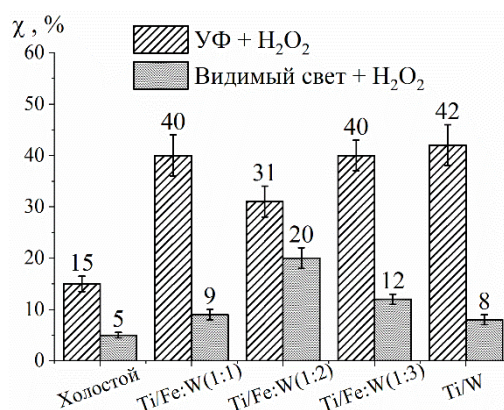


Рисунок 27 – Степень деградации МО в присутствии ПЭО-покрытий при облучении видимым и ультрафиолетовым светом

Тот факт, что $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ не способствует увеличению фотокаталитической активности образцов, может быть обусловлен различными причинами, в том числе отсутствием условий для активации Фентон-процесса с участием катионов железа. Данное предположение косвенно подтверждают данные атомно-абсорбционного анализа, согласно которым в растворах МО после фотокаталитических испытаний обнаружены очень низкие концентрации железа (менее 0,05 мг/л).

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 (оксалат и ацетат) может повлиять на состав и свойства покрытий.

4.2 Влияние природы соли железа (II) на состав и свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

4.2.1 Характеристика электролитов

В предыдущем разделе показано, что в тетраборатно-вольфраматном электролите, содержащем ЭДТА и соль Мора (II), можно получить покрытия на титане, содержащие метастабильный $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$. В то же время влияние природы соли железа в электролите (соль Мора, ацетат, оксалат) на ПЭО процесс и свойства покрытий практически не изучены. Кроме того, предварительные исследования показали, что Fe-,W-содержащие ПЭО-покрытия на титане могут быть получены в вольфраматных электролитах с различными железосодержащими предшественниками без добавления тетрабората натрия, что позволяет упростить

состав электролита. Концентрацию вольфрамат-ионов (0,15 моль/л) выбрали на основе результатов разделов 3.1 и 3.2, учитывая, что при упрощении состава электролита необходимо было поддерживать довольно высокое значение электропроводности [235].

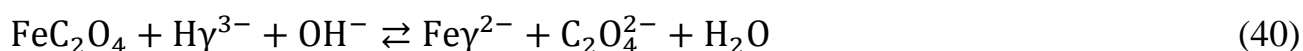
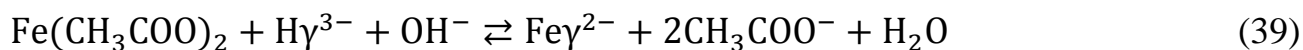
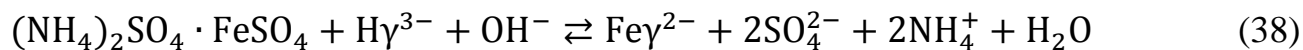
В настоящем разделе приведены результаты исследования влияния соли железа (II) в электролитах, содержащих 0,15 моль/л Na_2WO_4 + 0,05 моль/л Na_2 -ЭДТА (электролиты II группы, раздел 2.1), на состав и свойства формируемых Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий на титане.

Все использованные электролиты представляли собой слабощелочные истинные растворы (таблица 9) желто-оранжевого цвета. Как было сказано ранее (раздел 4.2.1) в этих электролитах катионы железа (Fe^{2+}) образуют с ЭДТА стабильные комплексы $\text{Fe}\gamma^{2-}$ [157]. В противном случае мы бы наблюдали осаждение гидроксида железа (II/III) вследствие гидролиза катионов железа и/или образование нерастворимого вольфрамата железа.

Раствор вольфрамата натрия проявляет щелочную реакцию вследствие гидролиза вольфрамат иона:



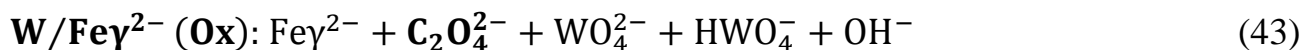
Раствор ЭДТА также является щелочным вследствие гидролиза аниона ЭДТА с образованием его протонированной формы $\text{H}\gamma^{3-}$. После добавления к раствору ЭДТА различных солей железа (II), в том числе плохо растворимых (FeC_2O_4 и $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), происходят следующие реакции:



Во всех электролитах соли железа растворяются вследствие протекания реакции комплексообразования и образованием стабильных комплексов $\text{Fe}\gamma^{2-}$ ($\text{p}K'(\text{Fe}\gamma^{2-})=12,21$ при $\text{pH}=8$ [157]). Протоны, высвобождаемые из ионов $\text{H}\gamma^{3-}$, преимущественно взаимодействуют с гидроксид-ионами, образуя молекулы воды. В слабощелочной среде ацетатные и оксалатные анионы существуют в

непротонированной форме. При использовании соли Мора гидроксид-ионы также могут связываться с катионами аммония, образуя гидроксид аммония.

Добавление полученных растворов с хелатными комплексами железа (II) к вольфраматному электролиту приводит к образованию электролитов, анионный состав которых можно представить следующим образом:



Слабощелочная реакция растворов указывает на присутствие в них гидроксид-ионов. Все электролиты обладают высокой электропроводностью (таблица 9), наибольшее значение которой получено для W/Fe γ^{2-} (MS), а наименьшее – для W/Fe γ^{2-} (Ac). Это обусловлено предельной молярной проводимостью ионов, значение которой при 25 °С составляет 80,4, 40,9 и 74,1 См·см²·моль⁻¹ для $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$, CH_3COO^- и $\frac{1}{2}C_2O_4^{2-}$ соответственно [236]. После ПЭО-процесса pH и проводимость электролитов остаются практически неизменными, что свидетельствует об их стабильности.

Таблица 9 – Характеристики электролитов, обозначение образцов и толщина ПЭО-покрытий

Электролит	Характеристики электролитов				Образец	
	до ПЭО		после ПЭО		Обозначение	h, мкм
	pH	σ , мСм/см	pH	σ , мСм/см		
W/Fe γ^{2-} (MS)	7,97	29,6	7,58	26,0	Ti/W/Fe(MS)	19,1 ± 0,8
W/Fe γ^{2-} (Ac)	7,48	20,6	7,47	20,5	Ti/W/Fe(Ac)	13,4 ± 0,5
W/Fe γ^{2-} (Ox)	7,76	28,6	7,59	21,2	Ti/W/Fe(Ox)	5,8 ± 0,6

4.2.2 Зависимость напряжения от времени формирования в электролитах с различными солями железа (II)

На рисунке 28 показана зависимость напряжения от времени формирования в процессе ПЭО-обработки титана в исследуемых электролитах. Во всех случаях напряжение достигало значений 45–55 В в течение 10 мин.

В процессе ПЭО-обработки первых образцов электролиты практически сразу приобретали более темный цвет, который сохранялся при оксидировании последующих образцов. Изменение цвета электролита, возможно, было

обусловлено образованием стабильных комплексных ионов $\text{Fe}\gamma^-$ ($\text{pK}'(\text{Fe}\gamma^-) = 10,99$ при $\text{pH} = 8$ [157]) в результате окисления Fe(II) до Fe(III) . Поскольку окислительно-восстановительная пара Fe(II)/Fe(III) обратима, электролит, очевидно, содержал комплексы ЭДТА как двухвалентного, так и трехвалентного железа: $\text{Fe}\gamma^{2-}$ и $\text{Fe}\gamma^-$.

В процессе ПЭО-обработки титана в электролите $\text{W/Fe}\gamma^{2-}(\text{MS})$ напряжение быстро увеличивалось до 55 В со скоростью $\sim 1,16$ В/с в течение первых 30 с, затем незначительно снижалось до 53 В в течение следующих 200 с, после чего оставалось неизменным до завершения процесса.

В электролите $\text{W/Fe}\gamma^{2-}(\text{Ox})$ после начала процесса наблюдалось двухступенчатое увеличение напряжения. Напряжение также быстро увеличилось до 38 В со скоростью $\sim 0,87$ В/с в первые 30 с, после чего процесс замедлился, и в следующие 150 с напряжение увеличивалось со скоростью 0,7 В/с, пока не достигло 55 В. Затем, как и в первом электролите, напряжение немного снизилось (на несколько вольт за 50 с), достигнув постоянного значения.

Более сложная зависимость напряжения от времени наблюдалась для электролита $\text{W/Fe}\gamma^{2-}(\text{Ac})$. В этом случае скорость нарастания напряжения на первом и втором участках была ниже, чем в электролите $\text{W/Fe}\gamma^{2-}(\text{Ox})$, составляя 0,70 В/с в течение первых 30 с и 0,16 В/с в течение следующих 170 с. После достижения максимума напряжение оставалось стабильным в течение 200 с, после чего оно снизилось примерно на 10 В к 400 с процесса, а затем оставалось постоянным.

Таким образом, зависимости $U=f(t)$ имеют сложный характер и зависят от анионного состава электролита. Это указывает на влияние анионов на особенности плазменно-электролитического образования оксидных покрытий.

Как и в случае формирования Co- , W- и Fe- , W- содержащих покрытий в тетраборатно-вольфраматных электролитах в исследуемых электролитах наблюдались низкие напряжения на электродах, которые ранее объяснялись пассивирующим действием вольфрамат-ионов [159] и влиянием анионов органических кислот [160]. Кроме того, низкие напряжения на электродах, которые наблюдались во всех трех электролитах, могут быть связаны с уменьшением сопротивления покрытий за счет образования новых проводящих фаз. В работе

[151] аналогичное уменьшение напряжения во время ПЭО-обработки титановых сплавов было связано с образованием покрытий, содержащих проводящий VO_x . В нашем случае проводящими фазами могут быть Fe-содержащие соединения, на образование которых указывает красновато-коричневый цвет покрытий после отжига (вставка на рисунке 28).

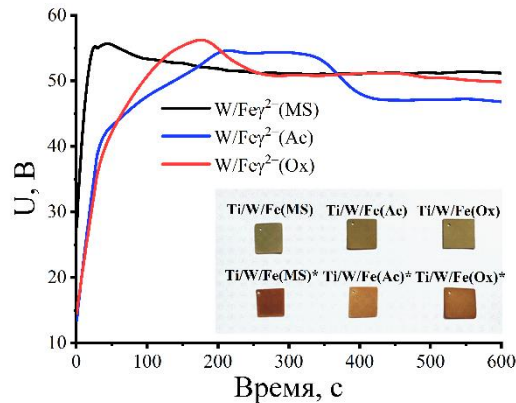


Рисунок 28 – Зависимость напряжения на электродах U от времени ПЭО (гальваностатический режим, $i=0,2 \text{ A/cm}^2$). На вставке показан внешний вид сформированных ПЭО-покрытий до и после отжига.

Процессы, происходящие во время ПЭО-обработки титана в каждом из трех электролитов, подобны процессам формирования Co -, W -содержащих покрытий, описанных в разделе 3.2. Наряду с реакциями образования и растворения диоксида титана (уравнения 18 и 19), разрядом молекул воды (20), протекают следующие процессы.

Под действием сильного электрического поля все анионы электролита, включая WO_4^{2-} , OH^- , $Fe\gamma^{2-}$ и $Fe\gamma^-$, мигрируют к титановому аноду, адсорбируются на его поверхности и участвуют в различных электродных процессах. Например, вольфрамат- ионы могут разряжаться, образуя WO_3 (уравнение 23). Кроме того, они склонны к поликонденсации в подкисленном анодном пространстве, образуя гелевые слои $WO_3 \cdot nH_2O$ (уравнение 21) [161].

Электрические разряды на поверхности анода приводят к термическому разложению молекул, а также к дегидратации слоев $WO_3 \cdot nH_2O$ и разрушению комплексов $Fe\gamma^-/Fe\gamma^{2-}$. Это может приводить к образованию нерастворимых

осадков WO_3 и Fe_2O_3/FeO на поверхности анода и газообразных продуктов, таких как CO_2 , NO_x , H_2 , O_2 и водяной пар.

Под воздействием высоких температур и давлений, возникающих в каналах разряда, становится возможным твердофазное взаимодействие между WO_3 и Fe_2O_3 , что может привести к образованию вольфрамата железа (III):

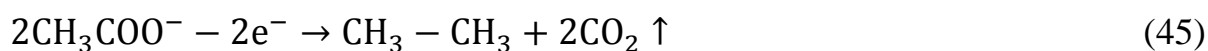


Также нельзя исключать образование вольфрамата железа $Fe_2(WO_4)_3$ путем взаимодействия адсорбированных ионов $Fe_{\text{адс}}^{3+}$ и $WO_4^{2-}_{\text{адс}}$ аналогично образованию $CoWO_4$ по уравнению 28.

Таким образом, во всех трех электролитах можно ожидать образования соединений на основе оксида железа, оксида вольфрама и вольфрамата железа.

Однако различия, прежде всего в анионных формулах электролитов, влияют на процесс формирования покрытия. Уже на стадии анодирования можно заметить, что растворение титана в электролите, содержащем соль Мора, происходит в меньшей степени, чем в двух других электролитах. Это подтверждается большим увеличением dU/dt на начальном участке кривой $U=f(t)$ для электролита $W/Fe\gamma^{2-}(MS)$ (рисунок 28) и большей толщиной образующихся ПЭО-покрытий (таблица 9). По-видимому, в отличие от сульфат-ионов из соли Мора, ацетат- и оксалат-ионы способны образовывать комплексные соединения с титаном, облегчая высвобождение ионов титана в электролит. Вследствие способности оксалат-ионов восстанавливать ионы титана: $2Ti^{4+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow 2Ti^{3+} + 2CO_2 \uparrow$, а также возможному образованию комплексов между Ti^{3+} и бидентатными оксалат-ионами: $Ti^{3+} + 2C_2O_4^{2-} \rightarrow [Ti(C_2O_4)_2]^-$, в электролите $W/Fe\gamma^{2-}(Ox)$ образуются более тонкие покрытия (таблица 9).

Разряд ацетат- и оксалат-ионов на аноде может изменять состав парогазовой оболочки:



Кроме того, в анодном пространстве ацетат- и оксалат-ионы могут взаимодействовать с протонами, образуя соответствующие органические кислоты, в результате термоллиза которых также могут образовываться газообразные продукты:



Такие изменения в парогазовой оболочке могут влиять на характеристики разрядов и условия образования ПЭО-покрытий.

4.2.3 Состав и морфология ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах с различными солями железа (II)

В таблице 10 представлены данные о толщине и результаты ЭДА-анализа ПЭО-покрытий до и после отжига образцов. Как отмечалось выше, наиболее толстые покрытия образуются в электролите W/Fe(MS), а самые тонкие – в электролите W/Fe(Ox). После отжига толщина всех покрытий уменьшается примерно на 3 мкм, что, очевидно, обусловлено структурным уплотнением аморфного слоя в процессе кристаллизации. По данным ЭДА, все образцы содержат C, O, Na, Ti, W и Fe.

Таблица 10 – Толщина и элементный состав ПЭО-покрытий по данным ЭДА

Образец	h, мкм	Элементный состав, ат. %					
		C	O	Na	Ti	Fe	W
Ti/W/Fe(MS)	19,1 ± 0,8	9,2	71,6	0,8	0,1	4,7	13,6
Ti/W/Fe(MS)*	16,6 ± 0,9	9,5	71,0	0,2	0,2	4,8	14,3
Ti/W/Fe(Ac)	13,4 ± 0,5	9,4	69,6	1,4	2,9	3,8	12,9
Ti/W/Fe(Ac)*	10,6 ± 0,6	8,2	70,3	1,8	1,5	5,0	13,3
Ti/W/Fe(Ox)	5,8 ± 0,6	12,4	67,4	1,6	0,8	3,7	14,1
Ti/W/Fe(Ox)*	3,9 ± 0,5	7,6	70,8	1,0	4,6	3,0	13,0

В целом, концентрация элементов в покрытиях незначительно зависит от формулы электролита (типа предшественника железа) и последующего высокотемпературного отжига. Все образцы содержат большое количество углерода. Следует отметить, что присутствие ацетата и оксалата в электролитах W/Fe(Ac) и W/Fe(Ox) не увеличивает содержание углерода в ПЭО-покрытиях по сравнению с покрытиями, образованными в электролите W/Fe(MS). Это означает,

что основными источниками углерода в исследуемых ПЭО-покрытиях являются анионы ЭДТА. Несколько более высокое содержание железа (до 5 ат. %) и более низкое содержание титана (0,1 ат. %) были обнаружены в образце Ti/W/Fe(MS). Покрытия, полученные в электролитах с ацетатом и оксалатом, содержат железа примерно на 1 ат. % меньше.

На рисунке 29 показаны рентгенограммы ПЭО-покрытий до и после отжига. Процентное содержание кристаллических фаз в ПЭО-покрытиях, определенное методом корундовых чисел (RIR), показано на рисунок 30.

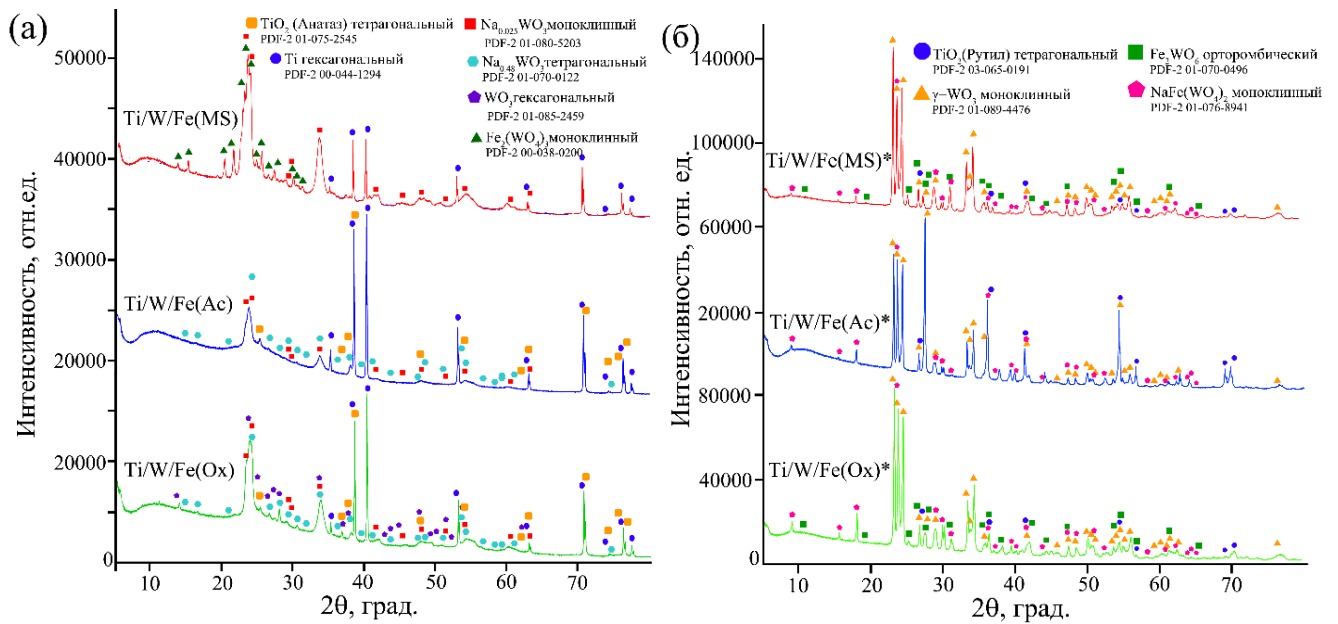


Рисунок 29 – Рентгенограммы Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий до (а) и после (б) отжига

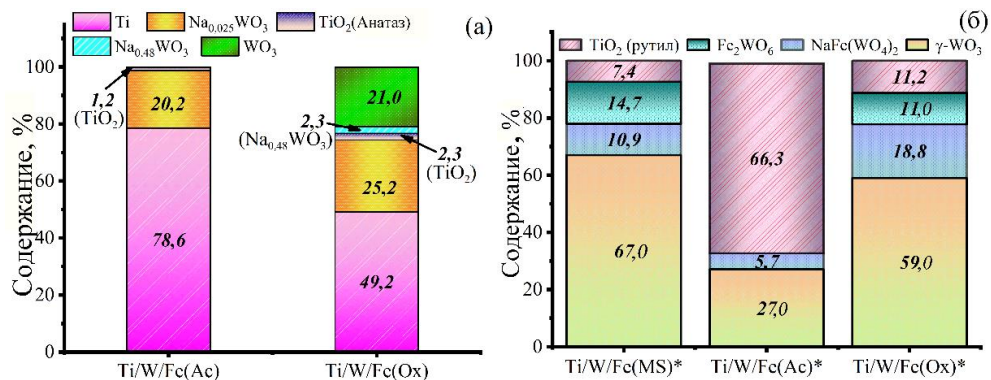


Рисунок 30 – Процентное содержание кристаллических фаз в Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытиях

Все рентгенограммы не отожжённых покрытий (рисунок 29а) содержат интенсивные пики гексагонального титана, происходящие от подложки, рефлекс

натрий-вольфрамовой бронзы (моноклинная $\text{Na}_{0.025}\text{WO}_3$) и «инструментальное гало» в области малых углов ($2\theta = 10\text{-}20$ градусов), которое является следствием оптики дифрактометра STOE (особенности геометрии изображения). Только рентгенограмма образца Ti/W/Fe(MS) содержит пики, отнесенные к моноклинному $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$. Процентное содержание фаз для этого образца не удалось определить из-за отсутствия в базе данных параметров RIR для $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$. Рентгенограммы двух других образцов (Ti/W/Fe(As) и Ti/W/Fe(Ox)) содержат пики анатаза (тетрагональный TiO_2) и тетрагональной натрий-вольфрамовой бронзы ($\text{Na}_{0.48}\text{WO}_3$). Кроме того, на рентгенограмме последнего образца присутствуют рефлексы гексагонального WO_3 . Еще одно различие между образцами Ti/W/Fe(As) и Ti/W/Fe(Ox) заключается в различном соотношении кристаллических фаз (рисунок 30а). Образец Ti/W/Fe(Ox) имеет более разнообразный фазовый состав и более высокую концентрацию W-содержащих фаз (21,0 % WO_3 , 25,2 % $\text{Na}_{0.25}\text{WO}_3$ и 2,3 % $\text{Na}_{0.48}\text{WO}_3$) по сравнению с образцом Ti/W/Fe(As) (20,2 % $\text{Na}_{0.25}\text{WO}_3$ и следы (<1%) $\text{Na}_{0.48}\text{WO}_3$). Учитывая наличие 3,7-3,8 ат. % Fe согласно данным ЭДА (таблица 10), можно предположить, что образцы Ti/W/Fe(As) и Ti/W/Fe(Ox) содержат аморфные или мелкокристаллические Fe-содержащие фазы, такие как оксиды железа и вольфраматы.

Высокотемпературный отжиг на воздухе при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов привел к изменению фазового состава всех образцов (рисунки 29б и 30б). Рентгенограммы образцов не содержат рефлексов титана; вместо этого присутствуют пики TiO_2 в рутильной модификации. Рутил мог образоваться либо из низкотемпературного анатаза в результате фазового превращения, либо путем окисления титана. Последнее подтверждается тем фактом, что наибольшее содержание рутила (66%) было обнаружено в образце Ti/W/Fe(As) *, который содержал наибольшее количество титана до отжига. Кроме того, на рентгенограммах всех отожженных образцов есть пики, относящиеся к двойному вольфрамату $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ (моноклинный), твердый раствор которого близок к структуре вольфрамита в пространственной группе $\text{P2}/c$, но с удвоенным параметром решетки [95,237]. Так же, помимо указанных выше фаз, рентгенограммы образцов Ti/W/Fe(MS) * и

Ti/W/Fe(Ox)* содержат рефлексы орторомбического Fe_2WO_6 . Fe_2WO_6 мог образоваться в результате твердофазной реакции между аморфным оксидом железа и триоксидом вольфрама или в результате термопревращения аморфного или кристаллического $Fe_2(WO_4)_3$ [238]: $m-Fe_2(WO_4)_3 \xrightarrow{t} o-Fe_2WO_6 + \gamma-WO_3$, как это произошло в случае образца Ti/W/Fe(MS)*. Согласно [93], $Fe_2(WO_4)_3$ является метастабильным соединением, которое трудно получить твердофазной реакцией из простых оксидов. Моноклинный $Fe_2(WO_4)_3$ стабилен до 600 °С и полностью разлагается при 750 °С.

Пики, соответствующие $\gamma-WO_3$ (моноклинная структура), присутствуют на всех рентгенограммах отожженных покрытий. В случае образца Ti/W/Fe(Ox)* гексагональный WO_3 мог трансформироваться в моноклинный $\gamma-WO_3$ в результате фазового превращения. Он также мог образоваться в результате термопревращения $Fe_2(WO_4)_3$ (в случае Ti/W/Fe(MS)*) и натрий-вольфрамовой бронзы.

Из рисунка 30б видно, что WO_3 преобладает в образцах Ti/W/Fe(MS)* и Ti/W/Fe(Ox)* (~60-70%), тогда как в Ti/W/Fe(As)* процентное содержание WO_3 составляет всего ~30%. Также стоит отметить, что образец Ti/W/Fe(As)* характеризуется высоким содержанием рутила (66%) и крайне низким содержанием $NaFe(WO_4)_2$ (~6%).

Размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов) для основных фаз в отожженных покрытиях, рассчитанные двумя методами: методом Шеррера и методом Гальдера-Вагнера, представлены в таблице 11. Очевидно, что значения, определенные методом Шеррера, выше, чем значения, рассчитанные методом Гальдера-Вагнера. Например, размер кристаллитов WO_3 по методу Шеррера составляет 85–92 нм, а по методу Гальдера-Вагнера – в среднем 60–70 нм. Для всех образцов размеры кристаллитов WO_3 , Fe_2WO_6 и $NaFe(WO_4)_2$, рассчитанные методом Гальдера-Вагнера, практически одинаковы. В образце Ti/W/Fe(MS)* в большинстве случаев наблюдаются самые крупные кристаллиты.

Таблица 11 – Размеры кристаллитов (размеры областей когерентного рассеяния), рассчитанные методами Шеррера и Гальдера-Вагнера

Образец	Метод Шеррера			Метод Гальдера-Вагнера
	2 θ , град.	d, Å	D, нм	D, нм
WO₃				
Ti/W/Fe(MS)*	17,922(2)	4,9452(5)	91,5(9)	69,0(24)
	23,085(2)	3,8496(4)	85,6(9)	
	23,577(4)	3,7704(6)	88,9(10)	
Ti/W/Fe(Ac)*	23,0827(17)	3,8500(3)	70,8(1)	62,9(17)
	23,5626(18)	3,7727(3)	77,3(2)	
	24,286(2)	3,6620(4)	66,6(2)	
Ti/W/Fe(Ox)*	23,098(2)	3,8476(4)	88,5(9)	65,4(12)
	23,568(3)	3,7718(5)	66,0(5)	
	24,303(2)	3,6595(4)	84,8(9)	
NaFe(WO₄)₂				
Ti/W/Fe(MS)*	17,922(2)	4,9452(5)	67,6(90)	54,6(9)
	29,733(2)	3,0023(2)	61,3(78)	
	30,006(2)	2,9756(2)	59,9(75)	
Ti/W/Fe(Ac)*	8,843(3)	9,991(4)	50,5(28)	53,0(6)
	17,905(4)	4,9501(11)	69,9(24)	
	29,719(3)	3,0037(3)	92,1(57)	
Ti/W/Fe(Ox)*	8,940(5)	9,883(6)	92,8(191)	61,7(3)
	15,450(5)	5,7307(17)	75,3(95)	
	17,930(3)	4,9431(7)	73,0(112)	
Fe₂(WO₆)				
Ti/W/Fe(MS)*	25,079(7)	3,5480(10)	67,5(7)	47,7(8)
	30,935(5)	2,8884(4)	40,7(1)	
Ti/W/Fe(Ac)*	-	-	-	-
Ti/W/Fe(Ox)*	25,082(7)	3,5475(10)	39,0(4)	40,0(5)
	30,943(9)	2,8876(8)	40,6(4)	
TiO₂				
Ti/W/Fe(MS)*	27,202(3)	3,2756(4)	98,1(19)	85,7(15)
	36,185(11)	2,4804(7)	63,8(18)	
Ti/W/Fe(Ac)*	27,391(3)	3,2535(3)	79,0(3)	68,3(4)
	41,2019(19)	2,18923(10)	94,9(2)	
	44,014(3)	2,05565(11)	75,9(2)	
Ti/W/Fe(Ox)*	27,415(3)	3,2506(3)	52,5(7)	36,2(5)
	36,153(11)	2,4825(7)	36,4(2)	
	41,20(2)	2,1895(10)	42,6(9)	

На рисунке 31 представлены СЭМ изображения поверхности образцов Ti/W/Fe до и после высокотемпературной обработки. Все покрытия пронизаны порами различного диаметра, а морфология их поверхности типична для покрытий, полученных методом ПЭО.

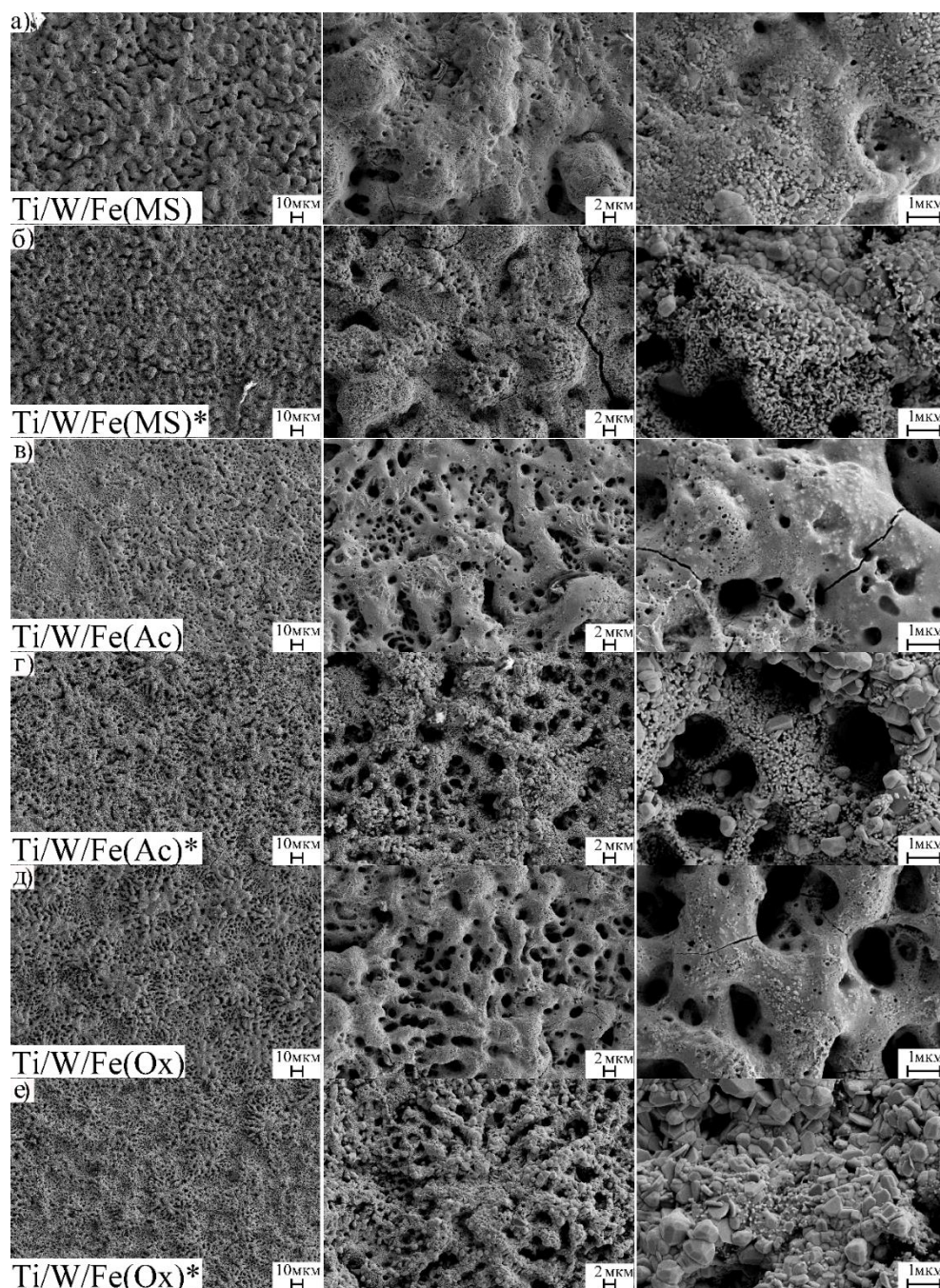


Рисунок 31 – СЭМ-изображения поверхности сформированных композитов

На поверхности образца Ti/W/Fe(MS) имеется довольно плотное покрытие с однородными трехмерными плоскими структурами (рисунок 31a). После отжига покрытие сжимается, его объем уменьшается, а количество микропор увеличивается. В результате на поверхности образца Ti/W/Fe(MS)* появляются мелкие частицы, что, очевидно, связано с процессами кристаллизации (рисунок 31б).

Поверхности образцов Ti/W/Fe(Ac) и Ti/W/Fe(Ox) схожи, имеют более текстурированную морфологию с большим количеством пор и кратеров (рисунок

31в, д). В обоих случаях на поверхности покрытий видны сложные образования, напоминающие древовидные или дендритоподобные структуры, растущие от поверхности базового слоя. Эти структуры представляют собой протяженные, разветвленные образования с иерархической организацией: тонкие «ветви» отходят от более толстых «стволов», создавая объемную, рыхлую текстуру в локальном масштабе. После отжига обоих образцов их поверхности приобретают выраженную зернистую структуру с микро- и наноразмерными частицами (Ti/W/Fe(Ac)* и Ti/W/Fe(Ox)* на рисунке 31г, е). Таким образом, анализ СЭМ-изображений показывает, что природа соли железа влияет на морфологию поверхности покрытий. Присутствие неорганических сульфат-ионов приводит к более плотной структуре, в то время как присутствие органических оксалат- и ацетат-анионов ведет к более пористой и структурированной поверхности.

4.2.4 Результаты Мёссбауэровской спектроскопии

Следует отметить, что только одно из образовавшихся ПЭО-покрытий содержит кристаллическое соединение железа, в то время как в двух других покрытиях соединения железа кристаллизуются только после отжига. Для получения необходимой информации о степени окисления и окружении железа были получены Мёссбауэровские спектры материала покрытия до и после отжига.

На рисунке 32 приведены Мёссбауэровские спектры материала исходных и отожженных ПЭО-покрытий, аккуратно удаленных с поверхности титановых подложек. Параметры изомерного сдвига (δ), квадрупольного расщепления (Δ) и ширины линии (Γ) приведены в таблице 12. Значения δ указаны относительно металлического α -Fe. Погрешность подгонки значений δ , Δ и Γ оставалась ниже 0,01 мм/с.

Все исходные (не отожженные) ПЭО-покрытия демонстрируют увеличенные значения ширины линии (Γ), что может указывать на их аморфную структуру. Значения изомерного сдвига во всех случаях указывают на присутствие высокоспинового (ВС) Fe(III) ($0,38 \pm 0,01$ мм/с). Мёссбауэровский спектр покрытия образца Ti/W/Fe(MS) состоит из одного синглетного спектрального компонента.

Синглетный тип спектра указывает на то, что ионы Fe(III) находятся в симметричном окружении без искажений. Для образцов Ti/W/Fe(Ас) и Ti/W/Fe(Ох) получены дублетные спектры с квадрупольным расщеплением 0,87 и 0,60 мм/с соответственно. Известно, что чем больше квадрупольное расщепление, тем сильнее искажено окружение железа в образцах. Следовательно, в образце Ti/W/Fe(Ас) железо имеет более искаженное окружение, чем в образце Ti/W/Fe(Ох).

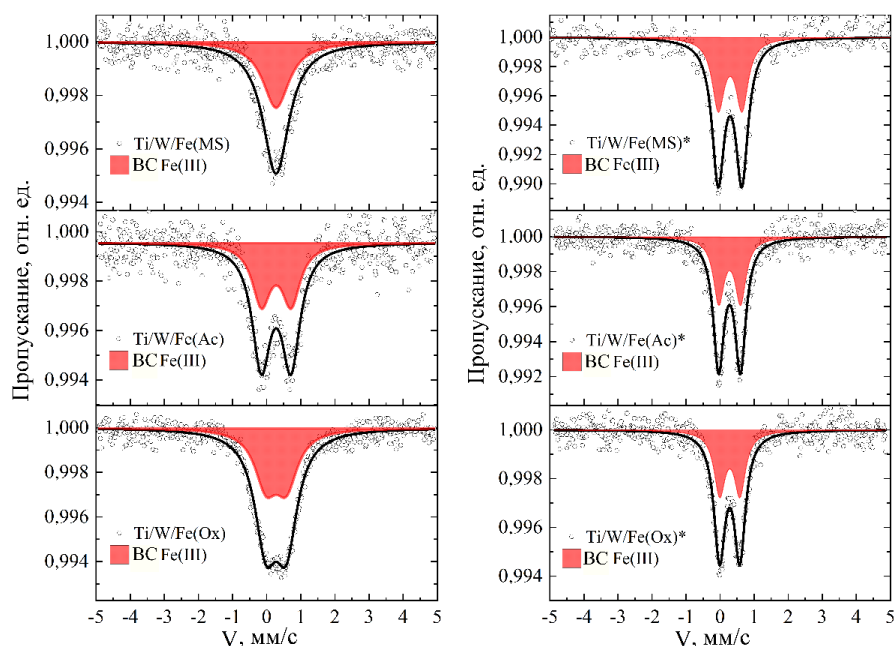


Рисунок 32 – Мёссбауэровские спектры исследуемых образцов: точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация спектров с помощью программы WinNormos. Красным цветом выделены спектральные компоненты

Таблица 12 – Параметры Мёссбауэровских спектров Fe-, W-содержащих образцов

Образец	δ , мм/с	Δ , мм/с	Γ , мм/с	Относительная площадь, %	Состояние
Ti/W/Fe(MS)	0,38	–	0,94	100	BC Fe(III)
Ti/W/Fe(MS)*	0,39	0,70	0,44	100	BC Fe(III)
Ti/W/Fe(Ас)	0,38	0,87	0,66	100	BC Fe(III)
Ti/W/Fe(Ас)*	0,38	0,64	0,39	100	BC Fe(III)
Ti/W/Fe(Ох)	0,38	0,60	0,79	100	BC Fe(III)
Ti/W/Fe(Ох)*	0,39	0,60	0,40	100	BC Fe(III)

Следует отметить, что в случае образца Ti/W/Fe(MS) наблюдается несоответствие между высокой симметрией сферического окружения железа, о чем свидетельствует отсутствие квадрупольного расщепления (наличие синглета), и

увеличенной шириной линии Γ , указывающей на аморфную структуру. Можно предположить, что кристаллические фазы, не содержащие железо (например, WO_3 и TiO_2) влияют на железосодержащую фазу, делая ее окружение более аморфным.

Мёссбауэровские спектры отожженных ПЭО-покрытий демонстрируют дублетную форму с одинаковым изомерным сдвигом, но различным квадрупольным расщеплением, согласно которому образцы можно расположить в ряд: $\text{Ti/W/Fe(MS)}^* > \text{Ti/W/Fe(Ac)}^* > \text{Ti/W/Fe(Ox)}^*$. Например, после отжига образца Ti/W/Fe(MS) непосредственное окружение ионов Fe(III) в покрытии искажается (становится менее симметричным), о чем свидетельствует расщепление синглетного спектрального компонента на дублет. Напротив, после отжига образца Ti/W/Fe(Ac) он становится менее искаженным (более симметричным), а квадрупольное расщепление и ширина линии уменьшаются. В свою очередь, после отжига образца Ti/W/Fe(Ox) квадрупольное расщепление остается неизменным, но ширина линии уменьшается, а непосредственное окружение становится более симметричным.

Следует отметить, что после отжига для всех покрытий наблюдалось уменьшение Γ , что указывает на увеличение степени кристалличности структуры. Это подтверждается данными РФА для отожженных образцов.

Таким образом, данные Мёссбауэровские спектроскопии позволили установить (1) присутствие трехвалентного железа во всех сформированных исходных и отожженных ПЭО-покрытиях, (2) сферическую симметрию окружения железа в исходном образце Ti/W/Fe(MS) , (3) увеличение степени кристалличности образцов после отжига.

4.2.5 Результаты РФЭС Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий

На рисунке 33а показаны обзорные спектры приповерхностных слоев образца Ti/W/Fe(Ox) до и после отжига. Соответствующие энергии связи $E_{\text{св}}$ основных элементов для всех композитов приведены в таблице 13. Основные пики соответствуют электронным состояниям C 1s, O 1s, W 4f, Fe 2p, N 1s и Na 1s.

Спектры высокого разрешения O 1s, Fe 2p и W 4f для образцов Ti/W/Fe(Ox) и Ti/W/Fe(Ox)* показаны на рисунке 33б–г.

Углерод (C 1s) присутствует во всех образцах в различных химических состояниях. Основной вклад вносят связи C–C и C–H (284,9–285,2 эВ) [173], которые типичны для органических загрязнений или остатков электролита. Полосы с энергиями 287,0–288,2 эВ соответствуют связям C–O и C–N [239], а также карбонильным группам C=O и O=C–O (289,0 эВ) [173]. Концентрация углерода в приповерхностных слоях исследуемых ПЭО-покрытий варьируется от 6,6 до 12,0 ат. %. Отжиг удаляет адсорбированные углеводородные загрязнения путем окисления углеродсодержащих групп (C–C, C–O) до CO/CO₂, что приводит к снижению содержания углерода в покрытии и очищению поверхности.

Кислород O 1s на поверхности покрытия существует в трех основных химических состояниях. Основная компонента с $E_{\text{св}} = 530,8\text{--}531,6$ эВ соответствует связям металл–кислород (W–O, Ti–O, Fe–O) и кислородным вакансиям (O_{vac}), составляя 76–93% от общего содержания кислорода (таблицы 13 и 14, рисунок 33б). Этот доминирующий вклад указывает на преобладание оксидов, таких как WO₃, TiO₂ и Fe-,W-содержащих кислородных соединений [180,181]. Вторая компонента ($E_{\text{св}} = 531,9\text{--}533,3$ эВ), содержание которой варьируется от 7% до 24% и значительно уменьшается после отжига, связан с карбонильными группами (C=O), гидроксильными группами (O–H) и адсорбированной водой [178,240].

После отжига при 800 °C происходят значительные изменения в распределении состояний кислорода. Процентное содержание решеточного кислорода увеличивается до 86–93%, что связано с процессами кристаллизации и образованием упорядоченных фаз вольфрамата (NaFe(WO₄)₂, Fe₂WO₆). В то же время процентное содержание гидроксильных групп и адсорбированной воды снижается до 7–14% из-за дегидратации.

На рисунке 33в показано, что спектры W 4f исходного и отожженного образцов состоят из хорошо разрешенных дублетных пиков, расщепленных вследствие спин-орбитальных взаимодействий, соответствующих состояниям W 4f_{7/2} и W 4f_{5/2}. В таблице 13 приведены энергии связи для линии W 4f_{7/2}. Для W 4f_{7/2}

можно идентифицировать значения энергии связи 35,3–36,7 и 32,0–34,5 эВ, которые приписывают состояниям W^{6+} и W^{4+}/W^{5+} соответственно [178]. Согласно данным в таблице 13, W^{6+} преобладает в форме WO_3 или вольфраматов во всех образцах. Присутствие более восстановленных W^{4+}/W^{5+} может быть связано с образованием WO_{3-x} [241] или кристаллизацией натрий-вольфрамовых бронз в покрытиях (рисунок 29 и 30). Сравнение данных ЭДА (слой глубиной 1–2 мкм, таблица 10) и РФЭС (поверхностный слой 3 нм, таблица 13) показывает, что поверхностные слои всех образцов обогащены вольфрамом по сравнению с основной массой покрытия.

В приповерхностных слоях всех образцов железо (Fe 2p) преобладает в двух состояниях: Fe^{3+} (712,4–713,3 эВ) и Fe^{2+} (709,7–711,1 эВ) (таблица 13) [242]. Ионы Fe^{3+} могут соответствовать аморфным формам Fe_2O_3 или $Fe_2(WO_4)_3$, а также кристаллическому $Fe_2(WO_4)_3$, обнаруженному в образце Ti/W/Fe(MS). Металлическое железо Fe^0 ($E_{св} = 708,8$ эВ [243]) было обнаружено только в отожженном образце Ti/W/Fe(Ox)* (рисунок 33г). Присутствие частично или полностью восстановленного железа (Fe^{2+} и Fe^0) в приповерхностных слоях противоречит данным мёссбауэровской спектроскопии, которая показала, что в объеме ПЭО-покрытий железо находится в виде Fe^{3+} . Появление сигнала Fe^{2+}/Fe^0 в спектре (рисунок 33в) может быть обусловлено восстановлением поверхности во время травления ионами Ag^+ , в то время как мёссбауэровская спектроскопия, исследующая объем покрытия, указывает преимущественно на Fe^{3+} . Кроме того, подготовка образцов перед мёссбауэровскими исследованиями включала удаление покрытия с титановой подложки, что могло привести к окислению восстановленных форм железа при контакте с атмосферным кислородом.

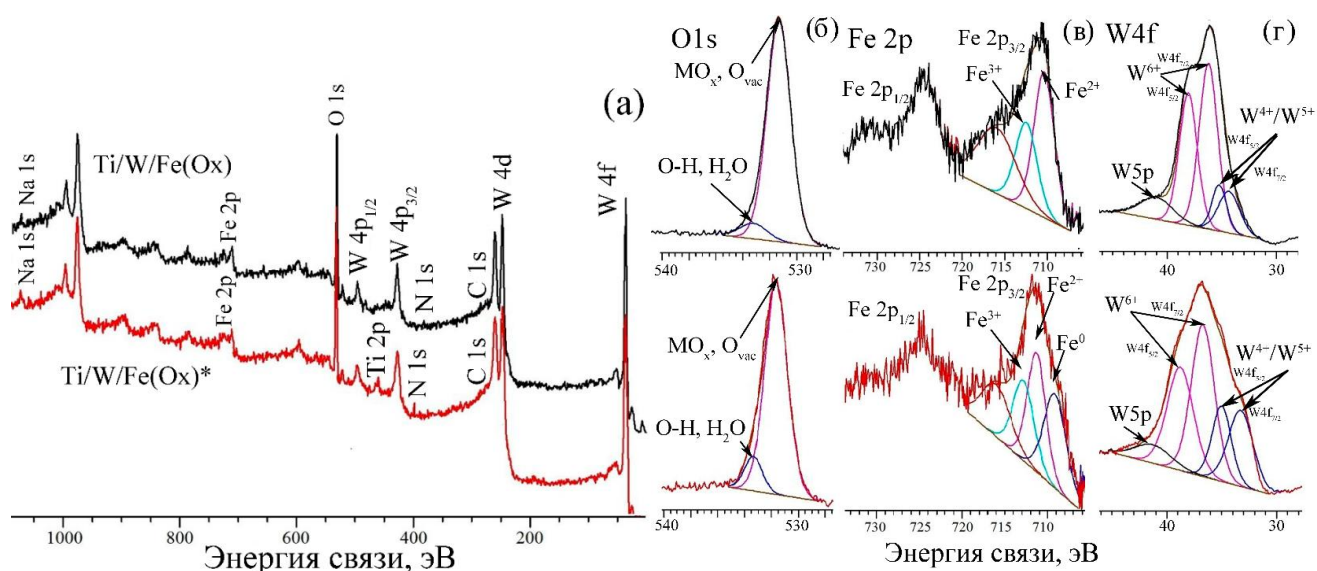


Рисунок 33 – Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры для исходного Ti/W/Fe(Ox) и отожженного Ti/W/Fe(Ox)* образцов (а) и спектры высокого разрешения O2s (б), Fe 2p (в) и W 4f (г). Спектры исходного образца показаны черным цветом (вверху), а спектры отожженного образца – красным (внизу)

Азот (N1s) присутствует в двух формах с энергиями связи 399,0–400,9 эВ и 397,2–398,8 эВ, которые можно отнести к нитридам металлов (N–Ti) и группам N–N [178] соответственно. Источником азота в покрытиях являются аминогруппы ЭДТА.

Натрий (Na1s) в низкой концентрации (1,0–1,6 ат. %) присутствует в виде Na^+ (1072,0–1073,0 эВ). Натрий является компонентом натрий-вольфрамовой бронзы и натрий-железо-вольфрамата ($\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$), образующегося после отжига.

Титан (Ti 2p) обнаружен только в двух отожженных образцах: Ti/W/Fe(Ac)* и Ti/W/Fe(Ox)* и находится в состоянии Ti^{4+} ($E_{\text{св}}=459,0\text{--}460,0$ эВ). Его появление, возможно, обусловлено диффузией Ti из подложки в результате окисления во время термообработки. В более толстом покрытии Ti/W/Fe(MS)* титан не обнаружен, что согласуется с его более низкой концентрацией в этом покрытии согласно данным ЭДА.

Таблица 13 – Энергии связи $E_{св}$ (эВ) и концентрации C (ат. %/доли %) элементов для приповерхностных слоев образцов с ПЭО-покрытием по данным РФЭС

Образец ▶	Ti/W/Fe(MS)			Ti/W/Fe(MS)*			Ti/W/Fe(Ас)			Ti/W/Fe(Ас)*			Ti/W/Fe(Оx)			Ti/W/Fe(Оx)*		
	$E_{св}$	C		$E_{св}$	C		$E_{св}$	C		$E_{св}$	C		$E_{св}$	C		$E_{св}$	C	
C1s	287,3	<u>1,7</u> 24	7,2	289,0	<u>2,2</u> 18	12,0	288,0	<u>2,7</u> 30	9,0	287,0	<u>1,9</u> 24	8,0	288,2	<u>0,8</u> 13	6,6	-	-	7,6
	284,9	<u>5,5</u> 76		285,0	<u>9,8</u> 82		285,2	<u>6,3</u> 70		285,0	<u>6,1</u> 76		285,0	<u>5,8</u> 87		285,0	<u>7,6</u> 100	
O1s	532,2	<u>11,0</u> 18	60,0	531,9	<u>13</u> 24	54,0	532,3	<u>6,6</u> 12	51,6	532,1	<u>7,5</u> 14	53,5	533,2	<u>4,2</u> 7	59,8	533,3	<u>5,7</u> 11	48,8
	531,0	<u>49,0</u> 82		530,8	<u>41</u> 76		531,3	<u>45,0</u> 88		530,8	<u>46,0</u> 86		531,4	<u>55,6</u> 93		531,6	<u>43,1</u> 89	
W4f _{7/2}	35,9	<u>20,9</u> 87	24,0	35,6	<u>18</u> 81	22,3	36,0	<u>16,9</u> 80	21,1	35,3	<u>16,4</u> 71	23,3	36,2	<u>18,0</u> 78	23,0	36,7	<u>20,9</u> 65	32,1
	33,9	<u>3,1</u> 13		32,6	<u>4,3</u> 19		33,9	<u>4,2</u> 20		32,0	<u>6,9</u> 29		34,5	<u>5,0</u> 5		33,3	<u>11,2</u> 35	
Fe 2p	713,3	<u>1,1</u> 30	3,7	712,4	<u>2,0</u> 38	5,5	712,4	<u>2,6</u> 49	5,3	712,8	<u>2,2</u> 36	6,2	712,7	<u>1,7</u> 36	4,8	712,9	<u>0,8</u> 28	2,8
	711,0	<u>2,6</u> 70		710,2	<u>3,5</u> 62		710,6	<u>2,7</u> 51		709,7	<u>4,0</u> 64		710,6	<u>3,1</u> 64		711,1	<u>1,2</u> 44	
	-	-		-	-		-	-		-	-		-	-		708,8	<u>0,8</u> 28	
N1s	400	<u>3,1</u> 80	3,9	399,0	<u>5,1</u> 100	5,1	400,9	<u>5,8</u> 50	11,7	399,0	<u>5,4</u> 100	5,4	400,2	<u>1,2</u> 28	4,4	400,6	<u>0,9</u> 21	4,3
	397,2	<u>0,8</u> 20		-	-		398,3	<u>5,9</u> 50		-	-		397,7	<u>3,2</u> 72		398,8	<u>3,4</u> 79	
Na1s	1072,8	<u>1,0</u> 100	1,0	1072,0	<u>1,0</u> 100	1,0	1073,0	<u>1,3</u> 100	1,3	1072,0	<u>1,4</u> 100	1,4	1072,6	<u>1,6</u> 100	1,6	1073,0	<u>1,6</u> 100	1,6
Ti 2p	-	-	0	-	-	0	-	-	0	459,0	<u>2,2</u> 100	2,2	-	-	0	460,0	<u>2,9</u> 100	2,9

Таблица 14 – Диапазоны энергий связи, определенные методом РФЭС, и соответствующие химические группы

Элемент	$E_{св}$, эВ	Химическое состояние, группы	Ссылка
C1s	288,2–289,0	C=O, O=C–O	[173]
	287,0–287,3,	C–O, C–N	[239]
	284,9–285,2	C–C, C–H	[173]
O1s	531,9–533,3	O=C, O–H, H ₂ O	[182,240]
	530,8–531,6	MO _x , O _{vac}	[180,181]
W4f _{7/2}	35,3–36,7	W ⁶⁺	[178]
	32,0 – 34,5	W ⁴⁺	
Fe 2p	712,4–713,3	Fe ³⁺	[242]
	709,7–711,1	Fe ²⁺	
	708,8	Fe ⁰	[243]
N1s	399,0–400,9	Ti–N	[178]
	397,2–398,8	N–N	
Na1s	1072,0–1073,0	Na ⁺	[178]
Ti 2p	459,0–460,0	Ti ⁴⁺ (TiO ₂)	[178]

4.2.6 Оптические свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Спектры диффузного отражения всех Fe-, W-содержащих покрытий имеют схожий вид (рисунок 34а). Присутствие железа в покрытиях приводит к красному сдвигу края поглощения, что указывает на сужение запрещенной зоны по сравнению со спектрами ПЭО-покрытий, содержащих только WO₃ и TiO₂. После высокотемпературного отжига наблюдается сужение пика поглощения, которое связано с процессами кристаллизации и уменьшением количества дефектов в структуре материала. Широкие полосы поглощения в видимом диапазоне (470–550 нм) обусловлены ионами Fe³⁺ [244].

Значения E_g для всех не отожжённых образцов приблизительно равны и составляют 1,46–1,50 эВ, рисунок 34б. Для отожженных образцов значения E_g несколько выше и составляют ~1,75–1,91 эВ. Учитывая многофазную природу покрытий, эти значения, очевидно, являются средними для различных компонентов покрытия. Тем не менее, полученные значения согласуются с данными для Fe₂WO₆ ($E_g = 1,55–1,7$ эВ для $n=2$ и $E_g = 1,87$ для $n=1/2$) [245,246] и для NaFe(WO₄)₂ ($E_g = 2,3$ эВ для $n = 1/2$) [244].

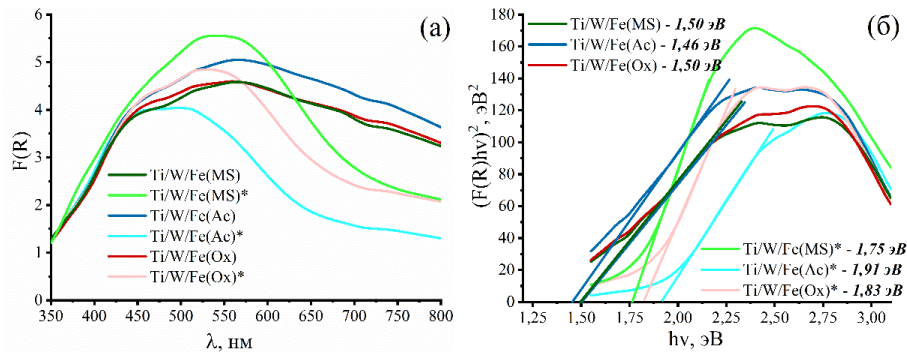


Рисунок 34 –Спектры поглощения в координатах Кубелки–Мунка (а) и графики Тауца (б) для Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий

4.2.7 Электрохимические свойства ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с различными солями железа (II)

На рисунке 35а показаны диаграммы Боде (модуль импеданса $|Z|$ в зависимости от частоты f) для покрытия Ti/W/Fe(MS), записанные при различных приложенных потенциалах от $-1,00$ до $+1,50$ В (отн. Ag/AgCl) в естественно аэрированном $0,1$ М Na_2SO_4 . Каждая кривая соответствует фиксированному потенциалу, значения потенциалов (красный \rightarrow синий) указаны в легенде. Модуль импеданса увеличивается с уменьшением частоты и демонстрирует сильную зависимость от приложенного потенциала: при $E \leq 0,25$ В модуль импеданса минимален ($|Z| \sim 10^2$ Ом·см²), тогда как при более высоких потенциалах ($E > 0,25$ В) он значительно возрастает до 10^3 Ом·см². Такое поведение отражает зависимость от потенциала стабильность пассивной пленки, которая обеспечивает повышенную защиту при анодной поляризации. После отжига (рисунок 35г) значения модуля импеданса демонстрируют более высокие значения на всех частотах, что указывает на существенное улучшение коррозионной стойкости.

Значения модуля импеданса (рисунок 35б) образца Ti/W/Fe(Ac) сопоставимы со значениями для Ti/W/Fe(MS), но падают до $|Z| \sim 10^1 - 10^2$ Ом·см² при потенциалах выше $0,75$ В. Это отражает более пористую природу покрытия с ослабленными защитными свойствами. После отжига при 800 °С модуль импеданса покрытия Ti/W/Fe(Ac)* (рисунок 35д) значительно увеличивается при всех потенциалах по сравнению с его исходным аналогом (рисунок 35б): на низких частотах (< 1 Гц) $|Z|$ модуль импеданса увеличивается с $\sim 10^1 - 10^2$ Ом·см² до $> 10^3$ Ом·см², что указывает на некоторое улучшение барьерных свойств. Зависимость от потенциала

становится более выраженной: $|Z|$ достигает $\sim 10^3\text{--}10^4$ Ом·см² при анодных потенциалах ($E \geq 1,00$ В), оставаясь при этом высоким даже при катодных потенциалах ($E \leq -0,25$ В). Это говорит о том, что термическая обработка способствует уплотнению и кристаллизации оксидного слоя.

На рисунке 35в показано, что образец Ti/W/Fe(Ox) демонстрирует самый высокий импеданс среди всех исходных образцов, при этом $|Z|$ достигает $\sim 5 \cdot 10^3$ Ом·см². Это говорит о том, что покрытия Ti/W/Fe(Ox) образуют более эффективный барьер против проникновения хлорид-ионов по сравнению с покрытиями Ti/W/Fe(As). В случае образца Ti/W/Fe(As) отжиг снижает барьерные свойства покрытия, возможно, вследствие образования более дефектной структуры.

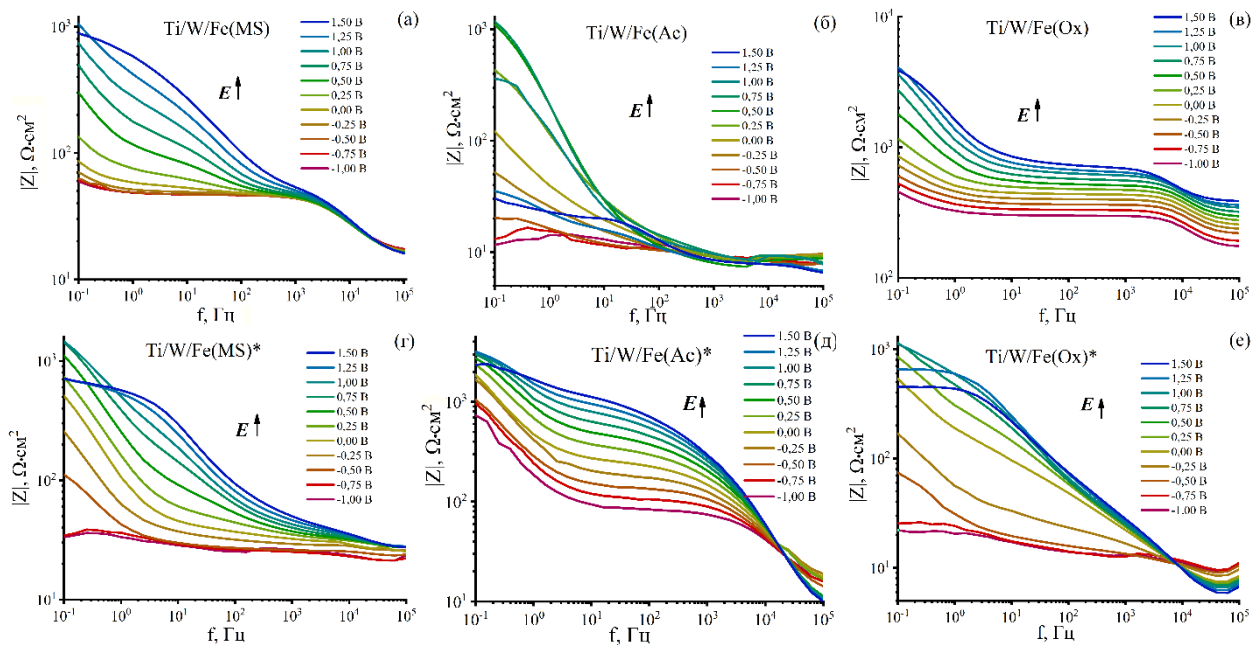


Рисунок 35 – Диаграммы Боде для исследованных образцов: эволюция модуля импеданса $|Z|$ с приложенным потенциалом (от $-1,0$ до $+1,5$ В отн. Ag/AgCl)

Для определения типа проводимости и оценки концентрации носителей заряда в синтезированных покрытиях был проведен анализ Мотта-Шоттки (рисунок 36). Полученные зависимости для всех исследованных образцов демонстрируют линейные участки с положительным наклоном, что типично для полупроводников n -типа.

Количество носителей заряда, определенное по наклону на рис. 36, представлено в таблице 15. 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 потенциала плоской зоны, поскольку для достижения состояния плоской зоны необходимо приложить более высокий положительный потенциал. После отжига потенциал плоских зон E_{FB} для каждого из образцов смещается от $-0,18$ В до $+0,22$ В для Ti/W/Fe(MS), от $-0,18$ В до $+0,02$ В для Ti/W/Fe(Ac) и от $-0,37$ В до $+0,09$ В для Ti/W/Fe(Ox). 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_3 и TiO_2 , которые являются типичными полупроводниками n -типа.

Положительный потенциал плоской зоны для всех отожженных покрытий ПЭО указывает на локализацию отрицательного заряда в приэлектродном пространстве на стороне электролита, по-видимому, из-за адсорбции групп OH^- на поверхности образца.

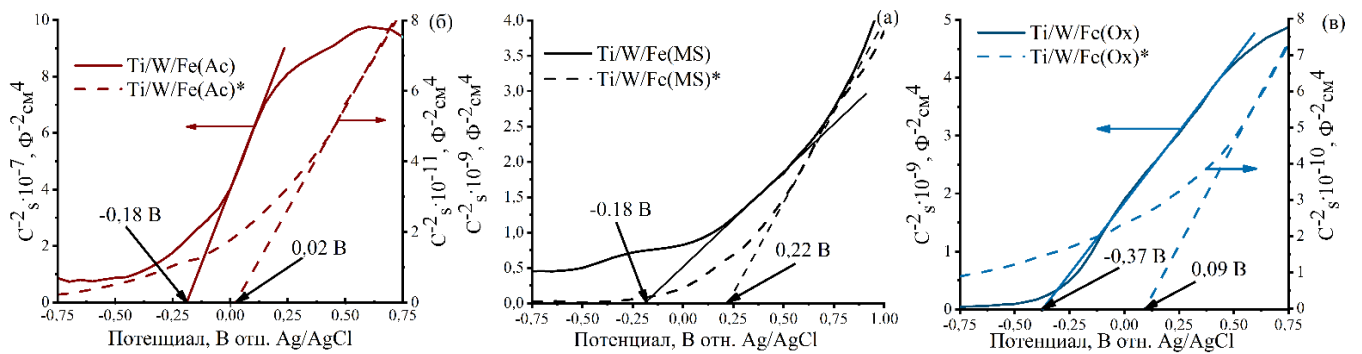


Рисунок 36 – Диаграммы Мотта-Шоттки при 1 кГц для Fe-, W-содержащих пленочных композитов в $0,1$ М Na_2SO_4

Таблица 15 – Количество (N_D) носителей заряда для всех композитов

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)*	$7,1 \cdot 10^{19}$

4.2.8 Фотокаталитические свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Фотокаталитические испытания Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий, полученных в электролитах с различными солями железа (II), проводились в течение 3 ч при pH 3, 5, 7 и 9 с добавлением H_2O_2 при облучении видимым и УФ светом.

На рисунке 37 показаны спектры поглощения раствора МО в диапазоне 250–600 нм до и после фотокаталитических испытаний. В спектре поглощения исходного раствора МО имеется два характерных пика при 270 нм и 460 нм, обусловленных бензольным кольцом и азосвязью $-N=N-$ соответственно. Оба этих пика сохраняются только в контрольной эксперименте. Во всех остальных случаях после фотокаталитических испытаний первый пик исчезает, а интенсивность второго пика резко падает, что указывает на разрушение азосвязи и ароматических колец [247,248].

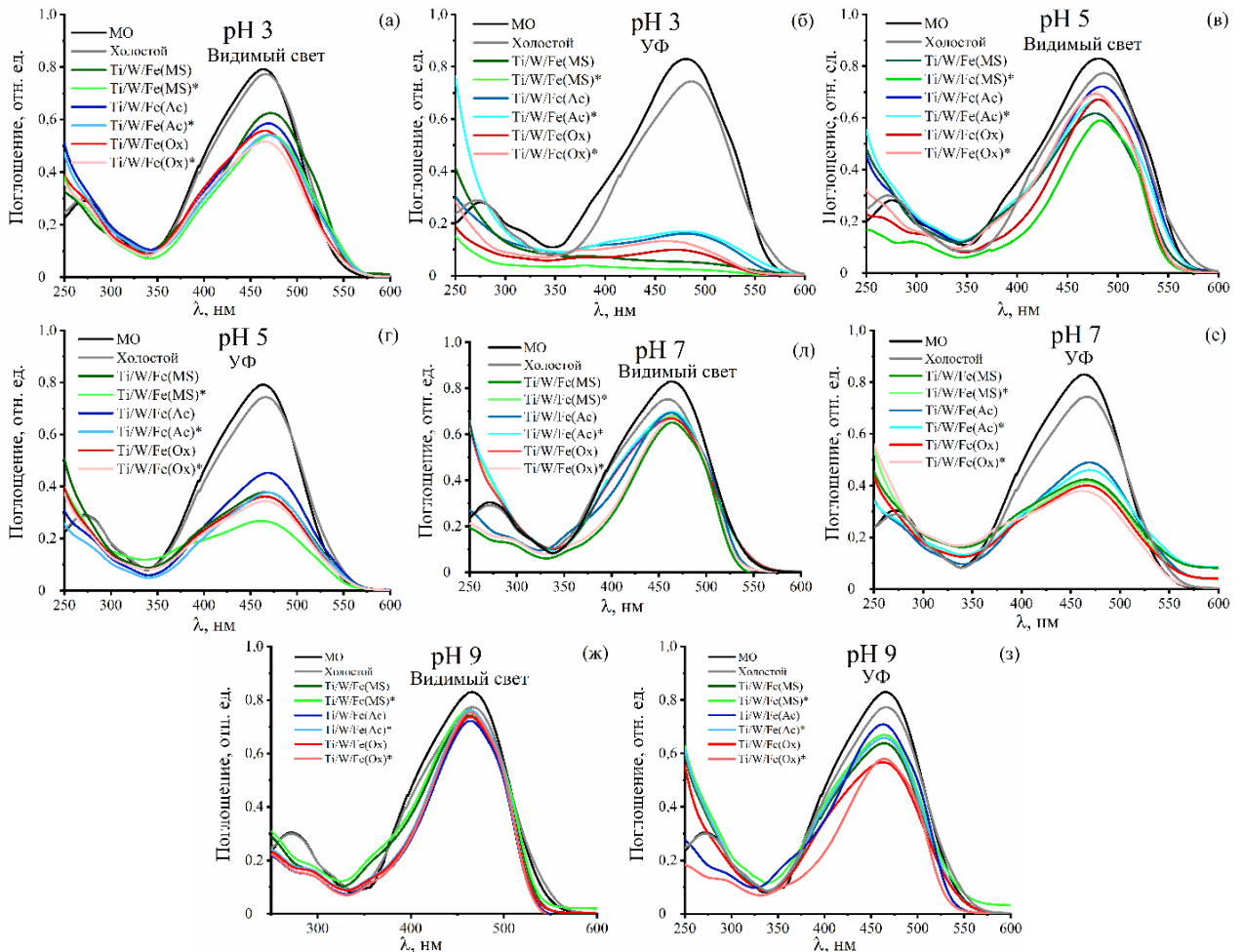


Рисунок 37 – Спектры поглощения раствора МО (pH 3, 5, 7 и 9) до и после фотокаталитических испытаний

Степень деградации МО оценивали по уменьшению максимума поглощения при 460 нм. Степень деградации МО, достигнутая за 3 ч в присутствии Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий приведена на рисунке 38. Анализ рисунка 38 показывает, что эффективность фотокаталитического процесса в видимой и УФ-областях спектра зависит как от используемого в качестве катализатора композита, так и от pH среды. Во всех случаях деградация МО была максимальной в кислой среде и снижалась с увеличением pH.

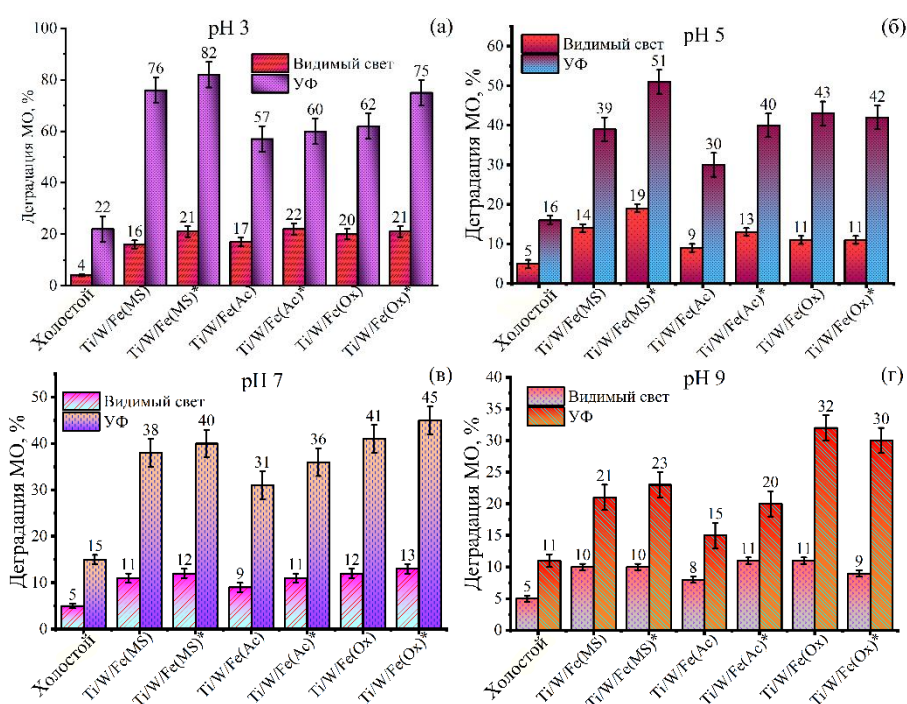


Рисунок 38 – Степень деградации МО в присутствии Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий, после 3 часов облучения видимым/УФ-светом в различных средах: pH 3 (а), pH 5 (б), pH 7 (в), pH 9 (г)

При pH 3 для всех образцов наблюдалось заметное уменьшение интенсивности полосы поглощения в видимом диапазоне и почти полное исчезновение полосы поглощения в УФ-диапазоне (рисунок 37 а, б). На образцах Ti/W/Fe(MS) и Ti/W/Fe(MS)* степень деградации МО при УФ-облучении была самой высокой – 76 и 82 % соответственно. Такое поведение Fe-,W-содержащих образцов, обусловлено благоприятными условиями для фото-Фентон-процесса в кислой среде, где ионы Fe^{3+} могут эффективно участвовать в цикле восстановления с образованием гидроксильных радикалов. При облучении видимым светом эффективность процесса была значительно ниже. Однако наблюдалось устойчивое

снижение концентрации МО, что указывает на достаточную чувствительность системы к длинноволновому излучению, вероятно, из-за узкой запрещенной зоны покрытия (рисунок 34б).

Для описания кинетики деградации МО под воздействием УФ и видимого излучения использовалось кинетическое уравнение первого порядка:

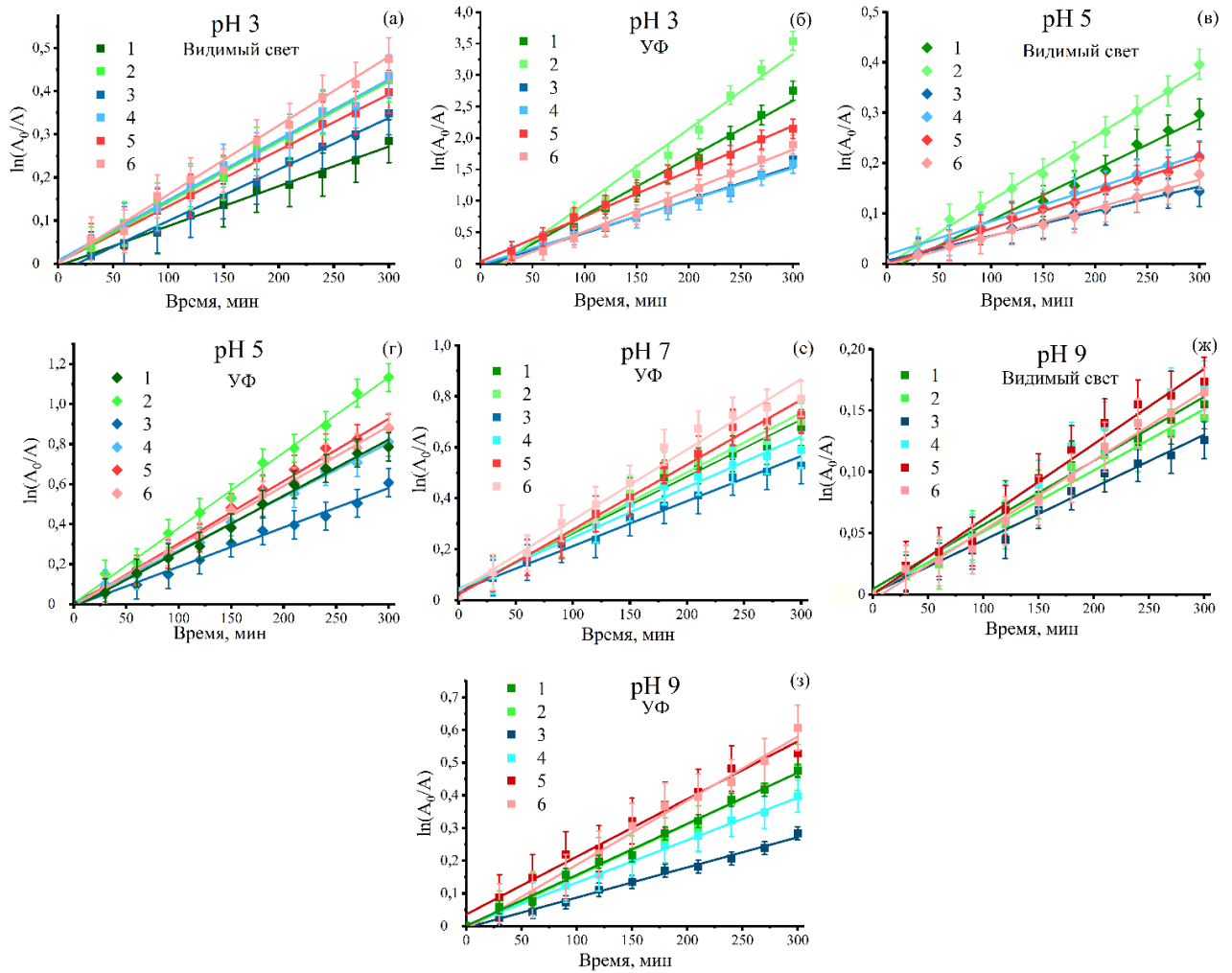
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (49)$$

где C_0 и C (мг/л) – начальная и конечная концентрации МО в растворе соответственно; k – константа скорости деградации МО; t – время реакции. Закон Бугера–Ламберта–Бера устанавливает связь между концентрацией раствора C и его поглощением A : $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$, где ε – молярный коэффициент поглощения, а l – длина пути. Поэтому константу (k) можно определить из уравнения:

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt \quad (50)$$

Согласно графикам, на рисунке 39, показанным для исходных и отождженных образцов, $\ln(A_0/A)$ является линейной функцией времени с коэффициентом аппроксимации $R^2 > 0,99$.

Полученные значения констант скорости деградации МО приведены в таблице 16. Почти для всех образцов самая высокая скорость деградации МО была достигнута в кислой среде (pH 3) при УФ-облучении. В этих условиях самая высокая константа скорости деградации МО $k = 11,9 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, была получена для образца Ti/W/Fe(MS)*.



1 – Ti/W/Fe(MS), 2 – Ti/W/Fe(MS)*, 3 – Ti/W/Fe(Ас),
4 – Ti/W/Fe(Ас)*, 5 – Ti/W/Fe(Ох), 6 – Ti/W/Fe(Ох)*

Рисунок 39 – Кинетические кривые деградации МО при различных значениях pH под воздействием УФ и видимого света в присутствии Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Таблица 16 – Константы скорости реакции деградации МО при различных значениях pH в присутствии Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Образец	$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$							
	pH 3		pH 5		pH 7		pH 9	
	Видимый свет	УФ	Видимый свет	УФ	Видимый свет	УФ	Видимый свет	УФ
Ti/W/Fe(MS)	0,9	9,1	1,0	2,7	0,6	2,2	0,5	1,6
Ti/W/Fe(MS)*	1,4	11,9	1,3	3,8	0,6	2,3	0,5	1,6
Ti/W/Fe(Ас)	1,2	5,1	0,5	1,9	0,6	1,8	0,4	0,9
Ti/W/Fe(Ас)*	1,4	5,3	0,7	2,7	0,6	1,9	0,6	1,3
Ti/W/Fe(Ох)	1,3	6,5	0,7	3,1	0,7	2,6	0,6	1,7
Ti/W/Fe(Ох)*	1,6	7,2	0,6	2,9	0,7	2,8	0,6	1,9

Следует отметить, что в условиях УФ-облучения деградация МО с наиболее высокой скоростью в присутствии Ti/W/Fe(MS)* образца происходит только в

кислой и слабокислой среде (рН 3 и рН 5). В нейтральной и щелочной средах (рН 7 и рН 9) более активен отожженный образец Ti/W/Fe(Ox)^* . Во всех случаях образцы Ti/W/Fe(As)^* и Ti/W/Fe(Ox)^* менее активны при УФ-облучении.

4.2.9 Кисотно-основные свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Согласно [153], фотокаталитические свойства образцов в водных растворах зависят от кислотно-основных свойств их поверхности, которые определяют ее взаимодействие с растворенным красителем. Для объяснения более высокой фотоактивности образцов в кислой среде необходимо было оценить кислотно-основные свойства поверхностей покрытий и определить точку нулевого заряда.

С этой целью образцы погружали в дистиллированную воду и изучали изменение рН во времени (рисунок 40). Все кривые $\text{pH}=f(t)$ на рисунке 40 проходят через минимум, после чего рН воды повышается и стабилизируется. Резкое снижение рН в первые секунды после погружения образцов в воду указывает на наличие кислотных центров Льюиса на их поверхностях. Это могут быть ионы W^{6+} и Fe^{3+} , которые адсорбируют молекулы воды посредством кислотного механизма с выделением протонов. Дальнейшее повышение рН (до установления адсорбционно-десорбционного равновесия) может быть вызвано сорбцией протонов на протон-акцепторных участках, что косвенно подтверждается данными РФЭС, показывающими наличие как решеточного кислорода, так и гидроксильных групп на поверхности всех покрытий (рисунок 33, таблицы 13 и 14).

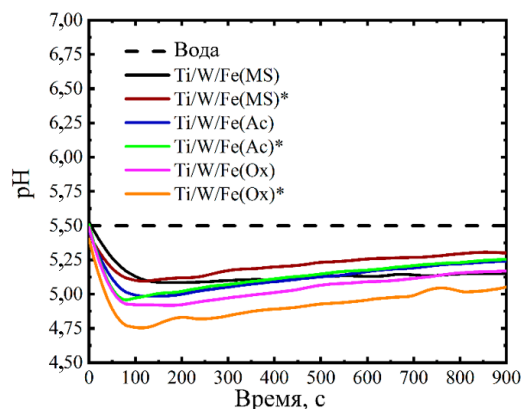


Рисунок 40 – Зависимость рН воды от времени в присутствии Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Значения pH изоионных состояний поверхностей ПЭО-покрытий, определенные после достижения адсорбционно-десорбционного равновесия (после 800 с их погружения), составляют 5,0–5,25 (рисунок 40). Для измерений, проведенных в воде, эти значения соответствуют точкам нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$). Полученные значения указывают на слабокислое состояние поверхности рассматриваемых образцов. Наиболее выраженные кислотные свойства проявляют образцы, образованные в электролите, содержащем оксалат железа. Согласно данным, представленным в разделе 3.9, при $pH_{MO} (6,8) > pH_{ТНЗ} (5,0–5,25)$ поверхность Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий заряжена отрицательно. Следовательно, по аналогии с Co-,W-содержащими ПЭО-покрытиями, адсорбция отрицательно заряженного MO на отрицательно заряженных поверхностях будет затруднена из-за электростатических сил отталкивания между ними. Очевидно, что снижение адсорбции MO является одной из причин снижения фотокаталитической активности ПЭО-покрытий с увеличением pH среды.

4.2.10 Энергетические диаграммы и механизм фотокаталитической реакции для Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Энергетические диаграммы были построены наиболее активного (при pH 3) Ti/W/Fe(MS)* образца, в котором по данным РФА (рисунки 29б и 30б) основными фазами являются TiO_2 , WO_3 , Fe_2WO_6 и $NaFe(WO_4)_2$. Положения энергетических уровней для указанных фаз были рассчитаны, используя метод электроотрицательностей по Малликену (таблица 17).

Таблица 17 – Значения электроотрицательности полупроводника по Малликену χ_M , энергии запрещенной зоны E_g , зоны проводимости $E_{ЗП}$ и валентной зоны $E_{ВЗ}$ для отдельных полупроводников, входящих в Ti/W/Fe(MS)* покрытие

Полупроводник	χ_M , эВ	E_g , эВ	$E_{ЗП}$, эВ	$E_{ВЗ}$, эВ
TiO_2	5,81	3,1 [249]	-0,25	2,87
WO_3	6,59	2,8 [250]	0,69	3,49
Fe_2WO_6	6,18	1,7 [86]	0,83	2,53
$NaFe(WO_4)_2$	6,03	2,3 [244]	0,38	2,68

При облучении покрытий УФ-светом электроны в каждом из полупроводников перемещаются из ВЗ в ЗП (черные стрелки на рисунке 41),

оставляя дырки в ВЗ (уравнение 51). Исходя из положений ЗП и ВЗ (таблиц 16), образцы можно расположить в ряду возрастания ЗП: $\text{TiO}_2 > \text{NaFe}(\text{WO}_4)_2 > \text{WO}_3 > \text{Fe}_2\text{WO}_6$, и в ряду ВЗ: $\text{WO}_3 > \text{TiO}_2 > \text{NaFe}(\text{WO}_4)_2 > \text{Fe}_2\text{WO}_6$. Учитывая, что электроны могут переходить на более положительные уровни, а дырки – на менее положительные, можно рассмотреть следующие возможные пути перехода для фотогенерированных носителей заряда в фотокатализаторе с четвертичной гетероструктурой. Фотогенерированные электроны из ЗП(TiO_2) могут постепенно мигрировать в ЗП($\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$), а затем в ЗП(Fe_2WO_6), куда они также могут мигрировать из ЗП(WO_3). В то же время дырки из ВЗ(TiO_2) и ВЗ(WO_3) будут перемещаться в валентные зоны $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ и Fe_2WO_6 соответственно. Эти перемещения дырок и электронов показаны оранжевыми стрелками на рисунке 41. Кроме того, фотогенерированные электроны могут восстанавливать катионы Fe^{3+} до Fe^{2+} в вольфраматах железа ($\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ и Fe_2WO_6), что также снижает скорость рекомбинации заряда.

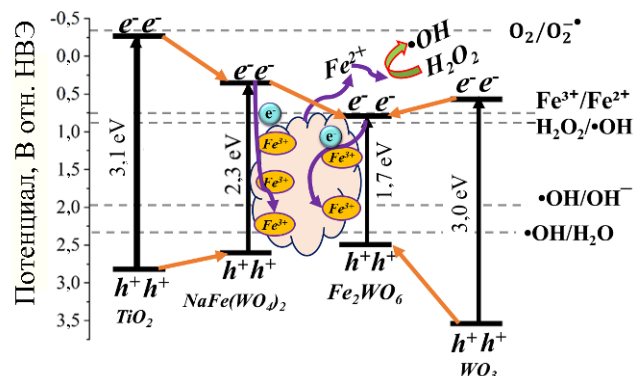
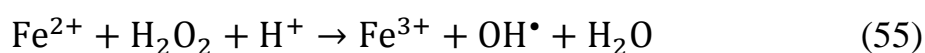
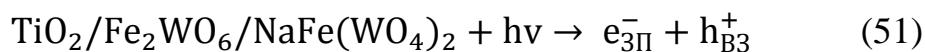


Рисунок 41 – Предложенный механизм деградации МО в присутствии Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий

На основе рассчитанных значений $E_{\text{ЗП}}$ и $E_{\text{ВЗ}}$ полупроводников, входящих в состав покрытий (таблица 17), и потенциалов окислительно-восстановительных процессов (пунктирные линии на рисунке 41) наиболее вероятными являются взаимодействия дырок валентных зон с молекулами воды или гидроксильными ионами (уравнения 51, 52) и H_2O_2 с электронами зон проводимости (уравнение 53) с образованием гидроксильных радикалов. Радикалы $\bullet\text{OH}$ также могут образовываться в результате каталитического разложения H_2O_2 в присутствии ионов Fe^{2+} (уравнение 55), восстановленными из Fe^{3+} (уравнение 54).

Образующиеся гидроксильные радикалы атакуют молекулы МО, разрушая азогруппу ($-N=N-$) и ароматические фрагменты (уравнение 56) [251].



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 пероксида водорода в кислой среде образуются реакционноспособные частицы – радикалы., тогда как в щелочной среде это в основном молекулярный кислород [252]. Во-вторых, повышение pH приводит к ускорению гидролиза катионов железа, замедляя цикл $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (уравнения 54, 55) и снижая эффективность фото-Фентон-процесса

ГЛАВА 5 Fe-,Co-,W-СОДЕРЖАЩИЕ ПЭО-ПОКРЫТИЯ

5.1 Характеристика электролитов

Для выяснения синергетического действия вольфраматов кобальта и железа на фотокаталитические свойства покрытий, были получены покрытия в вольфраматных электролитах, содержащих одновременно комплексы железа и кобальта в различных соотношениях. С этой целью ПЭО-обработка титана проводилась в электролитах на основе вольфрамата натрия с различным различным мольным соотношением этилендиаминоацетатных комплексов Fe-ЭДТА и Co-ЭДТА (таблица 18). В таблице 18 приведены обозначения электролитов и полученные образцов. Для сравнительного исследования образцы с ПЭО-покрытиями, обозначенные как Ti/W, формировали в электролите W γ .

Во всех случаях приготовленные электролиты представляли собой прозрачные истинные растворы, внешний вид которых показан на вставке к рисунку 42, а характеристики представлены в таблице 18. Все электролиты имеют слабощелочную среду. Как было сказано ранее в таких условиях образуются устойчивые комплексы Fe γ^{2-} и Co γ^{2-} , а вольфрамат-ионы присутствуют в основном в виде анионов WO $_4^{2-}$ [179,226,253]. Кроме того, следует учитывать, что в состав Fe-,W-содержащих электролитов входят оксалат-ионы (таблица 18), которые также могут образовывать устойчивые комплексные соединения с различными металлами, включая железо, кобальт, вольфрам и титан [156,254,255]. Таким образом, в приготовленных электролитах присутствуют вольфрамат-, ацетат- и оксалат-ионы, а также трилонатные и оксалатные комплексы кобальта (II) и железа (II), которые могут участвовать в электродных процессах при ПЭО.

5.2 Зависимость напряжения от времени формирования Fe-, Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

На рисунке 42 показаны временные зависимости напряжения на электродах при ПЭО-обработке титана в электролитах на основе вольфрамата натрия. В электролитах с преобладанием комплексов Fe γ^{2-} ((W/Fe γ^{2-} и W/(3Fe:1Co) γ^{2-}) процесс протекает при меньших напряжениях по сравнению с электролитом W γ^{4-} .

Напротив, в электролите $W/Co\gamma^{2-}$ процесс протекает при более высоких напряжениях, чем в базовом электролите. Кривые формирования в смешанных электролитах $W/(1Fe:1Co)\gamma^{2-}$ и $W/(1Fe:3Co)\gamma^{2-}$ располагаются сначала при более высоких напряжениях ($t < 400$ с), а затем ($400 < t < 600$ с) при напряжениях, меньших или равных таковым для откликов $U=f(t)$ в базовом электролите. В целом, замена оксалата железа (II) на ацетат кобальта (II) в базовом электролите приводит к постепенному увеличению напряжения на электродах.

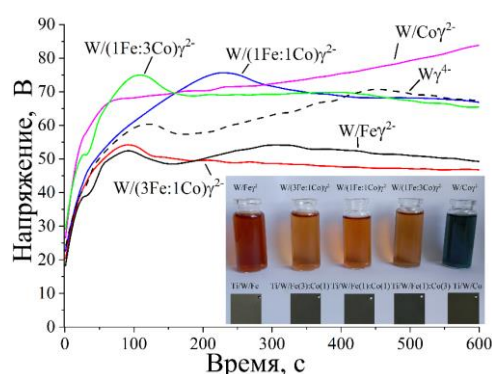


Рисунок 42 – Зависимость напряжения на электродах U от времени оксидирования. На вставке показаны фотографии электролитов и полученных в них ПЭО-покрытий (гальваностатический режим, $i=0,1$ А/см²)

Таблица 18 – Состав, характеристика, обозначения электролитов для ПЭО-обработки и образцов

Характеристики электролитов					Характеристики покрытий	
Обозначение электролита	C (FeC_2O_4), моль/л	C ($Co(CH_3COO)_2$), моль/л	pH	ρ , мСм/см	Обозначение образца	h , мкм
$W\gamma^{4-}$	-	-	8,14	23,8	Ti/W	$3,5 \pm 0,6$
$W/Fe\gamma^{2-}$	0,05	-	7,83	21,9	Ti/W/Fe	$4,4 \pm 0,7$
$W/(3Fe:1Co)\gamma^{2-}$	0,0375	0,0125	7,81	22,0	Ti/W/Fe(3):Co(1)	$4,6 \pm 0,9$
$W/(1Fe:1Co)\gamma^{2-}$	0,025	0,025	7,72	21,3	Ti/W/Fe(1):Co(1)	$6,8 \pm 1,6$
$W/(1Fe:3Co)\gamma^{2-}$	0,0125	0,0375	7,78	23,0	Ti/W/Fe(1):Co(3)	$7,9 \pm 1,2$
$W/Co\gamma^{2-}$	-	0,05	7,59	21,1	Ti/W/Co	$7,3 \pm 1,6$

Поскольку pH и электропроводность всех электролитов практически одинаковы (таблица 18), то разница в вольт-временных откликах обусловлена влиянием ионного состава электролита. Вместе с хелатированными ЭДТА железом (II/III) и кобальта (II) на поверхности анодного оксида титана могут адсорбироваться оксалат-ионы и ацетат-ионы, влияющие на процесс формирования покрытия.

Адсорбция низкомолекулярных анионов, таких как ацетаты и оксалаты, может приводить к кратковременным и хорошо распределенным разрядам, вызывая заметное подавление плазмы [160]. В результате ПЭО-обработка протекает при низких напряжениях. ПЭО-обработка приводит к образованию плотных серо-коричневых покрытий, интенсивность окраски и толщина которых увеличиваются от образцов Ti/W/Fe к образцам Ti/W/Co (см. вставку к рисунку 42 и таблица 18).

В работе [256] было изучено влияние добавок 0,1 М CH_3COOH и 0,05 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ кислот в электролит, содержащий 0,1 моль/л Na_2WO_4 + 0,05 моль/л $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, на формирование и свойства ПЭО-покрытий на титане. Установлено, что в электролите с добавкой 0,05 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ напряжение формирования и толщина покрытий ниже, чем в электролите с 0,1 М CH_3COOH . Это свидетельствует о большей агрессивности оксалат-ионов по отношению к титану и его оксиду по сравнению с ацетат-ионами. Повышенная растворяющая способность электролитов с оксалат-ионами может быть обусловлена образованием растворимых анионных форм $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ [254]. Аналогичная ситуация ранее наблюдалась при формировании ПЭО-покрытий в электролитах-суспензиях с различной концентрацией оксалат-ионов [141].

Механизм образования Fe-,Co-W-содержащих ПЭО-покрытий вероятно аналогичен механизму формирования Co-W- и Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий, описанному в разделах 3.2 и 4.2.2.

5.3 Состав и морфология Fe-,Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Согласно ЭДА, в сформированных покрытиях присутствуют компоненты электролита (O, W, Fe и/или Co) и подложки (Ti) (таблица 18). Кроме того, все покрытия содержат высокие концентрации углерода, источниками которого могут быть CO_2 , абсорбированный из воздуха, и органические анионы (CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, и ЭДТА) [257]. Концентрация вольфрама составляет от 11 до 17 ат. %, содержание Co и Fe зависит от их молярного соотношения в электролитах. Образцы Ti/W/Co и Ti/W/Fe содержат ~ 4 ат. % кобальта и ~ 3 ат. % железа соответственно. В

смешанных покрытиях общее содержание Fe+Co составляет около 3 ат. %, а их соотношение Fe:Co вполне соответствует соотношению этих элементов в электролитах (таблица 19). Расчеты, выполненные на основе данных элементного состава, показывают, в составе Ti/W/Co могут присутствовать TiO_2 , WO_3 и $CoWO_4$, а в составе Ti/W/Fe – TiO_2 , WO_3 и $FeWO_4$. В составе смешанных образцов Ti/W/Fe(3):Co(1), Ti/W/Fe(1):Co(1) и Ti/W/Fe(1):Co(3), наряду с TiO_2 и WO_3 , можно предположить наличие смешанных вольфраматов железа и кобальта с формулами $(Fe_{0.72}Co_{0.28})WO_4$, $(Fe_{0.50}Co_{0.50})WO_4$ и $(Fe_{0.33}Co_{0.67})WO_4$ соответственно. В то же время принимая во внимание результаты исследования Co-, W- и Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий, описанные в предыдущих главах, в смешанных Fe-, Co-W-содержащих ПЭО-покрытиях наряду оксидами вольфрама и титана наиболее вероятно присутствие индивидуальных вольфраматов железа (III) и кобальта (II).

Таблица 19 – 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	x	
Ti/W	18,8	62,7	5,5	13,0	–	–	–	Ti, <i>o</i> - WO_3 , <i>h</i> - WO_3
Ti/W/Fe	19,2	62,6	1,5	13,8	2,9	–	1,00	Ti, <i>a</i> - TiO_2 , <i>o</i> - WO_3
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_2 , <i>o</i> - WO_3
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_2 , <i>o</i> - WO_3
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_2 , <i>o</i> - WO_3
Ti/W/Co	20,2	54,0	5,0	16,8	–	4,0	0,00	Ti, <i>a</i> - TiO_2 , <i>o</i> - WO_3 , $CoWO_4$

Рентгенограммы полученных пленочных композитов Ti/W/Fe, Ti/W/Fe:Co(1:1) и Ti/W/Co представлены на рисунке 43, фазовый состав приведен в таблице 18. Все покрытия содержат TiO_2 в модификации анатаз и WO_3 в орторомбической структуре. На рентгенограммах всех образцов присутствуют рефлексы, отнесённые к материалу подложки – Ti.

В составе Fe-содержащих и смешанных Fe-, Co-содержащих ПЭО-покрытий кристаллических соединений железа не обнаружено, тогда как в составе композита Ti/W/Co обнаружен $CoWO_4$. Поскольку все покрытия содержат достаточно

высокие концентрации W, Co и Fe (таблица 19), соответствующие соединения, по-видимому, находятся в аморфной форме (рисунок 43).

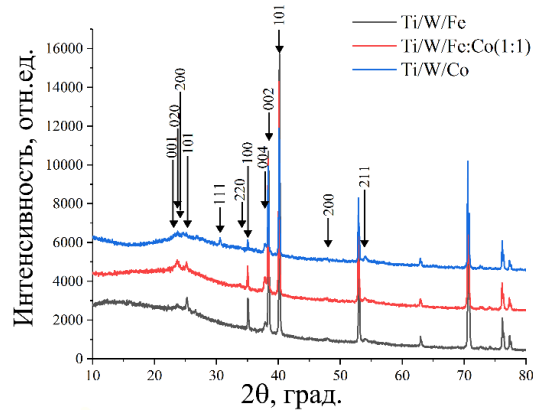


Рисунок 43 – Рентгенограммы образцов Ti/W/Fe, Ti/W/Fe(1):Co(1) и Ti/W/Co

СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий приведены на рисунке 44. Все покрытия имеют развитую неоднородную оплавленную поверхность, пронизанную большим количеством пор. Многоярусная структура характерна для крупных пор, дно которых пронизано мелкими порами. Это свидетельствует о наличии первичного слоя (I), который виден на дне крупных пор и на СЭМ-изображении образца Ti/W/Co (рисунок 44е), и вторичного оплавленного слоя (II) с орнаментальной структурой.

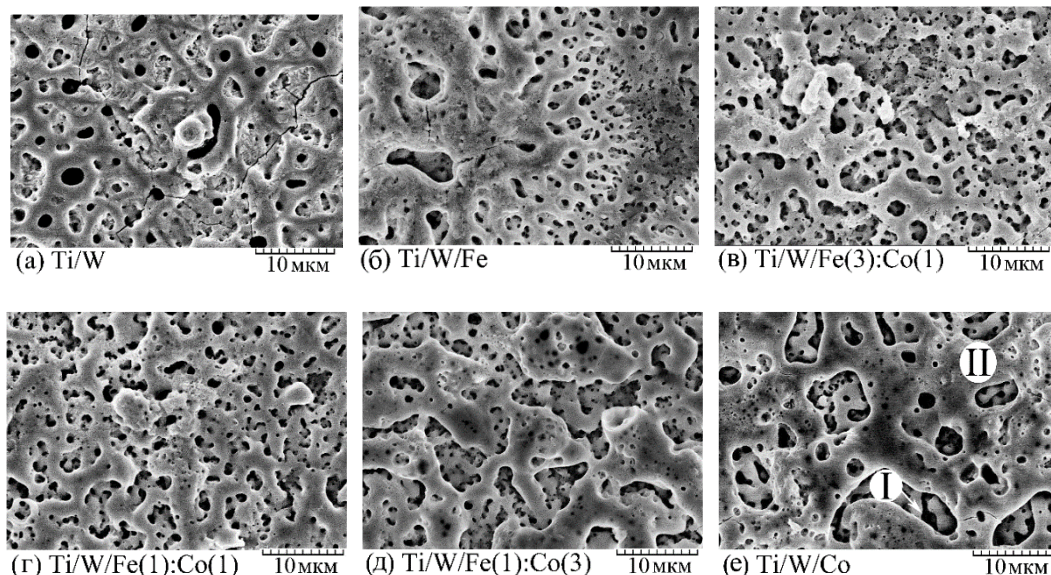


Рисунок 44 – СЭМ-изображения ПЭО-покрытий: (а) Ti/W, (б) Ti/W/Fe, (в) Ti/W/Fe(3):Co(1), (г) Ti/W/Fe(1):Co(1), (д) Ti/W/Fe(1):Co(3), (е) Ti/W/Co

Такая многослойная структура характерна для покрытий, сформированных в вольфраматных электролитах [173]. Следует отметить, что внешний слой образца

Ti/W/Fe имеет кораллоподобную структуру с разветвленными образованиями, расходящимися от центров к периферии.

Энергии связи $E_{св}$ основных элементов для всех ПЭО-покрытий приведены в таблице 20. Основные пики соответствуют электронным состояниям W 4f, O 1s, C 1s, Ti 2p и N 1s, Co 2p и/или Fe 2p. Как показано на примере композита Ti/W/Fe(1):Co(1) (рисунок 45б), спектр W 4f можно разложить на три компоненты с энергиями связи ~ 36 , 34 и 33 эВ. Первое значение является типичным положением линии для сигнала W 4f_{7/2}, соответствующего W⁺⁶ [178]. Полосы с $E_{св}$ при 34,4-34,9 эВ и 32,5-33,2 эВ могут принадлежать W⁴⁺ и W²⁺ соответственно. На рисунке 45б показан спектр Co 2p, измеренный для того же образца. Полосы при $E_{св} \sim 782$ эВ и 779 эВ можно отнести к Co 2p_{3/2}, что согласуется с $E_{св}$ для Co²⁺ и Co⁰ [187,188]. Первая полоса при ~ 782 эВ относится к вольфрамату кобальта, а плечо при ~ 779 эВ, скорее всего, соответствует CoO, хотя нельзя исключить и присутствие восстановленного кобальта Co⁰. Присутствие восстановленного кобальта, а также вольфрама в низких степенях окисления может быть результатом как обнажения приповерхностных структур, так и их восстановления при травлении. Пик при ~ 710 эВ на спектре Fe 2p (рисунок 45б), соответствующий Fe 2p_{3/2}, указывает на сосуществование Fe²⁺ и Fe³⁺ [242].

В спектрах O 1s всех образцов присутствуют характерные пики при 532 и 531 эВ, которые можно отнести к связям C-O и W-O соответственно (таблица 20) [180,181]. Углерод в покрытиях в основном алифатический (связи C-C, C-H), хотя есть и частично окисленный [173].

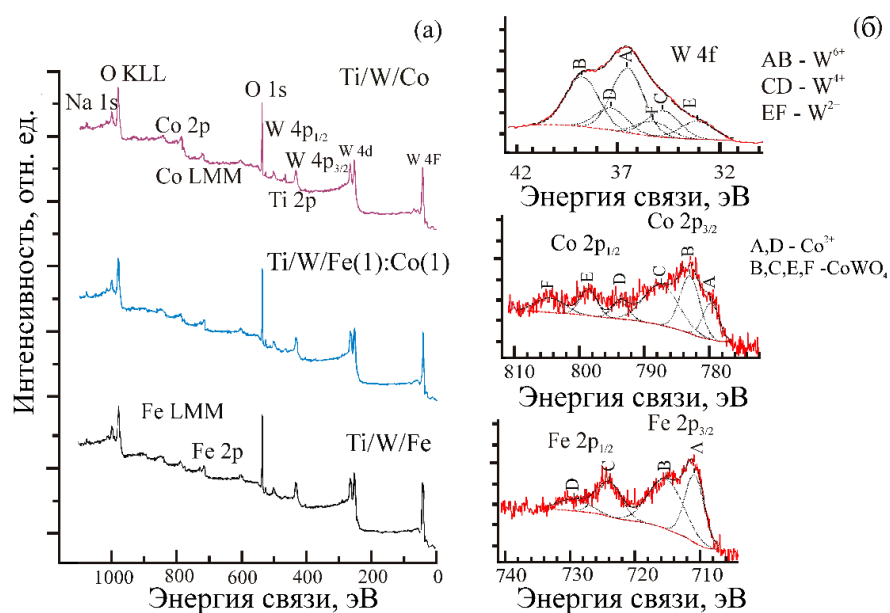


Рисунок 45 – Обзорные РФЭС спектры после травления образцов Ti/W/Co, Ti/W/Fe(1):Co(1) и Ti/W/Fe и РФЭС спектры высокого разрешения W 4f, Co 2p и Fe 2p для композита Ti/W/Fe(1):Co(1)

Отметим, что состояние элементов на поверхности как индивидуальных, так и смешанных покрытий существенно не отличается. Возможно, это связано с практически одинаковой электроотрицательностью кобальта и железа и, как следствие, с одинаковым распределением электронных облаков вокруг W^{6+} .

Таблица 20 – Энергии связи $E_{св}$ основных элементов (эВ) Fe-, Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий после травления ионами Ar^+

Элемент	$E_{св}$, эВ					Химическое состояние
	Ti/W/Fe	Ti/W/Fe (3):Co(1)	Ti/W/Fe (1):Co(1)	Ti/W/Fe (1):Co(3)	Ti/W/Co	
Na (2p)	1072,1	-	-	1073,0		Na^+
C (1s)	285,0	285,0	285,0	285,0	285,0	CC,CH
O (1s)	532,3	532,4	532,5	532,9	532,3	CO_x
	530,9	531,1	531,3	531,3	531,1	MO_x
Ti (2p _{3/2})	458,8	458,4	458,9	458,8	458,7	Ti^{4+}
N (1s)	399,8	400,5	400,1	400,6	400,6	Пирроловый N
	397,7	397,6	397,6	397,8	397,6	Пиридиновый N
Fe (2p _{3/2})	710,6	710,9	710,8	710,6	-	Fe^{3+}/Fe^{2+}
Co (2p _{3/2})	-	781,8	782,2	782,3	781,9	$CoWO_4$
	-	778,9	778,8	779,0	778,8	Co^{2+}
W (4f _{7/2})	36,6	36,7	36,4	36,3	36,2	W^{6+}
	34,9	34,6	34,8	34,7	34,4	W^{4+}
	33,2	33,1	33,1	32,7	32,5	W^{2+}

Учитывая степени окисления элементов и их содержание, можно предположить, что в приповерхностном слое всех образцов в основном

присутствуют окисленные формы вольфрама (WO_3 , CoWO_4 , FeWO_4 , $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$, WO_2 , WO) и оксиды кобальта и железа (CoO , FeO , Fe_2O_3).

Таким образом, результаты как ЭДА, так и РФЭС подтверждают, что полученные композиты содержат вольфраматы железа и/или кобальта.

5.4 Оптические свойства Fe-, Co-, W-содержащие ПЭО-покрытия

Все покрытия, содержащие Fe и/или Co, поглощают свет в области $\lambda=300$ –500 нм (рисунок 46а). Интенсивность поглощения света в этой области уменьшается в ряду: $\text{Ti/W/Fe(3):Co(1)} \approx \text{Ti/W/Co} > \text{Ti/W/Fe(1):Co(1)} \approx \text{Ti/W/Fe(1)Co(3)} > \text{Ti/W/Fe}$. В спектре образца Ti/W (без Fe и Co) присутствует только одна полоса поглощения в области 300–380 нм, которая соответствует поглощению TiO_2 и WO_3 [258,259]. 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^{2+} в искаженном октаэдре [104].

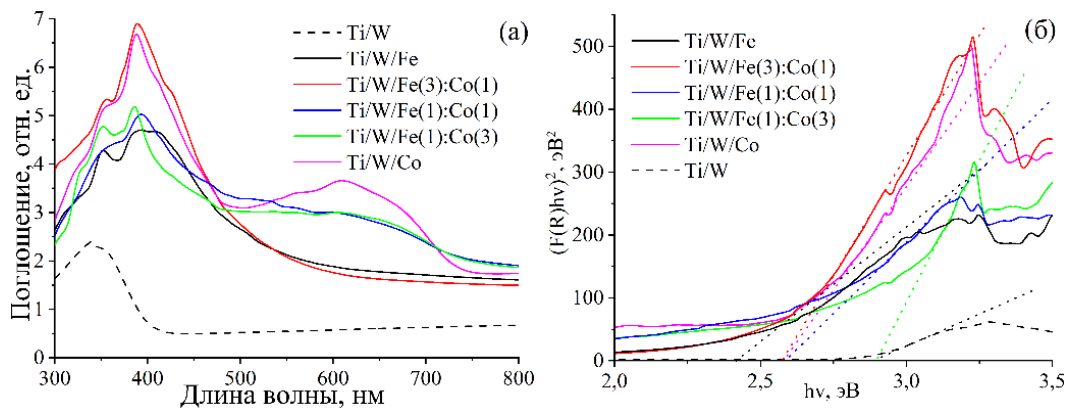


Рисунок 46 – Спектры поглощения в координатах Кубелки–Мунка (а) и графики Тауца (б) для Fe-, Co-, W-содержащих ПЭО-покрытий

Для определения E_g были построены графики Тауца в координатах $(F(R)hv)^2$ относительно $h\nu$ (рисунок 46б). 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 ширины запрещенной зоны, 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 [41]. Для всех остальных образцов значения E_g (2,5 и 2,6 эВ) хорошо согласуются с таковыми для вольфраматов Fe(II) и Co(II) [260].

5.5 Фотокаталитические испытания Fe-,Co-W-содержащих ПЭО-покрытий

Ранее было установлено, что деградация МО не происходит в отсутствие H_2O_2 в растворе и без воздействия на раствор видимого или УФ-излучения. В отсутствие образцов степень деградации (χ_{MO}) раствора МО, содержащего H_2O_2 , не превышает 15 и 5% для УФ- и видимого света.

Фотокаталитические испытания показали, что сформированные композиты проявляют определенную активность в деградации МО при облучении УФ- и видимым светом (рисунок 47) в присутствии 10 ммоль/л H_2O_2 . При облучении образцов видимым светом степень деградации χ_{MO} несколько увеличивается по сравнению с холостым экспериментом и достигает 10–15% во всех случаях. При УФ-облучении эффективность деградации МО для Ti/W и Ti/W/Fe практически одинакова и составляет ~45%. С ростом концентрации кобальта в образцах χ_{MO} увеличивается и достигает 80% для Ti/W/Co, который проявляет наибольшую активность.

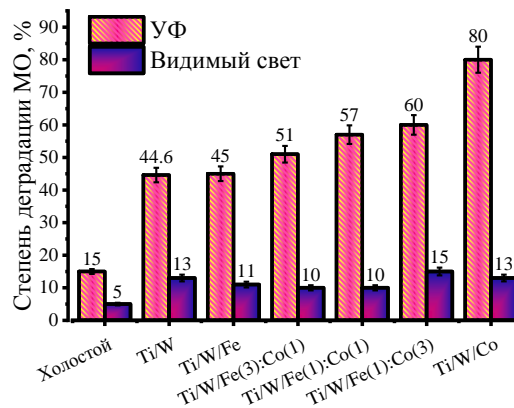


Рисунок 47 – Степень деградации МО в присутствии ПЭО-покрытий при облучении видимым и УФ светом

Таким образом, эффективность деградации МО практически одинакова для всех образцов при облучении видимым светом и зависит от состава покрытий при УФ-облучении. По фотоактивности в УФ-свете образцы можно расположить в ряд: Ti/W~Ti/W/Fe<Ti/W/Fe/Co(3:1)<Ti/W/Fe/Co(1:1)<Ti/W/Fe/Co(1:3)<Ti/W/Co.

Стабильность и возможность повторного использования сформированных образцов в деградации МО исследовали путем последовательных повторных экспериментов. Все образцы сохранили свою каталитическую активность с эффективностью деградации МО в трех циклах, что свидетельствует о возможности их повторного использования для удаления загрязняющих веществ.

5.6 Электрохимические свойства Fe-,Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий

Диаграммы Найквиста показаны на рисунке 48. В диапазоне высоких частот (вставка на рисунке 48) для образца Ti/W/Co характерен меньший полукруг, что указывает на низкое межфазное сопротивление переноса заряда [261,262]. Это благоприятствует проникновению электролита глубоко в покрытие и быстрому переносу ионов и электронов, что приводит к эффективной фотоиндуцированной подвижности и разделению носителей заряда [263,264]. Кроме того, Ti/W/Co имеет наименьший наклон линейного участка в диапазоне низких частот, что указывает на уменьшение длины пути диффузии ионов и подвижности ионов.

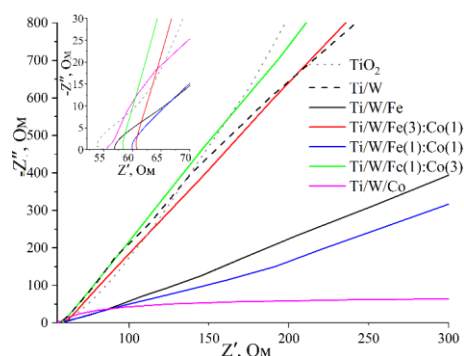


Рисунок 48 – Диаграммы Найквиста образцов в 0,1 М Na₂SO₄ при 1 В отн. Ag/AgCl

Анализ Мотта-Шоттки был применен для определения типа проводимости и получения дополнительной информации об электронных свойствах поверхностных слоев [194–196]. Расчет были проведены согласно уравнению (30). Рисунок 49 иллюстрирует графики Мотта-Шоттки для всех сформированных композитов. Положительные наклоны линейных участков кривых свидетельствуют о том, что все композиты являются полупроводниками *n*-типа. Значения E_{FB} для полученных ПЭО-покрытий приведены в таблице 21. Для сравнения приведены данные для

композита Ti/TiO₂, сформированного в сульфатном электролите. Значения E_{FB} относительно электрода сравнения Ag/AgCl для образцов Ti/TiO₂ и всех Fe-, W-содержащих образцов, отрицательны или слегка положительны (для образца Ti/W/Fe), тогда как для композитов Ti/W и Ti/W/Co они сильно смещены в анодную область. Таким образом, E_{FB} зависит от состава ПЭО-покрытий, которые имеют сложную структуру, включающую титан в качестве подложки, покрытие на основе диоксида титана, кислородные соединения элементов электролита, а также примеси, такие как углерод и азот или их соединения. Учитывая данные РФЭС (таблица 20), в Fe-, W-содержащих образцах, могут присутствовать оксид и вольфрамат Fe(III).

Таблица 21 – Потенциалы плоских зон (E_{FB}) и число носителей заряда N_D для всех пленочных композитов

Образец	E_{FB} , В отн. Ag/AgCl	N_D , см ³
Ti/TiO ₂	-0,15	$4,71 \cdot 10^{20}$
Ti/W	0,51	$7,58 \cdot 10^{21}$
Ti/W/Fe	0,06	$1,43 \cdot 10^{21}$
Ti/W/Fe(3):Co(1)	-0,39	$3,02 \cdot 10^{21}$
Ti/W/Fe(1):Co(1)	-0,15	$2,05 \cdot 10^{21}$
Ti/W/Fe(1):Co(3)	-0,31	$4,77 \cdot 10^{21}$
Ti/W/Co	0,65	$4,37 \cdot 10^{20}$

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют данные по исследованиям методом ЭИС таких сложных композитов. В то же время имеющаяся информация о значениях E_{FB} материалов на основе кислородных соединений титана, вольфрама, кобальта и железа весьма противоречива. Например, для оксида вольфрама известны значения E_{FB} , равные -0,2 В [170] и 0,48 В отн. Ag/AgCl [265]. Эти расхождения, очевидно, связаны с различиями в кристаллической структуре образцов, морфологии их поверхности, которые зависят от условий формирования. Авторы [266], используя график Мотта-Шоттки, оценили значения E_{FB} отн. Ag/AgCl как -1,34 В и -0,26 В для TiO₂ и WO₃ соответственно. То есть E_{FB} для WO₃ на 1,08 В выше, чем для TiO₂. В результате возбуждение полупроводников светом соответствующей интенсивности может привести к переносу электронов из ЗП(TiO₂) в ЗП(WO₃) до тех пор, пока

термодинамическое равновесие с равным E_{FB} не установится во всем гетеропереходе [267,268]. Ожидается встречный поток дырок (h^+) из $W_3(WO_3)$ в $W_3(TiO_2)$. Это приводит к пространственному разделению фотогенерированных электронов и дырок в двух различных кристаллических фазах (TiO_2 и WO_3) и подавлению рекомбинации зарядов. В то же время, согласно данным работы [269], модификация диоксида титана оксидом железа (III) приводит к сдвигу потенциала плоской зоны с $-0,45$ В для TiO_2 до $-0,55$ В отн. $Ag/AgCl$ для полученного электрода Fe_2O_3/TiO_2 .

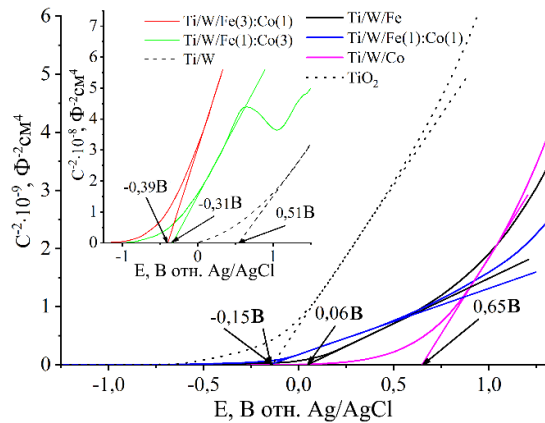


Рисунок 49 – Диаграммы Мотта-Шоттки при 1 кГц для образцов в 0,1 М Na_2SO_4

5.7 Механизм фотокаталитической деградации метилового оранжевого на Fe-,Co-,W-содержащих ПЭО-покрытиях

Принимая во внимание предложенные в разделах 3.8 и 4.2.10 механизмы деградации МО на Co-, W- и Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытиях, а также отсутствие синергетического эффекта кобальта и железа в покрытиях $TiO_2/Fe_xCo_{1-x}WO_4$, можно сделать следующее заключение. В разделе 3.8 было сделано предположение, что высокая фотокаталитическая активность ПЭО-покрытий на титане, содержащих вольфрамат кобальта и оксид вольфрама, обусловлена образованием между ними *p-n*-гетероперехода между ними. Это косвенно подтверждается электрохимическими исследованиями, результаты которых представлены в главе 3 (рисунок 18), что указывает на эффективную фотоиндуцированную подвижность и разделение носителей заряда.

Для Fe-, W-содержащих ПЭО-покрытий был предложен совмещенный механизм гетерогенного фотокатализа и фото-Фентон процесса, который,

эффективен только в кислой среде. Введение железа в состав Co-,W-содержащих покрытий не только приводит к исчезновению кристаллического вольфрамата кобальта в составе покрытий, но по данным таблицы 21 изменяет энергетические уровни композита. В свою очередь, это может привести к затруднению *p-n*-гетероперехода между оксидом вольфрама и вольфраматом кобальта или к его исчезновению, что обуславливает низкую фотокаталитическую активность Fe-,Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий в деградации МО в нейтральных средах.

ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Эффективность деградации МО для наиболее эффективного процесса УФ/Ti/Co:W(1:3)/H₂O₂ была дополнительно подтверждена методами УФ/ВИД, ИК-Фурье и ГХ-МС, а также путем измерения изменений ХПК.

На рисунке 50 показаны спектры поглощения растворов МО до и после фотокаталитических испытаний в диапазоне длин волн 200–800 нм. В спектрах поглощения наблюдаются два характерных пика поглощения, расположенных при $\lambda=464$ нм и $\lambda=272$ нм, возникающих из азосвязи «-N=N-» и бензольного кольца МО соответственно. Наличие азосвязи «-N=N-» придает МО оранжевый цвет. Оба пика исчезают после фотокаталитических испытаний, что указывает на разрушение азосвязи и ароматических колец [247,248]. 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-Фурье и ГХ-МС.

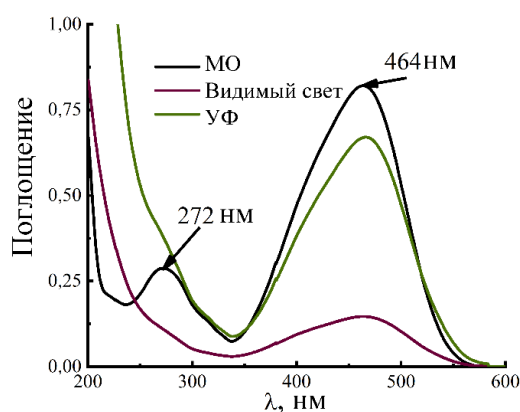


Рисунок 50 — Спектры поглощения раствора МО до и после фотокаталитического процесса УФ/Ti/Co:W(1:3)/H₂O₂

Спектр ИК-Фурье (кривая 1 на рисунке 51) показывает характерные пики поглощения функциональных групп молекулы МО до фотокаталитического эксперимента: пики, локализованные при 1600 и 1483 см⁻¹, приписываются колебательному поглощению скелета бензольного кольца, пики при 1180, 1112, 1031 см⁻¹ являются пиками поглощения сульфонатной функциональной группы; пики при 844 и 815 см⁻¹ соответствуют внеплоскостному деформационному

колебанию С–Н двух бензольных колец в молекуле МО; характерный пик поглощения –СН₃ появляется при 2810 см⁻¹. Пики при 692, 617 и 569 см⁻¹ приписываются валентным колебаниям группы –С–S–. Спектр ИК- Фурье МО показывает выраженную вибрацию азосвязи (N=N) при 1517 см⁻¹. Пики при 1363 и 1313 см⁻¹ обусловлены растяжением С–N [270–273]. После деградации (кривая 2 на рисунке 51) характерные пики поглощения скелета бензольного кольца при 1600, 1483 и 1442 см⁻¹ и полоса при 1363 см⁻¹, приписываемая связи С–N ароматической третичной (Ar–N=N–Ar), исчезли. Это указывает на то, что фенильное кольцо и связь С–N были атакованы и расщеплены во время деградации. Полоса при 1442 см⁻¹ (валентные колебания С–С ароматического кольца), которая осталась в спектрах ИК, стала шире и менее выраженной, что указывает на небольшое количество ароматических колец, сохранившихся в растворе. Исчезли пики при 1517 и 1442 см⁻¹, приписываемые азосвязи, свидетельствуя о ее разрыве, приведшем к обесцвечению раствора МО. Отсутствие сильных пиков при 1180, 1112 и 1031 см⁻¹, соответствующих сульфонильной группе, также указывает на ее исчезновение в фотокаталитическом процессе.

Кроме того, в спектрах ИК-Фурье, соответствующих конечным растворам, появились новые слабые полосы при 3290, 2336, 1654, 1637, 1618, 1078 и 1039 см⁻¹. Полосы при 2336, 1654, 1637, 1618 см⁻¹ могут быть связаны с карбоксильными и/или карбонильными группами [274], а также со связями С–ОН или N–H [272,273]. Слабые пики при 1078 и 1039 см⁻¹ можно отнести к полосе растяжения связи С–ОН. Широкий пик при 3290 см⁻¹ соответствует растяжению связи N–H.

Пики С–Н связей дизамещенного бензола при 815 и 844 см⁻¹ сместились до 879 см⁻¹ и 931 см⁻¹. Пики при 697 и 617 см⁻¹ изменились до 781 и 651 см⁻¹. Эти сдвиги могут быть результатом изменений в структурах, с которыми ранее была связана соответствующая функциональная группа.

Таким образом, после фотокаталитических испытаний на ИК спектре раствора МО исчезают пики, характерные для МО, и появляются новые пики, подтверждающие его деградацию. Данные ИК-Фурье-спектроскопии свидетельствуют о том, что молекула МО подвергалась атаке на нескольких

участках, включая сульфонильную группу, связь С–N и фенильную группу, что приводило к образованию других соединений, таких как длинноцепочечные алканы и соединения с карбонильной группой.

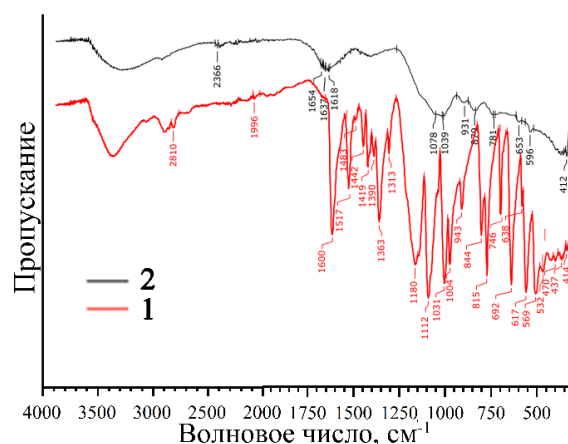


Рисунок 51 – ИК-спектры раствора МО до (1) и после (2) фотокаталитического испытания

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 22. Серосодержащие соединения обнаружены не были, что может быть связано с их нестабильностью. Отметим, что образование длинноцепочечных алканов также наблюдалось в работе [275] после электрохимической деградации МО на электроде RuO_x–PdO/Ti. Эти алканы могли образоваться из метильных радикалов во время электролиза. В нашем случае также возможно, что метильные радикалы сталкиваются друг с другом, образуя длинноцепочечные алканы.

Таблица 22 – Соединения, идентифицированные методом ГХ-МС

Время удерживания, мин	Промежуточные продукты
5,57	Толуол C ₆ H ₅ CH ₃
14,52	<i>n</i> - гексадекановая кислота CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
19,92	Октадекан CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃
20,51	Нонадекан CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃
21,14	Икозан CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃
22,59	Гексакозан C ₂₆ H ₅₄
23,52	Гептакозан CH ₃ (CH ₂) ₂₅ CH ₃

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. В результате образовывались длинноцепочечные алканы и соединения со спиртовой, карбонильной и карбоксильной группами. Следовательно, во время фотокаталитического испытания разрушалась не только хромофорная группа, но и вся структура МО.

ВЫВОДЫ

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

2. Установлено, что изменение мольного отношения Co:W в тетраборатно-вольфраматном электролите, на титане обеспечивает формирование ПЭО-покрытий с различным соотношением фаз WO_3 и 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 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 TiO_2 (анатаз) и 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 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Clarizia, L. Chapter 3 Fundamentals of photocatalytic hydrogen production / L. Clarizia, P. Ganguly // *Photocatalysis*. Berlin: De Gruyter, 2021. P. 77–98.
2. Godiya, C.B. Removal of bisphenol A from wastewater by physical, chemical and biological remediation techniques. A review / C.B. Godiya, B.J. Park // *Environ. Chem. Lett.* 2022. Vol. 20. P. 1801–1837.
3. Narayan, R.B. A novel nano-sized calcium hydroxide catalyst prepared from clam shells for the photodegradation of methyl red dye / R.B. Narayan, R. Goutham, B. Srikanth, K.P. Gopinath // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. P. 3640–3647.
4. Yusuf, M. *Handbook of renewable materials for coloration and finishing*. USA: John Wiley, 2018. 611p.
5. Gürses A., Açıkyıldız M., Güneş K., Gürses M.S. *Classification of dye and pigments*. India: SpringerBriefs in Molecular Science, 2016. 88p.
6. Znad, H. Synthesis a novel multilamellar mesoporous TiO₂/ZSM-5 for photo-catalytic degradation of methyl orange dye in aqueous media / H. Znad, K. Abbas, S. Hena, M.R. Awual // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. P. 218–227.
7. Bhowmik, M. Mixed phase Fe₂O₃/Mn₃O₄ magnetic nanocomposite for enhanced adsorption of methyl orange dye: Neural network modeling and response surface methodology optimization / M. Bhowmik, K. Deb, A. Debnath, B. Saha // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. Vol. 32, N. 3. e4186.
8. Sejie, F.P. Removal of methyl orange (MO) from water by adsorption onto modified local clay (Kaolinite) / F.P. Sejie, M.S. Nadiye-Tabbiruka // *Phys. Chem.* 2016. Vol. 6. P. 39–48.
9. Hosseini, S. Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies / S. Hosseini, M.A. Khan, M.R. Malekbala, W. Cheah, T.S.Y. Choong // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 171. P. 1124–1131.
10. El Qada, E.N. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm / E.N. El Qada, S.J. Allen, G.M. Walker // *Chem. Eng. J.* 2006. Vol. 124. P. 103–110.

11. Zhang, A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective / M. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. Wang, D. Meng // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 670. P. 110–121.
12. Forgacs, E. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review / E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros // *Environ. Int.* 2004. Vol. 30. P. 953–971.
13. Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2000. Vol. 1. P. 1–21.
14. Mirzaei, A. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review / A. Mirzaei, Z. Chen // *Chemosphere.* 2017. Vol. 174. P. 665–688.
15. Bokare, A.D. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes / A.D. Bokare, W. Choi // *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 275. P. 121–135.
16. Diya'uddeen, B.H. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review / B.H. Diya'uddeen, W.M.A.W. Daud, A.R. Abdul Aziz // *Process Saf. Environ. Prot.* 2011. Vol. 89. P. 95–105.
17. Martínez-Huitle, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review / C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. Vol. 87. P. 105–145.
18. Klavarioti, M. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes / M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinou // *Environ. Int.* 2009. Vol. 35. P. 402–417.
19. Miklos, D.B. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review / D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner // *Water Res.* 2018. Vol. 139. P. 118–131.
20. O'Shea, K.E. Advanced oxidation processes for water treatment / K.E. O'Shea, D.D. Dionysiou // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3. P. 2112–2113.
21. Ibadon, A. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications / A. Ibadon, P. Fitzpatrick // *Catalysts.* 2013. Vol. 3. P. 189–218.

22. Huang, C.P. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment / C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang // *Waste Manag.* 1993. Vol. 13. P. 361–377.
23. Vitolins, A.R. Fenton's reagent-based in situ chemical oxidation treatment of saturated and unsaturated soils at a historic railroad site / A.R. Vitolins, B.R. Nelson, S.A. Underhill, L.M.H. Thomas // *Soil Sediment Contam. An Int. J.* 2003. Vol. 12. P. 139–150.
24. Litter, M. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems / M. Litter // *Appl. Catal. B Environ.* 1999. Vol. 23. P. 89–114.
25. Cheng, M. Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation / M. Cheng, W. Song, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, J. Lin, H. Zhu // *Appl. Catal. B Environ.* 2008. Vol. 77. P. 355–363.
26. Kuo, W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent / W.G. Kuo // *Water Res.* 1992. Vol. 26. P. 881–886.
27. Giannakis, S. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction – Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process / S. Giannakis, M.I. Polo López, D. Spuhler, J.A. Sánchez Pérez, P. Fernández Ibáñez, C. Pulgarin // *Appl. Catal. B Environ.* 2016. Vol. 199. P. 199–223.
28. Doocey, D.J. Zeolite-mediated advanced oxidation of model chlorinated phenolic aqueous waste / D.J. Doocey, P.N. Sharratt, C.S. Cundy, R.J. Plaisted // *Process Saf. Environ. Prot.* 2004. Vol. 82. P. 359–364.
29. Khataee, A. Iron rich laterite soil with mesoporous structure for heterogeneous Fenton-like degradation of an azo dye under visible light / A. Khataee, F. Salahpour, M. Fathinia, B. Seyyedi, B. Vahid // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. Vol. 26. P. 129–135.
30. Idrissi, M. Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂ / M. Idrissi, Y. Miyah, Y. Benjelloun, M. Chaouch // *J. Mater. Environ. Sci.* 2016. Vol. 7. P. 50–58.

31. Platon, N. Fe - Pillared clay as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for phenol degradation / N. Platon, I. Siminiceanu, I.D. Nistor, N.D. Miron, G. Muntianu, A.M. Mares // *Rev. Chim.* 2011. Vol. 62. P. 676–679.
32. Chen, Q. Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN / Q. Chen, P. Wu, Z. Dang, N. Zhu, P. Li, J. Wu, X. Wang // *Sep. Purif. Technol.* 2010. Vol. 71. P. 315–323.
33. Iurascu, B. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite / B. Iurascu, I. Siminiceanu, D. Vione, A. Gil // *Water Res.* 2009. Vol. 43. P. 1313–1322.
34. Liu, T. Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)–SiO₂ catalyst / T. Liu, H. You, Q. Chen // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 162. P. 860–865.
35. Xu, X. Sol–gel formation of γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites: Effects of different iron raw material / X. Xu, J. Wang, C. Yang, H. Wu, F. Yang // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 468. P. 414–420.
36. Pignatello, J.J. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry / J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 36. P. 1–84.
37. Deng, G. Ferryl ion in the photo-Fenton process at acidic pH: occurrence, fate, and implications / G. Deng, Z. Wang, J. Ma, J. Jiang, D. He, X. Li, A. Szczuka, Z. Zhang // *Environ. Sci. Technol.* 2023. Vol. 57. P. 18586–18596.
38. Rahim Pouran, S. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions / S. Rahim Pouran, A.A. Abdul Raman, W.M.A. Wan Daud // *J. Clean. Prod.* 2014. Vol. 64. P. 24–35.
39. Ling, S.K. Oxidative degradation of dyes in water using Co²⁺/H₂O₂ and Co²⁺/peroxymonosulfate / S.K. Ling, S. Wang, Y. Peng // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 178. P. 385–389.

40. Kuo, C.Y. Effects of oxidant concentration and temperature on decolorization of azo dye: comparisons of UV/Fenton and UV/Fenton-like systems / C.Y. Kuo, C.Y. Pai, C.H. Wu, M.Y. Jian // *Water Sci. Technol.* 2012. Vol. 65. P. 1970–1974.
41. Bayati, M.R. $(\text{WO}_3)\text{--}(\text{TiO}_2)_{1-x}$ nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: Characterization and formation mechanism / M.R. Bayati, A.Z. Moshfegh, F. Golestani-Fard, R. Molaei // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 124. P. 203–207.
42. Salem, I.A. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces / I.A. Salem, M.S. El-Maazawi // *Chemosphere.* 2000. Vol. 41. P. 1173–1180.
43. Chaliha, S. Wet oxidative method for removal of 2,4,6-trichlorophenol in water using Fe(III), Co(II), Ni(II) supported MCM41 catalysts / S. Chaliha, K.G. Bhattacharyya // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 150. P. 728–736.
44. Duarte, F. Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels / F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, L.M. Madeira // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. Vol. 85. P. 139–147.
45. Dong, C. Recent progress of photocatalytic Fenton-like process for environmental remediation / C. Dong, M. Xing, J. Zhang // *Front. Environ. Chem.* 2020. Vol. 1. 8.
46. Low, J. 46 / J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29. 1601694.
47. Luo, B. Two dimensional graphene– SnS_2 hybrids with superior rate capability for lithium ion storage / B. Luo, Y. Fang, B. Wang, J. Zhou, H. Song, L. Zhi // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. P. 5226–5230.
48. Marschall, R. Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity / R. Marschall // *Adv. Funct. Mater.* 2014. Vol. 24. P. 2421–2440.
49. Tang, H. Two-dimensional carbon leading to new photoconversion processes / H. Tang, C.M. Hessel, J. Wang, N. Yang, R. Yu, H. Zhao, D. Wang // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 4281–4299.

50. Hyun, J.K. Nanowire heterostructures / J.K. Hyun, S. Zhang, L.J. Lauhon // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2013. Vol. 43. P. 451–479.
51. Li, H. HEPES-involved hydrothermal synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their biological application / H. Li, Z. Lu, G. Cheng, K. Rong, F. Chen, R. Chen // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 5059–5067.
52. Chen, P. Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction / P. Chen, L.-K. Wang, G. Wang, M.-R. Gao, J. Ge, W.-J. Yuan, Y.-H. Shen, A.-J. Xie, S.-H. Yu // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 4095–4103.
53. Jiang, D. Advanced photocatalysts with nanoheterostructures / D. Jiang, X. Li // *Mater. Focus.* 2015. Vol. 4. P. 14–19.
54. Ye, L. The replacement of {101} by {010} facets inhibits the photocatalytic activity of anatase TiO₂ / L. Ye, J. Liu, L. Tian, T. Peng, L. Zan // *Appl. Catal. B Environ.* 2013. Vol. 134–135. P. 60–65.
55. He, Z. BiOCl/BiVO₄ p–n Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation / Z. He, Y. Shi, C. Gao, L. Wen, J. Chen, S. Song // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118. P. 389–398.
56. Cao, J. In situ preparation of novel p–n junction photocatalyst BiOI/(BiO)₂CO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity / J. Cao, X. Li, H. Lin, S. Chen, X. Fu // *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 239–240. P. 316–324.
57. Lin, J. Nano-p–n junctions on surface-coarsened TiO₂ nanobelts with enhanced photocatalytic activity / J. Lin, J. Shen, R. Wang, J. Cui, W. Zhou, P. Hu, D. Liu, H. Liu, J. Wang, R.I. Boughton, Y. Yue // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. 5106.
58. Chen, Y. Hollow/rattle-type mesoporous nanostructures by a structural difference-based selective etching strategy / Y. Chen, H. Chen, L. Guo, Q. He, F. Chen, J. Zhou, J. Feng, J. Shi // *ACS Nano.* 2010. Vol. 4. P. 529–539.
59. Yu, J. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of a hierarchical porous flowerlike p–n junction NiO/TiO₂ photocatalyst / J. Yu, W. Wang, B. Cheng // *Chem. An Asian J.* 2010. Vol. 5. P. 2499–2506.

60. Zhao, D. Interface engineering of Z-scheme heterojunction for photocatalytic water splitting / D. Zhao, Y. Yang, V. Binas, S. Shen // *Fundam. Res.* 2025. Vol. 5. P. 2204–2208.
61. Ren, G. Synergistic degradation of tetracycline by constructing interface chemical coupling Z-scheme p–n heterojunction photocatalysts and Fenton technique: Preparation, characterization, and mechanism / G. Ren, J. Zhang, Y. Gao, C. Shao, H. Bai // *J. Water Process Eng.* 2025. Vol. 70. 106988.
62. Takagi, K. Degradation of residual pharmaceuticals through an accelerated oxidation process using deep ultraviolet (DUV) light and a TiO₂/BDD composite electrode / K. Takagi, N. Suzuki, I. Serizawa, Y.M. Hunge, T. Suzuki, K. Katsumata, C. Terashima, A. Fujishima // *Ceram. Int.* 2025. Vol. 51. P. 43769–43776.
63. Fujishima, A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature.* 1972. Vol. 238. P. 37–38.
64. Wang, B. Black TiO₂ for solar hydrogen conversion / B. Wang, S. Shen, S.S. Mao // *J. Mater.* 2017. Vol. 3. P. 96–111.
65. Dey, S., Metal-to-metal charge transfer in AWO₄ (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) compounds with the wolframite structure / S. Dey, R.A. Ricciardo, H.L. Cuthbert, P.M. Woodward // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. P. 4394–4399.
66. Shivakumara, C. Scheelite-type MWO₄ (M = Ca, Sr, and Ba) nanophosphors: Facile synthesis, structural characterization, photoluminescence, and photocatalytic properties / C. Shivakumara, R. Saraf, S. Behera, N. Dhananjaya, H. Nagabhushana // *Mater. Res. Bull.* 2015. Vol. 61. P. 422–432.
67. Su, Y. Tunable physical properties of CaWO₄ nanocrystals via particle size control / Y. Su, G. Li, Y. Xue, L. Li // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111. P. 6684–6689.
68. Mohamed Jaffer Sadiq, M. Soft chemical synthesis and characterization of BaWO₄ nanoparticles for photocatalytic removal of Rhodamine B present in water sample / M. Mohamed Jaffer Sadiq, A. Samson Nesaraj // *J. Nanostructure Chem.* 2015. Vol. 5. P. 45–54.
69. Yu, C. Hydrothermal synthesis and characterization of novel PbWO₄ microspheres with hierarchical nanostructures and enhanced photocatalytic performance

in dye degradation / C. Yu, F. Cao, X. Li, G. Li, Y. Xie, J.C. Yu, Q. Shu, Q. Fan, J. Chen // *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 219. P. 86–95.

70. Chen, D. Simple room-temperature mineralization method to SrWO₄ micro/nanostructures and their photocatalytic properties / D. Chen, Z. Liu, S. Ouyang, J. Ye // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. P. 15778–15784.

71. Priya, A.M. Synthesis and characterization of CdWO₄ nanocrystals / A.M. Priya, R.K. Selvan, B. Senthilkumar, M.K. Satheeshkumar, C. Sanjeeviraja // *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 2485–2488.

72. Zhang, C. Photocatalytic Activity of ZnWO₄: Band Structure, Morphology and Surface Modification / C. Zhang, H. Zhang, K. Zhang, X. Li, Q. Leng, C. Hu // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. P. 14423–14432.

73. Guo, J. Monodisperse spindle-like FeWO₄ nanoparticles: Controlled hydrothermal synthesis and enhanced optical properties / J. Guo, X. Zhou, Y. Lu, X. Zhang, S. Kuang, W. Hou // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 196. P. 550–556.

74. Sun, D. Efficient degradation of MB dye by 1D FeWO₄ nanomaterials through the synergistic effect of piezo-Fenton catalysis / D. Sun, N. Iqbal, W. Liao, Y. Lu, X. He, K. Wang, B. Ma, Y. Zhu, K. Sun, Z. Sun, T. Li // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. P. 25465–25473.

75. Parasuraman, B. Designing the heterostructured FeWO₄/FeS₂ nanocomposites for an enhanced photocatalytic organic dye degradation / B. Parasuraman, B. Kandasamy, I. Murugan, M.S. Alsalhi, N. Asemi, P. Thangavelu, S. Perumal // *Chemosphere.* 2023. Vol. 334. 138979.

76. Diaz-Anichtchenko, D. Electronic, vibrational, and structural properties of the natural mineral ferberite (FeWO₄): a high-pressure study / D. Diaz-Anichtchenko, J.E. Aviles-Coronado, S. López-Moreno, R. Turnbull, F.J. Manjón, C. Popescu, D. Errandonea // *Inorg. Chem.* 2024. Vol. 63. P. 6898–6908.

77. Haruna, M.S. A review of iron-tungstate nanomaterials: Synthesis methods, physicochemical properties, environmental fate and application for wastewater treatment / M.S. Haruna, B.H. Oladapo, S. Mustapha, C.E. Scholartica, J.O. Tijani, A.S. Abdulkareem // *Sustain. Chem. Environ.* 2024. Vol. 5. 100074.

78. Li, J. Enhanced generation of reactive oxygen species under visible light irradiation by adjusting the exposed facet of FeWO_4 nanosheets to activate oxalic acid for organic pollutant removal and Cr(VI) reduction / J. Li, C. Xiao, K. Wang, Y. Li, G. Zhang // *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53. P. 11023–11030.
79. Qian J. Photo-Fenton catalytic and photocatalytic performance of FeWO_4 nanorods prepared at different pH / J. Qian, L. Shen, Y. Wang, L. Li, Y. Zhang // *Mater. Lett.* 2023. Vol. 334. 133705.
80. Liu, J. Photochemical conversion of oxalic acid on heterojunction engineered $\text{FeWO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst for high-efficient synchronous removal of organic and heavy metal pollutants / J. Liu, Q. Liu, J. Li, X. Zheng, Z. Liu, X. Guan // *J. Clean. Prod.* 2022. Vol. 363. 132527.
81. Ge T. Synthesis and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeWO}_4$ composite as an efficient and magnetically recoverable visible light-driven photocatalyst for the reduction of Cr(VI) / T. Ge, Z. Jiang, L. Shen, J. Li, Z. Lu, Y. Zhang, F. Wang // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 263. 118401.
82. Shi X. Photo-Fenton reaction for the degradation of tetracycline hydrochloride using a $\text{FeWO}_4/\text{BiOCl}$ nanocomposite / X. Shi, L. Wang, A.A. Zuh, Y. Jia, F. Ding, H. Cheng, Q. Wang // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 903. 163889.
83. Wang, J. The promoted tetracycline visible-light-driven photocatalytic degradation efficiency of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FeWO}_4$ Z-scheme heterojunction with peroxydisulfate assisting and mechanism / J. Wang, M. Wang, J. Kang, Y. Tang, J. Liu, S. Li, Z. Xu, P. Tang // *Sep. Purif. Technol.* 2022. Vol. 296. 121440.
84. Liu, J. Preparation of tungsten–iron composite oxides and application in environmental catalysis for volatile organic compounds degradation / J. Liu, S.-L. Wang, J.-L. Xuan, B.-F. Shan, H. Luo, L.-P. Deng, P. Yang, C.-Z. Qi // *Tungsten.* 2022. Vol. 4. P. 38–51.
85. Kendrick, E. Synthesis and characterisation of iron tungstate anode materials / E. Kendrick, A. Świątek, J. Barker // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 189. P. 611–615.

86. Khader, M.M. Photoelectrochemical characteristics of ferric tungstate / M.M. Khader, M.M. Saleh, E.M. El-Naggar // *J. Solid State Electrochem.* 1998. Vol. 2. P. 170–175.
87. Caubergh S. Cationic ordering, solid solution domain, and diffuse reflectance in Fe_2WO_6 polymorphs / S. Caubergh, N. Matsubara, F. Damay, F. Fauth, D.D. Khalyavin, P. Manuel, A. Mahmoud, D. Poelman, C. Martin, B. Vertruyen // *J. Phys. Chem. C.* 2021. Vol. 125. P. 25907–25916.
88. Panja, S.N. $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$ – A magnetodielectric with disordered magnetic and electronic ground states / S.N. Panja, J. Kumar, L. Harnagea, A.K. Nigam, S. Nair // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. Vol. 466. P. 354–358.
89. Abdi, F.F. Assessing the suitability of iron tungstate (Fe_2WO_6) as a photoelectrode material for water oxidation / F.F. Abdi, A. Chemseddine, S.P. Berglund, R. van de Krol // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121. P. 153–160.
90. Rawal, S.B. $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$, an efficient visible-light photocatalyst driven by hole-transport mechanism / S.B. Rawal, D.P. Ojha, S. Do Sung, W.I. Lee // *Catal. Commun.* 2014. Vol. 56. P. 55–59.
91. Panja, S.N. Magnetic and dielectric investigations of $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$ / S.N. Panja, J. Kumar, L. Harnagea, A.K. Nigam, S. Nair // *Strongly Correlated Electrons.* 2022. P. 1–5.
92. Pak, J.-J. Synthesis of nanocrystalline Fe–W composite through hydrogen reduction of thermally synthesized iron tungstate, Fe_2WO_6 / J.-J. Pak, M. Bahgat, M.-K. Paek // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 477. P. 357–363.
93. Sriraman, A.K. A new method of $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ preparation and its thermal stability / A.K. Sriraman, A.K. Tyagi // *Thermochim. Acta.* 2003. Vol. 406. P. 29–33.
94. Barim, G. Investigating the mechanism of reversible lithium insertion into anti-NASICON $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ / G. Barim, P. Cottingham, S. Zhou, B.C. Melot, R.L. Brutchey // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9. P. 10813–10819.
95. Nyam-Ochir, L. The magnetic structures of double tungstates, $\text{NaM}(\text{WO}_4)_2$, $\text{M} = \text{Fe, Cr}$: Examples for superexchange couplings mediated by $[\text{NaO}_6]$ -octahedra / L.

Nyam-Ochir, H. Ehrenberg, A. Buchsteiner, A. Senyshyn, H. Fuess, D. Sangaa // *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. Vol. 320. P. 3251–3255.

96. Biesenkamp, S. Single-crystal investigations on the multiferroic material $\text{LiFe}_2(\text{WO}_4)_2$ / S. Biesenkamp, D. Gorkov, A. Bertin, T. Fröhlich, X. Fabrèges, A. Gukasov, M. Meven, P. Becker, L. Bohatý, T. Lorenz, M. Braden // *Phys. Rev. B.* 2021. Vol. 103. 134412.

97. Holbein, S. Strong magnetoelastic coupling at the transition from harmonic to anharmonic order in $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ with $3d^5$ configuration / S. Holbein, M. Ackermann, L. Chapon, P. Steffens, A. Gukasov, A. Sazonov, O. Breunig, Y. Sanders, P. Becker, L. Bohatý, T. Lorenz, M. Braden // *Phys. Rev. B.* 2016. Vol. 94. 104423.

98. Haghghat, M. Efficiency enhancement of cobalt tungstate by fabrication of heterojunction nanocomposite for photodegradation of pollutants / M. Haghghat, E. Rafiee, S. Eavani // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2021. Vol. 32. P. 28515–28533.

99. Wu, J. High-performance overall water splitting based on amorphous iron doped cobalt tungstate via facile co-precipitation / J. Wu, R. Xie, X. Hu, Z. Nie, Y. Shi, Y. Yu, N. Yang // *J. Mater. Chem. A.* 2021. Vol. 9. P. 9753–9760.

100. Bharati, R. On electrical transport in CoWO_4 single crystals / R. Bharati, R.A. Singh, B.M. Wanklyn // *J. Mater. Sci.* 1981. Vol. 16. P. 775–779.

101. Forsyth, J.B. The spatial distribution of magnetization in cobalt tungstate, CoWO_4 / J.B. Forsyth, C. Wilkinson // *J. Phys. Condens. Matter.* 1994. Vol. 6. P. 3073–3080.

102. Vosoughifar, M. Simple route for preparation cobalt tungstate nanoparticles with different amino acids and its photocatalyst application / M. Vosoughifar // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. Vol. 28. P. 8011–8016.

103. Vhangutte, P.P. Solution combustion synthesis and exploration of chromium reduction and organic dyes degradation of cobalt tungstate (CoWO_4) nanoparticles / P.P. Vhangutte, A.J. Kamble, R.A. Madhale, M.U. Patil, P.D. Bhanghe, V.L. Patil, A.M. Yelpale, D.S. Bhanghe // *Phys. B Condens. Matter.* 2024. Vol. 689. 416182.

104. Elkabouss, K. Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts: Magnetic studies, spectroscopic investigations, performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations / K. Elkabouss // *J. Catal.* 2004. Vol. 226. P. 16–24.
105. Rajagopal, S. Electronic structure of FeWO_4 and CoWO_4 tungstates: First-principles FP-LAPW calculations and X-ray spectroscopy studies / S. Rajagopal, V.L. Bekenev, D. Nataraj, D. Mangalaraj, O.Y. Khyzhun // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 496. P. 61–68.
106. Bustnes, J.A. Kinetic studies of reduction of CoO and CoWO_4 by hydrogen / J.A. Bustnes, D. Sichen, S. Seetharaman // *Metall. Mater. Trans. B.* 1995. Vol. 26. P. 547–552.
107. Farooqi, Z.H. Inorganic nanoparticles for reduction of hexavalent chromium: Physicochemical aspects / Z.H. Farooqi, M.W. Akram, R. Begum, W. Wu, A. Irfan / *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 402. 123535.
108. Azevêdo, H.V.S.B. Green synthesis of CoWO_4 powders using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta): Structure, magnetic properties and battery-like behavior / H.V.S.B. Azevêdo, R.A. Raimundo, L.S. Ferreira, M.M.S. Silva, M.A. Morales, D.A. Macedo, U.U. Gomes, D.G.L. Cavalcante // *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 242. 122544.
109. Diao, Q. Ammonia sensors based on stabilized zirconia and CoWO_4 sensing electrode / Q. Diao, F. Yang, C. Yin, J. Li, S. Yang, X. Liang, G. Lu // *Solid State Ionics.* 2012. Vol. 225. P. 328–331.
110. Taneja, P. Visible-light driven photocatalytic degradation of brilliant green dye based on cobalt tungstate (CoWO_4) nanoparticles / P. Taneja, S. Sharma, A. Umar, S.K. Mehta, A.O. Ibhaddon, S.K. Kansal // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 211. P. 335–342.
111. Ahmadi, F. Synthesis and application of CoWO_4 nanoparticles for degradation of methyl orange / F. Ahmadi, M. Rahimi-Nasrabadi, A. Fosooni, M. Daneshmand // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. Vol. 27. P. 9514–9519.
112. Hoang, K. Electronic structure, polaron formation, and functional properties in transition-metal tungstates / K. Hoang, M. Oh, Y. Choi // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8. P. 4191–4196.

113. Alborzi, A. Synthesis, characterization, and investigation of magnetic and photocatalytic property of cobalt tungstate nanoparticles / A. Alborzi, A. Abedini // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. Vol. 27. P. 4057–4061.

114. Li, B. Mesoporous cobalt tungstate nanoparticles for efficient and stable visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction / B. Li, F. Wei, B. Su, Z. Guo, Z. Ding, M.-Q. Yang, S. Wang // *Mater. Today Energy.* 2022. Vol. 24. 100943.

115. Urbanek, K. Defective cobalt and copper tungstates mixtures with TiO₂ for photocatalytic CO₂ reduction / K. Urbanek, A. Jakimińska, K. Spilarewicz, W. Macyk // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2023. Vol. 18. 100473.

116. Гнеденков, С.В. Плазменное электролитическое окисление металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах / С.В. Гнеденков, О.А. Хрисанфова, А.Г. Завидная. Владивосток: Дальнаука, 2008. 144с.

117. Петросянц, А.А. Кинетика изнашивания покрытий, нанесенных методом микродугового окисления / А.А. Петросянц, В.Н. Малышев, В.А. Федоров, Г.А. Марков // *Трение и Износ.* 1984. № 5. С. 350–354.

118. Малышев, В.Н. Физико-механические характеристики и износостойкость покрытий, нанесенных методом микродугового окисления / В.Н. Малышев, С.И. Булычев, Г.А. Марков, В.А. Федоров, А.А. Петросянц, В.А. Кудинов, М.Х. Шоршоров // *Физика и Химия Обработки Материалов.* 1985. № 1. С. 82–87.

119. Томашов, Н.Д. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов / Н.Д. Томашов, Н.Н. Тюкина, Ф.П. Заливалов. Москва: Машиностроение, 1968. 157с.

120. Николаев, А.В. Новые явления в электролизе / А.В. Николаев, Г.А. Марков, В.Н. Пищевецкий // *Известия СО АН СССР. Серия химических наук.* 1977. № 5. С. 32–33.

121. Krysmann W. Process characteristics and parameters of Anodic Oxidation by spark discharge (ANOF) / W. Krysmann, P. Kurze, K.-H. Dittrich, H.G. Schneider // *Cryst. Res. Technol.* 1984. Vol. 19. P. 973–979.

122. Марков, Г.А. Износостойкость покрытий, нанесенных анодно-катодным микродуговым методом / Г.А. Марков, В.И. Белеванцев, О.П. Терлеева, Е.К. Шулепко, В. Кириллов // Трение и Износ. 1988. № 9. С. 286–290.

123. Гнеденков, А.С. Самозалечивающиеся покрытия для защиты функциональных материалов от коррозии стратегии формирования, механизм действия / А.С. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.С. Марченко, А.Д. Номеровский, Я.И. Кононенко, С.В. Сергиенко, В. И. Гнеденков // Москва: Техносфера, 2025. 358 с.

124. Гнеденков, А.С. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов / А.С. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.С. Филонина, В.И. Сергиенко, С.В. Гнеденков // Москва: Техносфера, 2022. 424 с.

125. Гюнтершульце, А. Электролитические конденсаторы / А. Гюнтершульце, Г. Бетц. Москва: Оборонгиз, 1938. 200 с.

126. Гордиенко, П.С. Синтез химических соединений на поверхности вентильных металлов при микродуговом оксидировании / П.С. Гордиенко, О.А. Хрисанфова, С.В. Гнеденков, П.М. Недозоров, А.Г. Завидная С.Л. Синебрюхов // Ин-т химии ДВО АН СССР. Владивосток, 1992. 40с. Деп. В ВИНТИ 04.02.92, № 373-В92.

127. Jiang, B.L. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys / B.L. Jiang, Y.M. Wang // Surface Engineering of Light Alloys. Elsevier, 2010. P. 110–154.

128. Aliofkhazraei, M. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations / M. Aliofkhazraei, D.D. Macdonald, E. Matykina, E.V. Parfenov, V.S. Egorkin, J.A. Curran, S.C. Troughton, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov, T. Lampke, F. Simchen, H.F. Nabavi // Appl. Surf. Sci. Adv. 2021. Vol. 5. 100121.

129. Sowa M. Electrochemical characterization of anti-corrosion coatings formed on 6061 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in the corrosion inhibitor-

enriched aqueous solutions / M. Sowa, A. Olesiński, B. Szumski, A. Maciej, M. Bik, P. Jeleń, M. Sitarz, W. Simka // *Electrochim. Acta*. 2022. Vol. 424. 140652.

130. Wu, T. Role of phosphate, silicate and aluminate in the electrolytes on PEO coating formation and properties of coated Ti6Al4V alloy / T. Wu, C. Blawert, M. Serdechnova, P. Karlova, G. Dovzhenko, D.C. Florian Wieland, S. Stojadinovic, R. Vasilic, L. Wang, C. Wang, K. Mojsilovic, M.L. Zheludkevich // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 595. 153523.

131. Li, Q. Wang D., Correlations between the growth mechanism and properties of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy: Effects of electrolytes / Q. Li, W. Yang, C. Liu, D. Wang, J. Liang // *Surf. Coatings Technol.* 2017. Vol. 316. P. 162–170.

132. Li, Y. Formation and in vitro/in vivo performance of “cortex-like” micro/nano-structured TiO₂ coatings on titanium by micro-arc oxidation / Y. Li, W. Wang, H. Liu, J. Lei, J. Zhang, H. Zhou, M. Qi // *Mater. Sci. Eng. C*. 2018. Vol. 87. P. 90–103.

133. Wang, W. Formation and cytocompatibility of a hierarchical porous coating on Ti-20Zr-10Nb-4Ta alloy by micro-arc oxidation / W. Wang, X. Zheng, F. Yu, Y. Li, X. Xue, M. Qi, Y. Li // *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 404. 126471.

134. Huang, Q. Enhanced hydrophilicity and in vitro bioactivity of porous TiO₂ film through the incorporation of boron / Q. Huang, X. Yang, R. Zhang, X. Liu, Z. Shen, Q. Feng // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 4452–4459.

135. Karbasi, M. A review on plasma electrolytic oxidation coatings for organic pollutant degradation: How to prepare them and what to expect of them? / M. Karbasi, E. Nikoomanzari, R. Hosseini, H. Bahramian, R. Chaharmahali, S. Giannakis, M. Kaseem, A. Fattah-alhosseini // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. Vol. 11. 110027.

136. Fattah-Alhosseini, A. A review on the revealed improved photocatalytic activity of PEO coatings applied on Al alloys / A. Fattah-Alhosseini, R. Chaharmahali, S. Alizad, K. Babaei, S. Stojadinović // *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2024. Vol. 39. 101233.

137. Nikoomanzari, E. Maximizing the potential applications of plasma electrolytic oxidation coatings produced on Mg-based alloys in anti-corrosion,

antibacterial, and photocatalytic targeting through harnessing the LDH/PEO dual structure / E. Nikoomanzari, A. Fattah-Alhosseini // *J. Magnes. Alloy*. 2024. Vol. 12. P. 2674–2694.

138. Saji, V.S. Plasma electrolytic oxidation (PEO) layers grown on metals and alloys as supported photocatalysts / V.S. Saji // *Next Energy*. 2025. Vol. 8. 100259.

139. Rogov, A.B., Slonova A.I., Mironov I.V. The influence of homogeneous electrolyte composition on microplasma synthesis and characteristics of Fe-containing coatings on A1050 alloy / A.B. Rogov, A.I. Slonova, I.V. Mironov // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 287. P. 22–29.

140. Rogov, A.B. Microplasma synthesis of Fe-containing coatings on aluminum in homogeneous electrolytes / A.B. Rogov, O.P. Terleeva, I.V. Mironov, A.I. Slonova // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. Vol. 48. P. 340–345.

141. Adigamova, M.V. Fe and/or Co-containing coatings on titanium: Features of plasma electrolytic formation, composition, and magnetic properties / M.V. Adigamova, I.V. Lukiyanchuk, V.P. Morozova, I.A. Tkachenko, K.N. Kilin // *Surf. Coat. Technol.* 2022. Vol. 446. 128790.

142. Rudnev, V.S. Magnetic properties of plasma-electrolytic iron-containing oxide coatings on aluminum alloy / V.S. Rudnev, V.P. Morozova, I.V. Lukiyanchuk, I.A. Tkachenko, M. V. Adigamova, A.Y. Ustinov, P. V. Kharitonskii, A.M. Frolov, S.A. Boev // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. Vol. 49. P. 309–318.

143. Vasilyeva, M.S. Characterization and photocatalytic activity of SiO₂, FeO_x coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium / M.S. Vasilyeva, V.S. Rudnev, A.A. Zvereva, K.N. Kilin, A.A. Sergeev, K.A. Sergeeva, A.V. Nepomnyaschiy, S.S. Voznesenskiy, A.Y. Ustinov // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307. P. 1310–1314.

144. Zhang, X. High-activity and excellent-reusability γ -Fe₂O₃/SiO₂ coating on TC4 titanium alloy by plasma electrolytic oxidation for enhanced photo-Fenton degradation / X. Zhang, Q. Xia, Y. Zhou, Y. Wang, Z. Jiang, Z. Yao // *Chemosphere*. 2022. Vol. 303. 135105.

145. Jagminas, A. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate / A. Jagminas, R. Ragalevičius, K. Mažeika, J. Reklaitis, V.

Jasulaitienė, A. Selskis, D. Baltrūnas // *J. Solid State Electrochem.* 2010. Vol. 14. P. 271–277.

146. Tang, H. Effects of nano-Fe₂O₃ powder on thermal emission property of microarc oxidation coating on titanium alloy / H. Tang, F. Wang // *Mater. Sci. Technol.* 2012. Vol. 28. P. 1523–1526.

147. Vasilyeva, M.S. Plasma electrolytic synthesis and characteristics of WO₃–FeO–Fe₂O₃ and WO₃–FeO–Fe₂(WO₄)₃ heterostructures / M.S. Vasilyeva, I.V. Lukiyanchuk, A.A. Sergeev, K.A. Sergeeva, I. V. Chernykh // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021. Vol. 57. P. 543–549.

148. Chumalo, H.V. Influence of the composition of electrolytes on the properties of plasma-electrolytic oxide coatings on light alloys / H.V. Chumalo, V.M. Posuvailo, E.V. Kharchenko, V.M. Palyukh // *Mater. Sci.* 2020. Vol. 56. P. 27–33.

149. Laveissière, M. In-depth study of the influence of electrolyte composition on coatings prepared by plasma electrolytic oxidation of TA6V alloy / M. Laveissière, H. Cerda, J. Roche, L. Cassayre, L. Arurault // *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 361. P. 50–62.

150. Rudnev, V.S. The effect of iron precursors in an electrolyte on the formation, composition, and magnetic properties of oxide coatings on titanium / V.S. Rudnev, V.P. Morozova, I.V. Lukiyanchuk, I.A. Tkachenko, M. V. Adigamova, P.M. Nedorozov // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2017. Vol. 53. P. 1005–1014.

151. Vasilyeva, M.S. Plasma electrolytic synthesis and characterization of oxide coatings with MWO₄ (M = Co, Ni, Cu) as photo-Fenton heterogeneous catalysts / M.S. Vasilyeva, I.V. Lukiyanchuk, A.A. Sergeev, K.A. Sergeeva, A.Y. Ustinov, V. V. Tkachev, O.D. Arefieva // *Surf. Coat. Technol.* 2021. Vol. 424. 127640.

152. Vasilyeva, M.S. Ti/TiO₂-CoWO₄-Co₃(PO₄)₂ composites: Plasma electrolytic synthesis, optoelectronic properties, and solar light-driven photocatalytic activity / M.S. Vasilyeva, I.V. Lukiyanchuk, A.A. Sergeev, A.Y. Ustinov, K.A. Sergeeva, V.G. Kuryavyi // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 863. 158066.

153. Pakhnutova, E.A. Acidic and basic properties of the surface of gas-chromatographic sorbents with grafted metal chelate layers / E.A. Pakhnutova, Y.G. Slizhov // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. Vol. 88. P. 1408–1412.

154. Makuła, P. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra / P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. Vol. 9. P. 6814–6817.

155. Schneider, J.T. Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations / J.T. Schneider, D.S. Firak, R.R. Ribeiro, P. Peralta-Zamora // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. P. 15723–15733.

156. Лурье, Я.Ю. Справочник по аналитической химии / Я.Ю. Лурье. Москва: Химия, 1979.

157. Amsheeva, A.A. Apparent stability-constants of metal ethylenediaminetetraacetates and their use in complexometry / A.A. Amsheeva // *J. Anal. Chem. USSR*. 1978. Vol. 36. P. 814–820.

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

159. Deepak, V.K. Bhattarai J. Effect of Sodium Tungstate as a Green Corrosion Inhibitor on the Passivation Behavior of Mild Steel Sheet in Aggressive Media / V.K. Deepak, J. Bhattarai // *Int. J. Appl. Sci. Biotechnol.* 2016. Vol. 4. P. 183–190.

160. Casanova, L. Addition of organic acids during PEO of titanium in alkaline solution / L. Casanova, F. Ceriani, M. Pedferri, M. Ormellese // *Coat.* 2022. Vol. 12. 143.

161. Morlidge, J.R. Gel formation and the efficiency of anodic film growth on aluminium / J.R. Morlidge, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, G.C. Wood // *Electrochim. Acta*. 1999. Vol. 44. P. 2423–2435.

162. Bayati M.R. One step growth of WO_3 -loaded Al_2O_3 micro/nano-porous films by micro arc oxidation / M.R. Bayati, H. Zargar, R. Molaei, F. Golestani-Fard, E.

Kajbafvala, S. Zanganeh // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2010. Vol. 355. P. 187–192.

163. Zheng, H.Y. The effects of Na_2WO_4 concentration on the properties of microarc oxidation coatings on aluminum alloy / H.Y. Zheng, Y.K. Wang, B.S. Li, G.R. Han // *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 139–142.

164. Rogov, A.B. Plasma electrolytic oxidation of A1050 aluminium alloy in homogeneous silicate-alkaline electrolytes with edta^{4-} complexes of Fe, Co, Ni, Cu, La and Ba under alternating polarization conditions / A.B. Rogov // *Mater. Chem. Phys.* 2015. Vol. 167. P. 136–144.

165. Motekaitis, R.J. Thermal degradation of EDTA chelates in aqueous solution / R.J. Motekaitis, X.B. Cox III, P. Taylor, A.E. Martell, B. Miles, T.J. Tvedt Jr // *Can. J. Chem.* 1982. Vol. 60. P. 1207–1213.

166. Chirita, M. Fe-EDTA thermal decomposition, a route to highly crystalline hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticle Synthesis / M. Chirita, R. Banica, A. Ieta, I. Grozescu // *Part. Sci. Technol.* 2010. Vol. 28. P. 217–225.

167. Vogt, T. The High-Temperature Phases of WO_3 / T. Vogt, P.M. Woodward, B.A. Hunter // *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 144. P. 209–215.

168. Mohd Razali, N.A. Review on tungsten trioxide as a photocatalysts for degradation of recalcitrant pollutants / N.A. Mohd Razali, W.N. Wan Salleh, F. Aziz, L.W. Jye, N. Yusof, A.F. Ismail // *J. Clean. Prod.* 2021. Vol. 309. 127438.

169. Будникова, Ю.Б. Плазменно-электролитический синтез и характеристика $\text{Ti/TiO}_2\text{-WO}_3\text{-CoWO}_4$ композитов/ Ю.Б. Будникова, М.С. Васильева, В.В. Ткачев // *Вестник ДВО РАН.* 2023. №6. С. 55–64.

170. Chatterjee, P. Enhanced solar water oxidation by $\text{CoWO}_4\text{-WO}_3$ heterojunction photoanode / P. Chatterjee, A.K. Chakraborty // *Sol. Energy.* 2022. Vol. 232. P. 312–319.

171. Sun, H. A novel $\text{WO}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CoWO}_4$ heterojunction for enhancement of photocatalytic degradation sparfloxacin: Dual S-scheme multi-charge transfer mode and Mechanistic pathway / H. Sun, L. Wang, X. Wang, Y. Dong, J. Ren, J. Xin, R. Jing, J. An // *J. Environ. Chem. Eng.* 2024. Vol. 12. 112386.

172. Cheng, Y. Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti–6Al–4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte / Y. Cheng, X.-Q. Wu, Z. Xue, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 217. P. 129–139.

173. Руднев, В.С. Углерод в оксидных слоях, образующихся при электрическом разряде / В.С. Руднев, А.А. Ваганов-Вилькинс, А.Ю. Устинов, П.М. Недозоров // *Защита металлов.* 2011. Т. 47, № 3. С. 330–338.

174. Ma, X. The surface engineering of cobalt carbide spheres through N, B co-doping achieved by room-temperature in situ anchoring effects for active and durable multifunctional electrocatalysts / X. Ma, K. Li, X. Zhang, B. Wei, H. Yang, L. Liu, M. Zhang, X. Zhang, Y. Chen // *J. Mater. Chem. A.* 2019. Vol. 7. P. 14904–14915.

175. Вовна, В.И. Поверхностные слои на титане после микродугового оксидирования: рентгеноструктурный анализ / В.И. Вовна, С.В. Гнеденко, П.С. Гордиенко, М.В. Кузнецов, С.Л. Синебрюхов, А.И. Чередниченко, О.А. Хрисанфова // *Russ. J. Electrochem.* 1998. Vol. 34, N. 10. С. 1090–1093.

176. Kurtz, R.L. Comparison of Ti 2p Core-Level Peaks from TiO₂, Ti₂O₃, and Ti Metal, by XPS / R.L. Kurtz, V.E. Henrich // *Surf. Sci. Spectra.* 1998. Vol. 5. P. 179–181.

177. Leichtweiss, T. Amorphous and highly nonstoichiometric titania (TiO_x) thin films close to metal-like conductivity / T. Leichtweiss, R.A. Henning, J. Koettgen, R.M. Schmidt, B. Holländer, M. Martin, M. Wuttig, J. Janek // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. 6631.

178. Moulder, J.F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Bomben. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1992.

179. Budnikova, Y.B. Fe_xCo_{1-x}WO₄ films on titanium: plasma electrolytic synthesis, optical, electrochemical and photocatalytic properties / Y.B. Budnikova, M.S. Vasilyeva, I.V. Lukiyanchuk, V.S. Egorkin, A.Y. Ustinov, V.G. Kuryavyi, D.H. Shlyk // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2023. Vol. 34. 1973.

180. Meng, J. Oxygen vacancy regulation on tungsten oxides with specific exposed facets for enhanced visible-light-driven photocatalytic oxidation / J. Meng, Q. Lin, T. Chen, X. Wei, J. Li, Z. Zhang // *Nanoscale.* 2018. Vol. 10. P. 2908–2915.

181. Wang, Y. Rational construction of oxygen vacancies onto tungsten trioxide to improve visible light photocatalytic water oxidation reaction / Y. Wang, J. Cai, M. Wu, J. Chen, W. Zhao, Y. Tian, T. Ding, J. Zhang, Z. Jiang, X. Li // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. Vol. 239. P. 398–407.
182. Leygraf, C. Atmospheric corrosion / C. Leygraf, T. Graedel. CRC Press, 2011. P. 681–716.
183. Cox, P.A. The surface science of metal oxides / P.A. Cox, V.E. Henrich. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
184. Tamura, H. Mechanism of hydroxylation of metal oxide surfaces / H. Tamura, K. Mita, A. Tanaka, M. Ito // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 243. P. 202–207.
185. Albanese, E. H₂O Adsorption on WO₃ and WO_{3-x} (001) surfaces / E. Albanese, C. Di Valentin, G. Pacchioni // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9. P. 23212–23221.
186. Amano, F. Rutile titanium dioxide prepared by hydrogen reduction of Degussa P25 for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution / F. Amano, M. Nakata, A. Yamamoto, T. Tanaka // *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. P. 5693–5699.
187. Moyes, R. Interaction of cobalt with oxygen, water vapor, and carbon monoxide: X-Ray and ultraviolet photoemission studies / R. Moyes // *J. Catal.* 1977. Vol. 49. P. 216–224.
188. Jeyakanthan, M. Relaxor like colossal dielectric constant in CoWO₄ and CoWO₄/PbWO₄ nanocomposites / M. Jeyakanthan, U. Subramanian, R.B. Tangsali, R. Jose, K.V. Saravanan // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. Vol. 30. P. 14657–14668.
189. Robertson, L. Structural transformation and thermochromic behavior of Co²⁺-doped Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hopeites / L. Robertson, M. Gaudon, S. Pechev, A. Demourgues // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 3585.
190. Glaum, R. Synthesis, structures and properties of the new lithium cobalt(II) phosphate Li₄Co(PO₄)₂ / R. Glaum, K. Gerber, M. Schulz-Dobrick, M. Herklotz, F. Scheiba, H. Ehrenberg // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 188. P. 26–31.

191. Yan, X. Hydrothermal synthesis of CdS/CoWO₄ heterojunctions with enhanced visible light properties toward organic pollutants degradation / X. Yan, Z. Wu, C. Huang, K. Liu, W. Shi // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 5388–5395.

192. Thilagavathi, T. WO₃/CoWO₄ nanocomposite synthesis using a facile co-precipitation method for enhanced photocatalytic applications / T. Thilagavathi, D. Venugopal, R. Marnadu, J. Chandrasekaran, D. Thangaraju, B. Palanivel, M.S. Hamdy, M. Shkir, H.E. Ali // *J. Phys. Chem. Solids.* 2021. Vol. 154. 110066.

193. Синебрюхов, С.Л. Влияние примесей в оксидной гетероструктуре на механизм переноса заряда / С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков, В.С. Егоркин, А.И. Чередниченко // *Коррозия: Материалы, Защита.* 2007. № 3. С. 21–28.

194. Taveira, L.V. Impedance behavior of TiO₂ nanotubes formed by anodization in NaF electrolytes / L.V. Taveira, A.A. Sagüés, J.M. Macak, P. Schmuki // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155. P. 293.

195. Schmuki, P. in situ characterization of anodic silicon oxide films by AC impedance measurements / P. Schmuki, H. Böhni, J.A. Bardwell // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142. P. 1705–1712.

196. Muñoz, A.G. Semiconducting properties of self-organized TiO₂ nanotubes / A.G. Muñoz // *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 52. P. 4167–4176.

197. Gurevich, Y.Y. New problems and prospects in the electrochemistry of semiconductors / Y.Y. Gurevich, Y.V. Pleskov // *Russ. Chem. Rev.* 1983. Vol. 52. P. 318–336.

198. Jiang, T. Photoelectrochemical and photovoltaic properties of p–n Cu₂O homojunction films and their photocatalytic performance / T. Jiang, T. Xie, W. Yang, L. Chen, H. Fan, D. Wang // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117. P. 4619–4624.

199. Yaghoubi, H. Toward a Visible Light-Driven Photocatalyst: The Effect of midgap-states-induced energy gap of undoped TiO₂ nanoparticles / H. Yaghoubi, Z. Li, Y. Chen, H.T. Ngo, V.R. Bhethanabotla, B. Joseph, S. Ma, R. Schlaf, A. Takshi // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5. P. 327–335.

200. Zou, Y.S. Structural and optical properties of WO₃ films deposited by pulsed laser deposition / Y.S. Zou, Y.C. Zhang, D. Lou, H.P. Wang, L. Gu, Y.H. Dong, K. Dou, X.F. Song, H.B. Zeng // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 583. P. 465–470.

201. Yue, C. Accelerating the peroxy monosulfate activation and charge transfer by construction of Fermi energy level-matched CoWO₄/g-C₃N₄ photocatalyst for typical antibiotics degradation / C. Yue, J. Jiang, M. Li, X. Wang, T. Li, Z. Zhao, S. Dong // *Sep. Purif. Technol.* 2022. Vol. 301. 122020.

202. Munawar, T. Fabrication of dual Z-scheme TiO₂–WO₃–CeO₂ heterostructured nanocomposite with enhanced photocatalysis, antibacterial, and electrochemical performance / T. Munawar, F. Mukhtar, M.S. Nadeem, S. Manzoor, M.N. Ashiq, K. Mahmood, S. Batool, M. Hasan, F. Iqbal // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 898. 162779.

203. Hosseini, R. Tailoring surface defects in Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) treated 2-D black TiO₂: Post-treatment role, and intensification by peroxy monosulfate activation in visible light-driven photocatalysis / R. Hosseini, A. Fattah-alhosseini, M. Karbasi, S. Giannakis // *Appl. Catal. B: Environ.* 2024. Vol. 340. 123197.

204. Ni, J. Oxygen vacancy-mediated sandwich-structural TiO_{2-x}/ultrathin g-C₃N₄/TiO_{2-x} direct Z-scheme heterojunction visible-light-driven photocatalyst for efficient removal of high toxic tetracycline antibiotics / J. Ni, W. Wang, D. Liu, Q. Zhu, J. Jia, J. Tian, Z. Li, X. Wang, Z. Xing // *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 408. 124432.

205. Prabakaran, E. Comparative study of KF, KCl and KBr doped with graphitic carbon nitride for superior photocatalytic degradation of methylene blue under visible light / E. Prabakaran, T. Velempini, M. Molefe, K. Pillay // *J. Mater. Res. Technol.* 2021. Vol. 15. P. 6340–6355.

206. Sharifiyan, M.S. Photocatalytic evaluation of hierarchical TiO₂/WO₃ hybrid coating created by PEO/hydrothermal method / M.S. Sharifiyan, A. Fattah-alhosseini, M. Karbasi // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2023. Vol. 18. P. 100541.

207. Abdikadyr, B. Enhanced ethanol sensing properties of WO₃ modified TiO₂ nanorods / B. Abdikadyr, A. Kilic, O. Alev, S. Büyükköse, Z.Z. Öztürk // *Turk. J. Chem.* 2021. Vol. 45. P. 295–306.
208. Vemuri, R.S. Correlation between surface chemistry, density, and band gap in nanocrystalline WO₃ thin films / R.S. Vemuri, M.H. Engelhard, C.V. Ramana // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. Vol. 4. P. 1371–1377.
209. Chawla, A.K. Influence of nitrogen doping on the sputter-deposited WO₃ films / A.K. Chawla, S. Singhal, H.O. Gupta, R. Chandra // *Thin Solid Films.* 2009. Vol. 518. P. 1430–1433.
210. Huang, B. DFT study of various tungstates for photocatalytic water splitting / B. Huang, J.N. Hart // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. P. 1727–1737.
211. Diez-Cabanes, V. Understanding the structural and electronic properties of photoactive tungsten oxide nanoparticles from density functional theory and GW approaches / V. Diez-Cabanes, Á. Morales-García, F. Illas, M. Pastore // *J. Chem. Theory Comput.* 2021. Vol. 17. P. 3462–3470.
212. He, F. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of WO₃/TiO₂ step-scheme heterojunction by graphene modification / F. He, A. Meng, B. Cheng, W. Ho, J. Yu // *Chin. J. Catal.* 2020. Vol. 41. P. 9–20.
213. Romeiro, F.C. rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method / F.C. Romeiro, M.A. Rodrigues, L.A.J. Silva, A.C. Catto, L.F. da Silva, E. Longo, E. Nossol, R.C. Lima // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 423. P. 743–751.
214. Zhang, H. Heterostructured WO₃@CoWO₄ bilayer nanosheets for enhanced visible-light photo-, electro and photoelectro-chemical oxidation of water / H. Zhang, W. Tian, Y. Li, H. Sun, M.O. Tadé, S. Wang // *J. Mater. Chem. A.* 2018. Vol. 6. P. 6265–6272.
215. Andrés, C.G.M. Superoxide anion chemistry – its role at the core of the innate immunity / C.G.M. Andrés, J.M.P. de la Lastra, C.A. Juan, F.J. Plou, E. Pérez-Lebeña // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24. P. 1841.

216. Belovolova, L.V. Reactive oxygen species in aqueous media (a review) / L.V. Belovolova // *Opt. Spectrosc.* 2020. Vol. 128. P. 932–951.
217. Si, Z. Synergistic effects between copper and tungsten on the structural and acidic properties of $\text{CuO}_x/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ catalyst / Z. Si, D. Weng, X. Wu, Y. Jiang, B. Wang // *Catal. Sci. Technol.* 2011. Vol. 1. P. 453.
218. Zhang, N. Defective tungsten oxide hydrate nanosheets for boosting aerobic coupling of amines: synergistic catalysis by oxygen vacancies and brønsted acid sites / N. Zhang, X. Li, Y. Liu, R. Long, M. Li, S. Chen, Z. Qi, C. Wang, L. Song, J. Jiang, Y. Xiong // *Small.* 2017. Vol. 13. 1701354.
219. Fang, J. Bifunctional N-Doped mesoporous TiO_2 photocatalysts / J. Fang, F. Wang, K. Qian, H. Bao, Z. Jiang, W. Huang // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 18150–18156.
220. Boehm, H.P. Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces / H.P. Boehm // *Discuss. Faraday Soc.* 1971. Vol. 52. P. 264. 227.
221. Barka, N. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO_2 -coated non-woven fibres / N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, Y.A. Ichou // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 152. P. 1054–1059.
222. Tiraferri, A. Adsorption of polyelectrolytes to like-charged substrates induced by multivalent counterions as exemplified by poly(styrene sulfonate) and silica / A. Tiraferri, P. Maroni, M. Borkovec // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 10348–10352.
223. Aba-Guevara, C.G. Comparison of two synthesis methods on the preparation of Fe, N-Co-doped TiO_2 materials for degradation of pharmaceutical compounds under visible light / C.G. Aba-Guevara, I.E. Medina-Ramírez, A. Hernández-Ramírez, A. Hernández-Ramírez, J. Jáuregui-Rincón, J.A. Lozano-Álvarez, J.L. Rodríguez-López // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 5068–5079.
224. Tsuji, M. Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by Au/TiO_2 nanoparticles under neutral and acidic solutions / M. Tsuji, K. Matsuda, M. Tanaka, S. Kuboyama, K. Uto, N. Wada, H. Kawazumi, T. Tsuji, H. Ago, J. Hayashi // *Chemistry Select.* 2018. Vol. 3. P. 1432–1438.

225. Lum, P.T. Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review / P.T. Lum, K.Y. Foo, N.A. Zakaria, P. Palaniandy // *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 241. P. 122405.
226. Мохосоев, М.В. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах / М.В. Мохосоев, Н.А. Швецова. Улан-Удэ: Бурятское книжное издательство, 1977. 168 с.
227. Будникова, Ю.Б. Влияние отношения Fe:W в тетраборатном электролите на характеристики оксидных слоев на титане, формируемых методом плазменно-электролитического оксидирования / Ю.Б. Будникова, М.С. Васильева, И.В. Лукиянчук // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. 2024. Т. 68. №2. С. 79-87.
228. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. М., 1988. 544 с.
229. Rudnev, V.S. Growth of anodic oxide layers under electric discharge conditions / V.S. Rudnev // *Prot. Met.* 2007. Vol. 43. P. 275–280.
230. Xia, C. Tuning the band gap of hematite α -Fe₂O₃ by sulfur doping / C. Xia, Y. Jia, M. Tao, Q. Zhang // *Phys. Lett. A.* 2013. Vol. 377. P. 1943–1947.
231. Iqbal, R.M. The Structural and Optical Band Gap Energy Evaluation of TiO₂-Fe₂O₃ Composite / R.M. Iqbal, D.A.P. Wardani, L. Hakim, A. Damsyik, R. Safitri, H. Fansuri // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020. Vol. 833. 012072.
232. Aslam, I. A facile one-step fabrication of novel WO₃/Fe₂(WO₄)₃·10.7H₂O porous microplates with remarkable photocatalytic activities / I. Aslam, C. Cao, M. Tanveer, M.H. Farooq, M. Tahir, S. Khalid, W.S. Khan, F. Idrees, M. Rizwan, F.K. Butt // *CrystEngComm.* 2015. Vol. 17. P. 4809–4817.
233. Kernazhitsky, L. Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ powders / L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilkov, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, J. Baran // *J. Lumin.* 2014. Vol. 146. P. 199–204.
234. Szilágyi, I.M. WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition / I.M. Szilágyi, B. Fórizs, O. Rosseler, Á. Szegedi, P. Németh, P. Király, G. Tárkányi, B.

Vajna, K. Varga-Josepovits, K. László, A.L. Tóth, P. Baranyai, M. Leskelä // *J. Catal.* 2012. Vol. 294. P. 119–127.

235. Budnikova, Yu.B. Heterogeneous photo-Fenton catalysts based on iron (III) tungstates supported on titanium by PEO / Yu.B. Budnikova, D.V. Balatskiy, M.S. Ponomareva, I.V. Lukiyanchuk, V.V. Tkachev, V.V. Korochentsev, O.D. Arefieva, D.H. Shlyk, V.S. Egorkin // *Mater. Chem. Phys.* 2026. Vol. 358. P. 132465.

236. Diffusion coefficients // URL: <https://www.aqion.de/site/diffusion-coefficients>.

237. Klevtsov P.V., Klevtsova R.F. Single-crystal synthesis and investigation of the double tungstates $\text{NaR}^{3+}(\text{WO}_4)_2$, where $\text{R}^{3+} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{Ga}, \text{and In}$ / P.V. Klevtsov, R.F. Klevtsova // *J. Solid State Chem.* 1970. Vol. 2. P. 278–282.

238. Korniyenko, K. Iron – Oxygen – Tungsten / K. Korniyenko // Ternary alloy systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data. 2009. P. 453–471.

239. Fang, D. Calibration of binding energy positions with C1s for XPS results / D. Fang, F. He, J. Xie, L. Xue // *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 2020. Vol. 35. P. 711–718.

240. Kerber, S.J. The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: General patterns from hydroxides to hydrogen bonding / S.J. Kerber, J.J. Bruckner, K. Wozniak, S. Seal, S. Hardcastle, T.L. Barr // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1996. Vol. 14. P. 1314–1320.

241. Shpak A.P., Korduban A.M., Medvedskij M.M., Kandyba V.O. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO_{3-x} nanoparticles / A.P. Shpak, A.M. Korduban, M.M. Medvedskij, V.O. Kandyba // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 2007. Vol. 156–158. P. 172–175.

242. Lukiyanchuk, I.V. Ferromagnetic PEO coatings on titanium as photo-Fenton-like heterogeneous catalysts / I.V. Lukiyanchuk, M.S. Vasilyeva, M.V. Adigamova, V.P. Morozova, Y.B. Budnikova, V.V. Korochentsev // *J. Phys. Chem. Solids.* 2024. Vol. 193. 112154.

243. Hadnadjev, M. The iron oxidation state in Mg–Al–Fe mixed oxides derived from layered double hydroxides: An XPS study / M. Hadnadjev, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, Y. Suchorski, H. Weiss // *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254. P. 4297–4302.
244. Durairajan, A. Magnetic and electric characterizations of sol–gel-derived NaFe(WO₄)₂ rods / A. Durairajan, E.V. Ramana, B. Teixeira, N.A. Sobolev, M.P.F. Graça, M.A. Valente // *Appl. Phys. A.* 2018. Vol. 124. 618.
245. Luz, D.S. Paramagnetic behavior of γ -Fe₂WO₆ disordered: Insights from electronic structure, optical, and Mössbauer spectroscopy / D.S. Luz, H.B. da Silva, J.G. da Silva Filho, R.F. Jucá, A.J.R. de Castro, F.G.S. Oliveira, L.F. Lobato, G.D. Saraiva // *Mater. Today Commun.* 2025. Vol. 45. 112352.
246. Dubey, K. Oxygen vacancy modulated optical and dielectric properties of photoactive γ -Fe₂WO₆ / K. Dubey, S. Dubey, A. Tripathy, C. Sahu, D.K. Pandey, A. Modi, D.K. Shukla, K. Singh, N.K. Gaur // *Ceram. Int.* 2024. Vol. 50. P. 44279–44292.
247. Chen, Y.P. Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions / Y.P. Chen, S.Y. Liu, H.Q. Yu, H. Yin, Q.-R. Li // *Chemosphere.* 2008. Vol. 72. P. 532–536.
248. Zhang A., Fang Y. Influence of adsorption orientation of methyl orange on silver colloids by Raman and fluorescence spectroscopy: pH effect / A. Zhang, Y. Fang // *Chem. Phys.* 2006. Vol. 331. P. 55–60.
249. Bayati, M.R. A photocatalytic approach in micro arc oxidation of WO₃–TiO₂ nano porous semiconductors under pulse current / M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, R. Molaei // *Mater. Chem. Phys.* 2011. Vol. 128. P. 427–432.
250. Dutta, V. An overview on WO₃ based photocatalyst for environmental remediation / V. Dutta, S. Sharma, P. Raizada, V.K. Thakur, A.A.P. Khan, V. Saini, A.M. Asiri, P. Singh // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. 105018.
251. Radha, R. Tailored sunlight driven nano-photocatalyst: bismuth iron tungstate (BiFeWO₆) / R. Radha, A. Srinivasan, P. Manimuthu, S. Balakumar // *J. Mater. Chem. C.* 2015. Vol. 3. P. 10285–10292.
252. De Asim, K. A kinetic study of the oxidation of phenol, o-chlorophenol and catechol by hydrogen peroxide between 298 K and 333 K: The effect of pH, temperature

and ratio of oxidant to substrate / K. De Asim, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1999. Vol. 74. № 2. P. 162–168.

253. Будникова, Ю.Б. Синтез и исследование Fe-, Co-, W-содержащих оксидных ПЭО-покрытий на титане/ Ю.Б. Будникова, М.С. Васильева, В.Г. Курявый // Вестн. ДВО РАН.2022. № 6. С. 26–34.

254. Gorobtsov, P.Y. Synthesis of nanoscale WO_3 by chemical precipitation using oxalic acid / P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. P. 1811–1816.

255. Van de Velde, G.M.H. The oxalato complexes of titanium(IV) – I: Mononuclear $Ti(OH)_2(C_2O_4)_2^{2-}$ in solution / G.M.H. Van de Velde // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. Vol. 39. P. 1357–1362.

256. Vasilyeva, M.S. Plasma Electrolytic Synthesis and Study of TiO_2 – WO_3 – $ZnWO_4$ Film Heterostructures / M.S. Vasilyeva, I.V. Lukiyanchuk, T.P. Yarovaya, A.A. Rybalka // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. P. 1451–1459.

257. Liu, L. Creation of $Cu_2O@TiO_2$ composite photocatalysts with p–n heterojunctions formed on exposed Cu_2O facets, their energy band alignment study, and their enhanced photocatalytic activity under illumination with visible light / L. Liu, W. Yang, W. Sun, Q. Li, J.K. Shang // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7. P. 1465–1476.

258. Hossain, F.M. Optical properties of anatase and rutile titanium dioxide: Ab initio calculations for pure and anion-doped material / F.M. Hossain, L. Sheppard, J. Nowotny, G.E. Murch // J. Phys. Chem. Solids. 2008. Vol. 69. P. 1820–1828.

259. Ismail, M. Photocatalytic behavior of WO_3 -loaded TiO_2 systems in the oxidation of salicylic acid / M. Ismail, L. Bousselmi, O. Zahraa // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2011. Vol. 222. P. 314–322.

260. Ke, J. Nanostructured Ternary Metal Tungstate-Based Photocatalysts for Environmental Purification and Solar Water Splitting: A Review / J. Ke, M.A. Younis, Y. Kong, H. Zhou, J. Liu, L. Lei, Y. Hou // Nano-Micro Lett. 2018. Vol. 10. P. 1–27.

261. Wang, G. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors / G. Wang, L. Zhang, J. Zhang // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 797–828. 255.

262. Liu, X. Hierarchical NiCo₂O₄@NiCo₂O₄ core/shell nanoflake arrays as high-performance supercapacitor materials / X. Liu, S. Shi, Q. Xiong, L. Li, Y. Zhang, H. Tang, C. Gu, X. Wang, J. Tu // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. Vol. 5. P. 8790–8795.

263. Yang, X. A Hybrid electrode of Co₃O₄@PPy core/shell nanosheet arrays for high-performance supercapacitors / X. Yang, K. Xu, R. Zou, J. Hu // *Nano-Micro Lett.* 2016. Vol. 8. P. 143–150.

264. He, Y. Comparing two new composite photocatalysts, t-LaVO₄/g-C₃N₄ and m-LaVO₄/g-C₃N₄, for their structures and performances / Y. He, J. Cai, L. Zhang, X. Wang, H. Lin, B. Teng, L. Zhao, W. Weng, H. Wan, M. Fan // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53. P. 5905–5915.

265. Zhang, J. Monoclinic WO₃ nanomultilayers with preferentially exposed (002) facets for photoelectrochemical water splitting / J. Zhang, P. Zhang, T. Wang, J. Gong // *Nano Energy.* 2015. Vol. 11. P. 189–195. 259.

266. Castro, I.A. Charge transfer mechanism of WO₃/TiO₂ heterostructure for photoelectrochemical water splitting / I.A. Castro, G. Byzinski, M. Dawson, C. Ribeiro // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2017. Vol. 339. P. 95–102.

267. Uddin, M.T. Preparation of RuO₂/TiO₂ mesoporous heterostructures and rationalization of their enhanced photocatalytic properties by band alignment investigations / M.T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, M.M. Müller, H.J. Kleebe, K. Rachut, J. Ziegler, A. Klein, W. Jaegermann // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117. P. 22098–22110.

268. Ju, M.-G. Origin of high photocatalytic properties in the mixed-phase TiO₂: a first-principles theoretical study/ M.-G. Ju, G. Sun, J. Wang, Q. Meng, W. Liang // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. P. 12885–12892.

269. Kouass, S. Characterization, photoelectric properties, electrochemical performances and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heteronanostructure / S.

Kouass, H. Dhaouadi, A. Othmani, F. Touati // *Electrocatalysis: A Clean. Environ. - Fundam. Appl. IntechOpen*, 2022.

270. Saito, Y. Resonance Raman spectra of acid-base indicators. II. Hydroxyarylazobenzene derivatives / Y. Saito, B.K. Kim, K. Machida, T. Uno // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1974. Vol. 47. P. 2111–2114.

271. Ahmed, F. Non-destructive FT-IR analysis of mono azo dyes / F. Ahmed, R. Dewani, M.K. Pervez, S.J. Mahboob, S.A. Soomro // *Bulg. Chem. Commun.* 2016. Vol. 48. P. 71–77.

272. Pretsch, E. Structure determination of organic compounds / E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter. Berlin: Springer, 2000.

273. Larkin, P. IR and Raman spectra-structure correlations / P. Larkin // *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2011. P. 73–115.

274. Stylidi, M. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions / M. Stylidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios // *Appl. Catal. B: Environ.* 2003. Vol. 40. P. 271–286.

275. Du, L. Degradation mechanism of methyl orange by electrochemical process on RuO_x-PdO/Ti electrode / L. Du, J. Wu, S. Qin, C. Hu // *Water Sci. Technol.* 2011. Vol. 63. P. 1539–1545.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., Марине Сергеевне Пономаревой за научное руководство, ценные методические указания, квалифицированную помощь при планировании и проведении исследований, а так же при анализе полученных результатов.

Так же хочу выразить благодарность к.х.н. Лукиянчук И.В. за помощь при анализе полученных результатов и подготовке публикаций; к.х.н. Курявому В.Г. и к.ф.-м.н. Ткачеву В.В. за проведение исследований на сканирующем электронном микроскопе; д.ф.-м.н. Устинову А.Ю. и д.ф.-м.н. Короченцеву за исследования методом РФЭС; д.х.н. Арефьевой О.Д. за исследование кислотно-основных свойств поверхности и определение ХПК; Д.В. Балацкому за проведение исследований методом Мёссбаэровской спектроскопии; к.х.н. Егоркину В.С. за помощь в проведении электрохимических исследований и интерпретации полученных результатов; к.х.н. Шлык Д.Х. за проведение рентгенофазового анализа; Марченко А.В. за исследования методом ИК-Фурье спектроскопии; к.б.н. Мягчилову А.В. за исследования методом ГХ-МС.