

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.478:544.52:544.653.1

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПЛЕНОЧНЫХ  $\text{TiO}_2$ – $\text{WO}_3$ – $\text{ZnWO}_4$  ГЕТЕРОСТРУКТУР

© 2022 г. М. С. Васильева<sup>a, b, \*</sup>, И. В. Лукиянчук<sup>b</sup>, Т. П. Яровая<sup>b</sup>, А. А. Рыбалка<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

<sup>b</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690922 Россия

\*e-mail: [vasileva.ms@dyfu.ru](mailto:vasileva.ms@dyfu.ru)

Поступила в редакцию 27.02.2022 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Zn-, W-содержащие оксидные гетероструктуры сформированы методом плазменно-электролитического оксидирования титана в водных растворах, содержащих 0.1 М  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 0.05 М  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  с добавлением органических (0.05 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или 0.1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и неорганической (0.05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кислот. ПЭО-покрытия изучены методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализа, сканирующей электронной микроскопии. В зависимости от используемой кислоты покрытия содержат  $\text{WO}_3$  и/или  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{Zn}_{0.3}\text{WO}_3$ . Отжиг на воздухе при 500–700°C приводит к кристаллизации  $\text{WO}_3$  и  $\text{ZnWO}_4$  в их составе. Многогранники  $\text{WO}_3$  образуются на поверхности ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах с щавелевой и серной кислотами. Вытянутые кристаллы  $\text{ZnWO}_4$  покрывают поверхность покрытий, полученных в электролите с уксусной кислотой. Все сформированные покрытия проявляют фотоактивность в деградации индигокармина (10 мг/л, pH 5.9) при УФ-облучении. Степень деградации составляет 10, 38 и 35% для образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными в электролитах с добавлением  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно. Регулируя форму, размеры и состав микрочастиц, растущих на поверхности ПЭО-покрытий при отжиге, можно влиять на фотокаталитическую активность образцов.

**Ключевые слова:** триоксид вольфрама, вольфрамат цинка, титан, плазменно-электролитическое оксидирование, фотокатализ

**DOI:** 10.31857/S0044457X22090173

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы загрязнение водных объектов различными органическими соединениями и красителями происходит нарастающими темпами, представляя серьезную экологическую проблему. Для очистки сточных вод от органических загрязнителей большой интерес представляют различные безреагентные методы, в том числе гетерогенный фотокатализ [1, 2]. Среди различных полупроводниковых материалов, используемых в фотокатализе, большое внимание привлекают вольфраматы переходных металлов с общей формулой  $\text{MWO}_4$ , способные работать под действием как ультрафиолетового, так и видимого света [3–8]. Одним из наиболее широко исследуемых вольфраматов данной структуры является вольфрамат цинка  $\text{ZnWO}_4$  – уникальный полифункциональный полупроводниковый материал, обладающий комплексом важных физико-химических свойств [4–8].

Как правило, вольфрамат цинка получают в виде порошков, что затрудняет широкое практи-

ческое использование этого класса материалов из-за ряда проблем, связанных, в частности, с необходимостью отделения порошкового катализатора в конце технологического цикла. Решить эту проблему можно, нанеся фотоактивный материал на твердую подложку. Ранее показано, что вольфраматы переходных металлов можно наносить на поверхность титановых субстратов одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [9–11], суть которого заключается в электрохимическом формировании оксидных слоев на поверхности вентильных металлов в условиях электрических разрядов [12]. Для получения на титане ПЭО-слоев с вольфраматами переходных металлов были использованы водные электролиты, содержащие вольфрамат натрия, ацетат цинка и уксусную кислоту, которую добавляли для подкисления раствора. Согласно [13], подкисление водного раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  путем добавления к нему  $\text{H}_3\text{BO}_3$  приводит к стабилизации pH и улучшению воспроизводимости результатов. Однако систематических исследований по влиянию природы кислоты на

состав и свойства формируемых методом ПЭО покрытий до сих пор не было проведено.

Для исследования влияния природы кислоты на свойства формируемых покрытий были использованы уксусная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , щавелевая  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кислоты, которые отличаются не только по своей силе, но и по кислотному остатку. Следует отметить, что использование других сильных кислот, таких как соляная или азотная, при оксидировании титана невозможно вследствие сильного травящего действия хлорид- и нитрат-ионов соответственно.

Отметим, что  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – это не только более сильная (по сравнению с уксусной) органическая кислота, но и сильный восстановитель ( $E_{2\text{CO}_2, 2\text{H}^+/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^0 = -0.49 \text{ В}$ ) [14]. Кроме того, оксалат-ионы могут образовывать прочные комплексные соединения с различными металлами, включая цинк и вольфрам [14–16]. Согласно [16], в результате химического осаждения с использованием щавелевой кислоты образуется осадок, содержащий смесь  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и оксалата вольфрама, который после термообработки при  $500^\circ\text{C}$  разлагается с образованием наноразмерного  $\text{WO}_3$ . Серная кислота является сильной кислотой, вследствие чего ее добавление способно значительно снизить pH, что будет способствовать полимеризации вольфрамат-ионов и уменьшит степень гидролиза катионов цинка в растворе. Сульфат-ионы, как и ацетат-ионы, не образуют малорастворимых соединений или прочных комплексных ионов с катионами цинка, что может оказать влияние на его встраивание в покрытия.

В настоящей работе исследовано влияние природы кислоты на состав, морфологию и свойства покрытий, формируемых в подкисленных растворах, содержащих вольфрамат натрия и ацетат цинка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для плазменно-электролитического оксидирования использовали титановые пластинки из листового титана марки ВТ1-0 размером  $2.0 \times 2.0 \times 0.05 \text{ см}$ . Образцы подвергали механическому шлифованию, при котором удаляли дефекты, образовавшиеся при резке металла. Затем образцы химически полировали в смеси кислот  $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$  при  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  в течение 2–3 ч, промывали проточной, ополаскивали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

ПЭО-обработку осуществляли в течение 10 мин в гальваностатических условиях ( $i = 0.2 \text{ А/см}^2$ ) в водных электролитах, содержащих  $0.1 \text{ М Na}_2\text{WO}_4$ ,  $0.05 \text{ М Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  с добавлением  $0.1 \text{ М CH}_3\text{COOH}$  (электролит I, pH 6–7),  $0.05 \text{ М H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (электролит II, pH 5–6), или

$0.05 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  (электролит III, pH 2). В зависимости от состава электролита сформированные композиты обозначали Ti/W-Zn (I), Ti/W-Zn (II) и Ti/W-Zn (III) соответственно. Некоторые из образцов дополнительно прокаливали на воздухе при температурах 500 и  $700^\circ\text{C}$ .

Толщину ПЭО-покрытий определяли с помощью вихретокового толщиномера ВТ201 (Россия) как среднее значение по результатам 10 измерений на обеих сторонах образца. Рентгенограммы образцов с ПЭО-покрытиями получали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) использовали программу поиска “EVA” с банком данных “PDF-2”. Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенного приставкой для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа Thermo Scientific (США). Глубина проникновения зондирующего луча  $\sim 1 \text{ мкм}$ .

Исследование фотокаталитических свойств сформированных покрытий проводили на примере реакции разложения водного раствора индигокармина (10 мг/л, pH 5.9) в условиях облучения видимым и УФ-светом. Концентрацию индигокармина определяли с помощью спектрофотометра Юнико-1200/1201 (США), основываясь на уравнении Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \epsilon l C, \quad (1)$$

где  $A$  – оптическая плотность раствора,  $\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны,  $l$  – толщина поглощающего слоя и  $C$  – концентрация раствора. Поскольку  $\epsilon$  и  $l$  – константы, то  $C$  прямо пропорциональна оптической плотности; следовательно, о концентрации можно судить на основании измерения параметра  $A$ .

Для проведения фотокаталитических исследований образец с ПЭО-покрытием помещали в кварцевую ячейку с 30 мл раствора индигокармина. В качестве источников излучения использовали УФ-лампу (SB-100P) с максимумом излучения при длине волны  $\lambda = 365 \text{ нм}$  и ксеноновую лампу (35 Вт) с излучением в диапазоне 510–680 нм. В каждом эксперименте до начала облучения раствор с образцом оставляли в темноте на 30 мин для установления адсорбционно-десорбционного равновесия, после чего измеряли оптическую плотность раствора, величину которой использовали как точку отсчета  $A_0$ . Затем находящийся в растворе образец облучали в течение 3 ч. Измерение оптической плотности растворов индигокармина проводили при  $\lambda = 610 \text{ нм}$ . Степень деградации индигокармина  $\chi$  вычисляли по формуле

$$\chi = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%, \quad (2)$$

**Таблица 1.** Конечное напряжения формирования  $U_k$ , состояние электролитов, содержащих 0.1 М  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.05$  М  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  с добавлением различных кислот, толщина  $h$  и цвет полученных ПЭО-покрытий

Образец	Кислота	Состояние электролита		$U_k$ , В	$h$ , мкм	Цвет образца
		до ПЭО	после ПЭО			
Ti/W-Zn (I)	0.1 М $\text{CH}_3\text{COOH}$	Дисперсный	Истинный, синий	$194 \pm 17$	$14 \pm 3$	Серо-зеленый
Ti/W-Zn (II)	0.05 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Дисперсный	Дисперсный, голубой	$185 \pm 12$	$8 \pm 2$	Серый
Ti/W-Zn (III)	0.05 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	Дисперсный	Истинный, синий	$318 \pm 15$	$38 \pm 3$	Светло-зеленый

где  $A_0$  и  $A$  — это оптическая плотность раствора до и после облучения соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сразу после приготовления все используемые электролиты, независимо от природы используемой кислоты, представляли собой дисперсные системы с осадком белого цвета, выпадение которого, очевидно, обусловлено гидролизом катионов цинка с образованием малорастворимого гидроксида цинка ( $k_s = 7.1 \times 10^{-18}$ ). Во всех случаях после проработки электролитов в течение 10–20 мин наблюдалось посинение раствора и полное или частичное растворение осадка, что свидетельствует об изменении ионного состава растворов, происходящего под действием электрических разрядов и высоких температур в приэлектродной области. Интенсивность окраски раствора зависит от природы добавленной кислоты. Наиболее сильное посинение происходило в случае электролита III, чуть менее сильное — в электролите I, при этом в обоих случаях наблюдалось полное растворение осадка (табл. 1) Электролит II приобрел голубую окраску, при этом наблюдали заметное уменьшение количества осадка.

Наблюдаемые изменения электролитов, очевидно, связаны с образованием в подкисленных растворах гекса- и паравольфрамат-ионов  $[\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{22}]^{2-}$  и  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ , а также вольфрамоцинкатных гетерополианионов  $[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ,  $[\text{ZnW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{8-}$  [17–19]. Частичное восстановление вольфрама в составе этих изополи- и гетерополианионов (ИПА и ГПА) приводит к образованию вольфрамовых синей. Восстановителем может служить водород, выделяющийся как на катоде при электролизе молекул кислоты или воды, так и на аноде за счет термоллиза воды. Учитывая более слабую интенсивность окраски электролита II, можно предположить, что концентрация ИПА и ГПА в нем меньше, чем в двух других электролитах, несмотря на промежуточное значение pH и восстановительные свойства щавелевой кислоты. Препятствовать формированию вольфрамоцинкатных ГПА в такой среде может образование устойчивых оксалатных комплексов цинка и вольфрама.

В табл. 1 представлены данные по конечному напряжению формирования, толщине и внешнему виду образцов, сформированных в различных электролитах. В электролите III (с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) формирование оксидных покрытий происходит при наибольшем напряжении. При этом формируются гладкие, светло-зеленые покрытия толщиной ~40 мкм. Наиболее тонкие серые покрытия образуются в электролите II (с  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Таким образом, прослеживается некоторая корреляция между pH электролитов, конечным напряжением формирования и толщиной покрытий.

Меньшие значения конечного напряжения и толщины ПЭО-покрытий свидетельствуют о повышенной растворяющей способности электролита II по отношению к титану и его оксиду за счет комплексобразования между оксалат-ионами и ионами титана, эжектируемых в электролит под действием электрических разрядов. На основании данных [20, 21] можно говорить о большей стабильности поверхностных комплексов диоксида титана с щавелевой кислотой, чем с уксусной кислотой. Образованию устойчивых комплексов может способствовать восстановление титана до более низких степеней окисления.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа (табл. 2), все сформированные ПЭО-слои содержат как компоненты электролитов — вольфрам, цинк и углерод, так и материал основы — титан. Отметим, что сера не обнаружена в составе ПЭО слоев, сформированных в электролите с серной кислотой, в то время углерод обнаружен во всех покрытиях. Значительным отличием элементного состава Ti/W-Zn (II) образца является очень низкое содержание цинка — не более 0.4 ат. %, тогда как содержание вольфрама и титана сопоставимо с другими образцами.

Объяснить различие в концентрациях цинка в составе ПЭО-покрытий (2.4–2.6 ат. % в образцах Ti/W-Zn (I) и Ti/W-Zn (III) и только 0.4 ат. % в образце Ti/W-Zn (II)) можно, если предположить, что встраивание цинка в состав ПЭО-покрытий происходит в результате термоллиза ГПА  $[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$  или их лакунарных форм в условиях электрических разрядов на поверхности анода. Учитывая, что большая часть ионов цинка в электролите II находится в составе устойчивых окса-

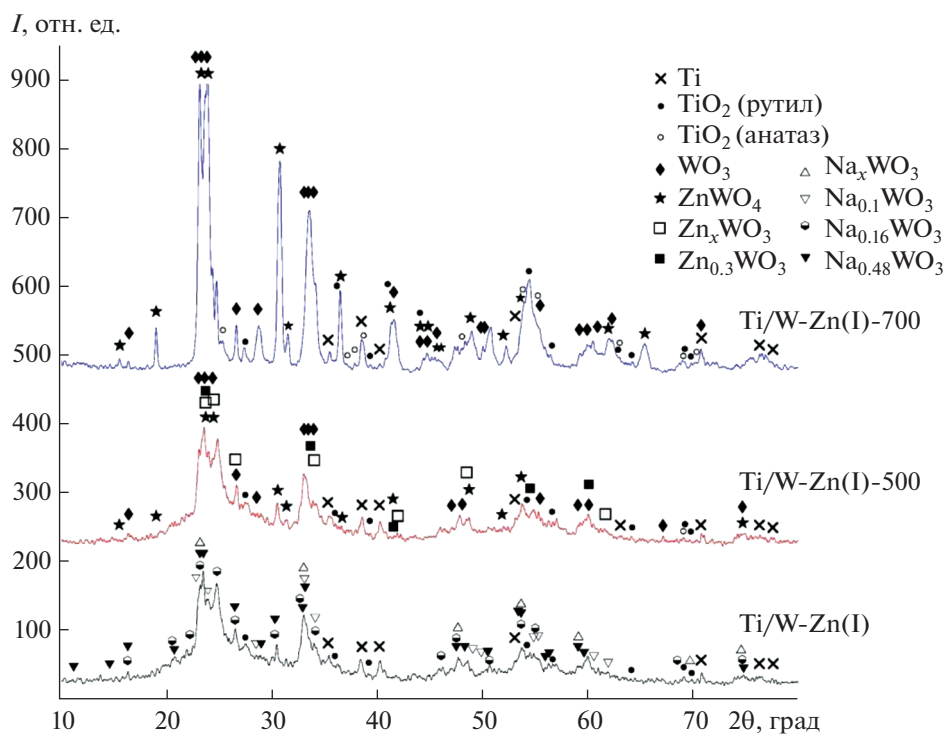
**Таблица 2.** Элементный состав полученных ПЭО-покрытий

Образец	Элементный состав, ат. %					
	C	O	Ti	W	Zn	Na
Ti/W-Zn (I)	26.3	59.2	3.3	8.5	2.6	—
Ti/W-Zn (II)	25.7	57.8	5.4	10.6	0.4	0.6
Ti/W-Zn (III)	24.8	59.3	4.3	9.1	2.4	—

латных комплексов, концентрация ГПА в нем будет ниже, чем в электролитах I и III, о чем свидетельствует наименьшая интенсивность окраски при образовании гетерополисиней. Большой отрицательный заряд ГПА будет способствовать их миграции к поверхности анода, и, следовательно, их повышенной концентрации в приэлектродном слое. За счет больших размеров, сконцентрированные в приэлектродном слое ГПА будут экранировать поверхность анода, препятствуя адсорбции других анионов, в том числе оксалатных комплексов цинка. На участие ГПА может указывать тот факт, что при ПЭО-обработке титана в электролите, аналогичном по составу электролиту I, но содержащем меньше  $Zn(CH_3COO)_2$  (0.04 моль/л) [9], встраивание цинка и вольфрама в состав ПЭО-покрытий происходит в том же соотношении  $W : Zn = 3.3$ .

Высокое содержание вольфрама (8–10 ат. %) во всех ПЭО-покрытиях предполагает наличие кислородных соединений вольфрама в их составе, что подтверждается результатами РФА (рис. 1–3). Из анализа приведенных рентгенограмм видно, что фазовый состав покрытий зависит от природы добавленной кислоты. В результате одностадийного ПЭО титана в электролитах I и III образуются ПЭО-слои, содержащие диоксид титана в модификациях рутил или анатаз, соответственно, и натрий-вольфрамовые бронзы (рис. 1, 3). ПЭО-слои, сформированные в электролите II, включают в состав оксид вольфрама  $WO_3$  и цинк-вольфрамовую бронзу  $Zn_{0.3}WO_3$  (рис. 2). Отсутствие кристаллического диоксида титана в составе ПЭО-покрытий в этом случае, по-видимому, связано с недостаточной мощностью электрических разрядов, развивающихся на поверхности более тонких покрытий, образующихся в электролите со шавелевой кислотой, обладающей повышенным растворяющим действием по отношению к титану и его оксиду. Можно предположить, что диоксид титана в составе ПЭО-покрытий находится в аморфном состоянии, что подтверждается наличием гало в области  $2\theta$   $20^\circ$ – $30^\circ$  на рентгенограмме образца Ti/W-Zn (II) (рис. 2).

Принимая во внимание тот факт, что в покрытиях, полученных в электролитах I и III, обнаружено ~2 ат. % Zn, можно предположить, что Zn-содержащие соединения в их составе находятся в

**Рис. 1.** Рентгенограммы образца Ti/W-Zn(I) до и после отжига при 500 и 700°C.

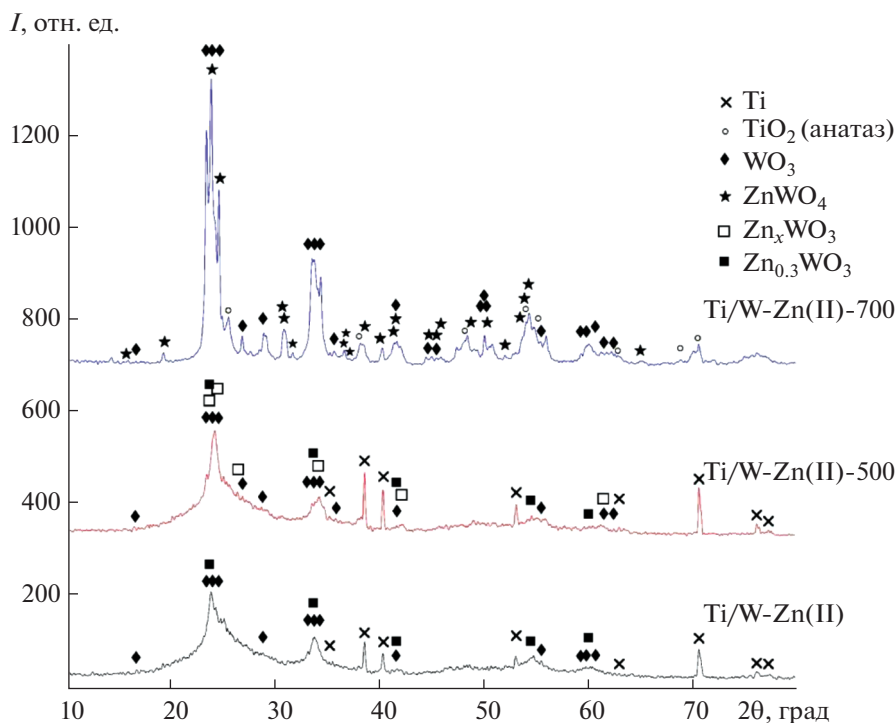


Рис. 2. Рентгенограммы образца Ti/W-Zn(II) до и после отжига при 500 и 700°C.

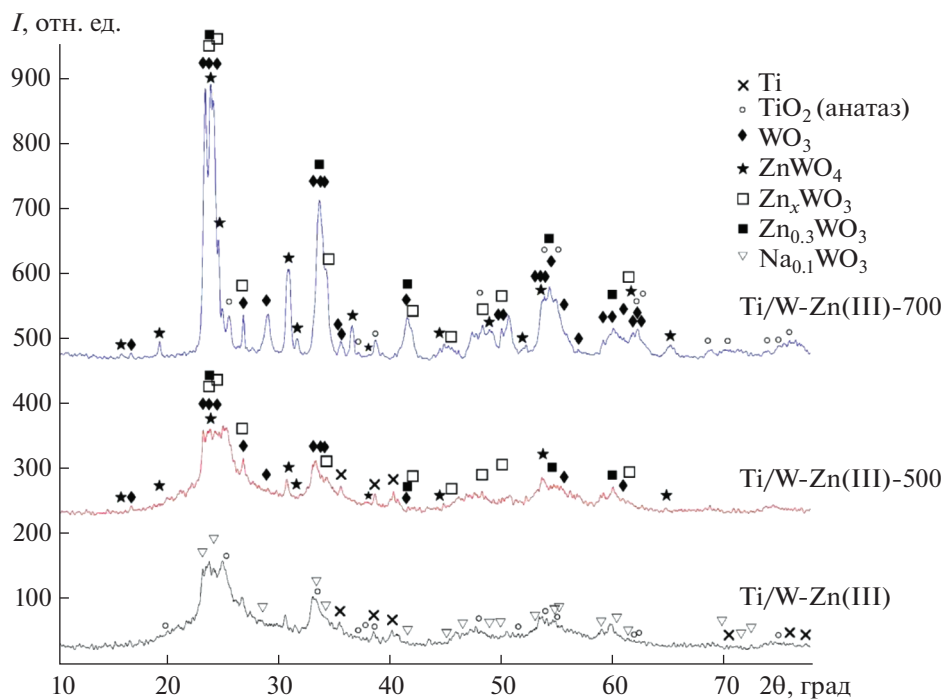


Рис. 3. Рентгенограммы образца Ti/W-Zn(III) до и после отжига при 500 и 700°C.

аморфном состоянии. Отжиг образцов должен способствовать их кристаллизации. Действительно, после отжига на воздухе в составе образцов с ПЭО-покрытиями обнаружен кристаллический

вольфрамат цинка (рис. 1–3). В составе образцов Ti/W-Zn (I) и Ti/W-Zn (III) вольфрамат цинка  $ZnWO_4$  кристаллизуется в результате отжига уже при 500°C, тогда как в случае образца Ti/W-Zn (II) –

**Таблица 3.** Поверхностная пористость (%) исходных и отожженных образцов

Образец	Без отжига	Температура, °С	
		500	700
Ti/W-Zn (I)	6.0	7.7	6.8
Ti/W-Zn (II)	10.0	9.2	9.0
Ti/W-Zn (III)	7.3	8.4	8.3

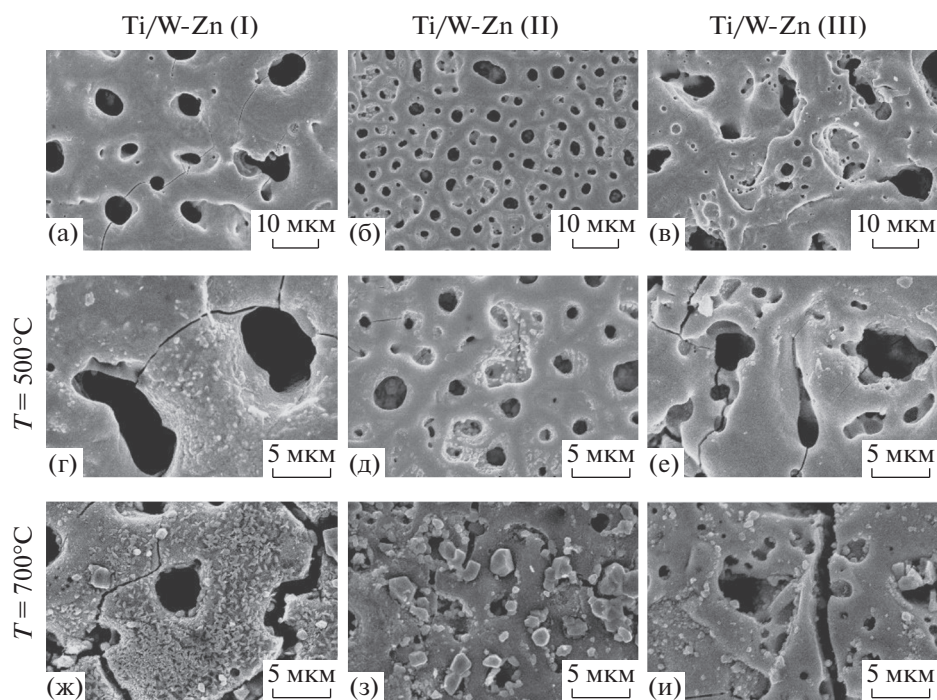
только после отжига при 700°C. Следует отметить, что вольфрамат цинка и цинквольфрамовые бронзы образуются также в результате термолитиза вольфрамоцинкатных ГПА [22, 23].

Согласно СЭМ-изображениям ПЭО-покрытий, приведенным на рис. 4, морфология поверхности образцов также в значительной степени зависит от состава электролита. Наиболее неоднородная поверхность, на которой видны как крупные, так и мелкие поры, характерна для образца Ti/W-Zn (III) (рис. 4в). В электролите с добавлением щавелевой кислоты формируются однородные покрытия с большим количеством пор размером <10 мкм (рис. 4б). По сравнению с Ti/W-Zn (II), на поверхности образца Ti/W-Zn (I) (рис. 4а) число пор меньше, а их размеры заметно больше. Обработка изображений с помощью программы ImageJ позволила определить поверх-

ностную пористость покрытий (табл. 3), которая согласуется с визуальными наблюдениями.

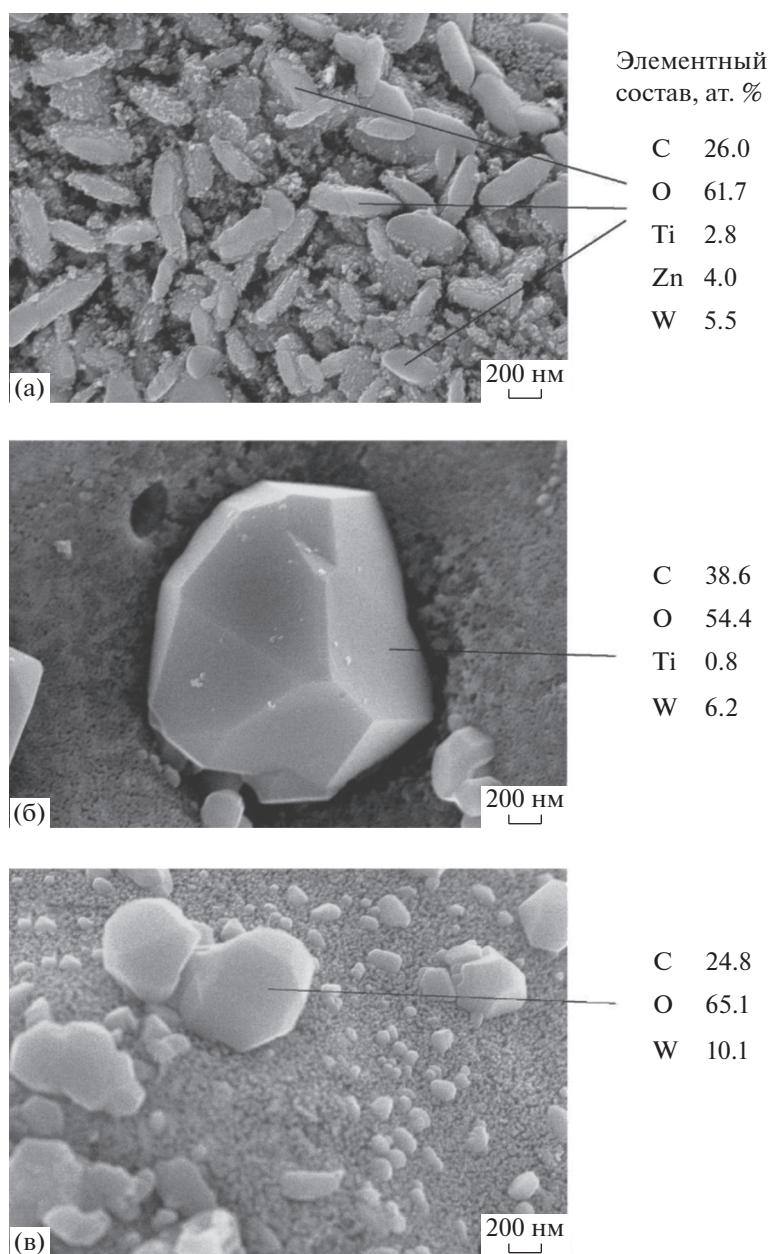
На поверхности всех ПЭО-покрытий, отожженных при 500°C (рис. 4г–4е), наблюдается образование кристаллов вблизи пор. При этом в случае образца Ti/W-Zn (II) заметный рост кристаллов происходит также внутри пор, что приводит к незначительному уменьшению поверхностной пористости покрытий (табл. 3). Рост пористости в результате отжига образцов Ti/W-Zn (I) и Ti/W-Zn (III), очевидно, связан с образованием трещин на поверхности покрытий (рис. 4г, 4е).

Еще более значительные изменения морфологии образцов Ti/W-Zn (I) и Ti/W-Zn (II) наблюдаются после их отжига при 700°C (рис. 4ж, 4з). На поверхности обоих образцов образуются кристаллы разной формы и размера, детальный анализ которых приведен на рис. 5. Поверхность образца Ti/W-Zn (I) плотно покрывается вытянутыми кристаллами толщиной ~200 нм и длиной не более 400 нм. Согласно данным энергодисперсионного анализа, атомное отношение вольфрама и цинка в кристаллах соответствует вольфрамату цинка. На поверхности Ti/W-Zn (II) наблюдаются преимущественно крупные кристаллы (диаметром 2–3 мкм), состав которых соответствует триоксиду вольфрама (рис. 5б). В меньшей степени рост кристаллов при 500–700°C выражен для ПЭО-покрытия, полученного в электролите с серной кислотой (рис. 4е, 4и). Образующиеся на



**Рис. 4.** СЭМ-изображения поверхности исходных (а–в), отожженных при 500°C (г–е) и 700°C (ж–и) ПЭО-покрытий. (а, г, ж) – Ti/W-Zn (I); (б, д, з) – Ti/W-Zn (II); (в, е, и) – Ti/W-Zn (III).





**Рис. 5.** СЭМ-изображения и элементный состав кристаллов, образовавшихся на поверхности ПЭО-покрытий, отожженных при 700°C: (а) – Ti/W-Zn (I); (б) – Ti/W-Zn (II); (в) – Ti/W-Zn (III).

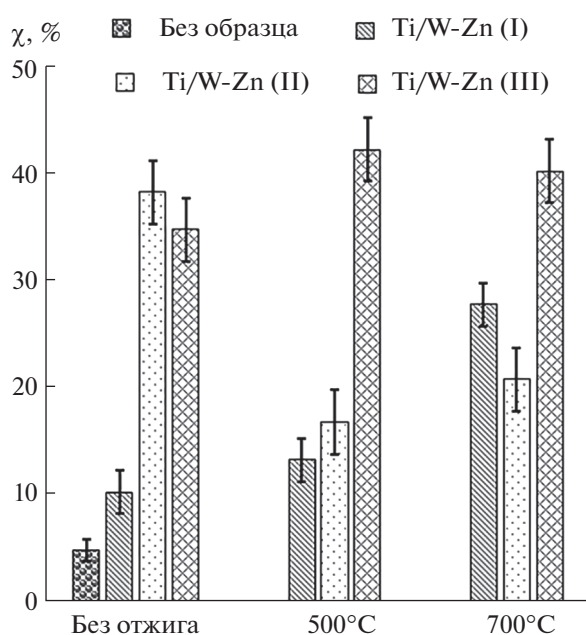
поверхности образцов Ti/W-Zn (III) отдельные кристаллы по форме и составу аналогичны кристаллам на поверхности Ti/W-Zn (II), однако значительно меньше по размерам – их диаметр не превышает 1 мкм (рис. 5б, 5в). Пористость покрытий, отожженных при 700°C, мало отличается от их пористости после отжига при 500°C. Можно отметить определенную корреляцию между толщиной ПЭО-покрытий (табл. 1) и их термическим поведением – чем меньше толщина, тем более сильное изменение поверхности покрытий происходит после высокотемпературного отжига.

Результаты исследования фотокаталитических свойств композитов в реакции деградации анионного красителя индигокармина в условиях облучения видимым и УФ-светом приведены в табл. 4 и на рис. 6. Во всех случаях при облучении видимым светом степень деградации индигокармина не превышает 5%, что сопоставимо с результатами холостого опыта (1%). Следовательно, в условиях эксперимента (рН 5.9, видимый свет) все полученные покрытия проявляют очень слабую фотокаталитическую активность.

**Таблица 4.** Степень деградации (%) индигокармина в условиях облучения видимым светом в отсутствие и в присутствии образцов до и после их отжига

Образец	Без отжига	Температура, °С	
		500	500
Холостой эксперимент	1	—	—
Ti/W-Zn (I)	3.5	3.5	3.0
Ti/W-Zn (II)	3.5	4.0	5.0
Ti/W-Zn (III)	2.0	4.5	5.0

В условиях УФ-облучения (рис. 6) все сформированные ПЭО-покрытия проявляют фотокаталитическую активность, которая зависит как от условий их получения, так и последующего отжига. Среди серии исходных образцов наибольшую активность проявили ПЭО-покрытия, полученные в электролитах II и III, т.е. с добавлением щавелевой и серной кислот соответственно. Степень деградации индигокармина в присутствии образцов Ti/W-Zn (I), Ti/W-Zn (II) и Ti/W-Zn (III) достигает ~10, 38 и 35% соответственно, тогда как при УФ-облучении раствора индигокармина без каких-либо образцов она не превышает 5%. Наиболее активные образцы Ti/W-Zn (II) и Ti/W-Zn (III) имеют более развитую поверхность с пористостью 10.0 и 7.3% (табл. 3). Поскольку по фазовому и элементному составу эти покрытия имеют определенные отличия, в том числе по содержанию цинка, можно предположить, что именно



**Рис. 6.** Степень деградации индигокармина (10 мг/л) в условиях УФ-облучения в отсутствие и в присутствии образцов до и после их отжига.

развитая морфология поверхности является фактором, определяющим более высокую активность этих образцов. В этом случае может быть достигнута более высокая степень контакта молекул индигокармина с поверхностью фотокатализатора.

Высокотемпературный отжиг по-разному влияет на активность образцов. Фотокаталитическая активность образцов Ti/W-Zn (II) зависит от температуры отжига: степень деградации индигокармина существенно снижается после отжига при 500°С и несколько повышается после отжига при 700°С. Фотокаталитическая активность образцов Ti/W-Zn (III) практически не меняется после отжига, а активность образцов Ti/W-Zn (I) возрастает в три раза после отжига при 700°С.

Во всех случаях прослеживается корреляция между влиянием отжига на изменение морфологии поверхности образцов и на их фотокаталитическую активность. ПЭО-покрытия, полученные в электролите с серной кислотой, характеризуются наибольшей толщиной. После высокотемпературного отжига морфология их поверхности меняется в меньшей степени — наблюдается рост отдельных кристаллов, равномерно распределенных по поверхности, и образование трещин. Незначительное изменение морфологии поверхности данных образцов Ti/W-Zn (III) соответствует стабильности их фотокаталитических свойств. Поверхность Ti/W-Zn (I) образца после отжига покрывается кристаллами вольфрамата цинка, что приводит к увеличению их активности в деградации индигокармина. Напротив, образование крупных кристаллов триоксида вольфрама на поверхности Ti/W-Zn (II) образца заметно снижает его фотоактивность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние природы кислоты, добавляемой в водный электролит с  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , а также высокотемпературной обработки на состав, морфологию поверхности и фотокаталитические свойства оксидных гетероструктур, формируемых на поверхности титана одностадийным методом ПЭО.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа, ПЭО-слои, сформированные в электролитах с серной и уксусной кислотами, содержат 2.4–2.6 ат. % Zn и 8.5–9.1 ат. % W. Одновременное встраивание цинка и вольфрама может быть связано с участием вольфрамовоцинкатных гетерополианионов в образовании ПЭО-покрытий. В электролите с щавелевой кислотой образуются устойчивые оксалатные комплексы цинка, вследствие чего концентрация ГПА меньше, в результате формируются ПЭО-слои, содержащие до 0.4 ат. % Zn.



По данным РФА, в электролитах с уксусной и серной кислотами образуются ПЭО-слои, содержащие диоксид титана в модификациях рутил или анатаз соответственно, и натрий-вольфрамовые бронзы. В составе ПЭО-слоев, сформированных в электролите с щавелевой кислотой, обнаружены триоксид вольфрама и цинк-вольфрамовая бронза. Во всех случаях вольфрамат цинка  $ZnWO_4$  кристаллизуется в составе ПЭО-слоев после отжига на воздухе при температурах 500 и/или 700°C.

Показано, что все сформированные покрытия проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения индигокармина в условиях УФ-облучения. Полученные пленочные гетероструктуры перспективны в качестве фотокатализаторов очистки сточных вод от органических загрязнителей, в том числе в проточных системах.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН FWFN(0205)-2022-0001.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Herrmann J.-M.* // Top. Catal. 2005. V. 34. № 1–4. P. 49.  
<https://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2>
- Zhu D., Zhou Q.* // Environ. Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2019. V. 12. P. 100255.  
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>
- Montini T., Gombac V., Hameed A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 498. № 1–3. P. 113.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.026>
- Huang G., Zhu Y.* // J. Mater. Sci. Eng. 2007. V. 139. P. 201.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.009>
- Dodd A., McKinley A., Tsuzuki T. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 139.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.027>
- Wu Q., Liu X., Hou S. et al.* // Colloids Surf. A. 2021. V. 629. P. 127459.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127459>
- Kumar G.M., Lee D.J., Jeon H.C. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 4332.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.228>
- Geetha G.V., Keerthana S.P., Madhuri K. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 132. P. 108810.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108810>
- Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Gantman M.G. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 393. P. 125746.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125746>
- Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. et al.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 262. [*Bryzhin A.A., Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V. et al.* // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 2. P. 283.]  
<https://doi.org/10.1134/S0023158420020020>
- Руднев В.С., Васильева М.С., Лукиянчук И.В.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 727. [*Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 7. P. 681.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168519070148>
- Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др.* Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
- Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Kuryavyi V.G. et al.* // Thin Solid Films. 2004. V. 446. № 1. P. 54.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01318-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01318-X)
- Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- Dengel A.C., Griffith W.P., Powell R.D. et al.* // Dalton Trans. 1987. № 1. P. 17.  
<https://doi.org/10.1039/DT9870000991>
- Горобцов Ф.Ю., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1693. [*Gorobtsov P.Y., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // Rus. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1811.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120032>
- Мохосоев М.В., Швецова Н.А.* Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятское книжное изд-во, 1977. 168 с.
- Nakajima K., Eda K., Himeno S.* Effect of the central oxoanion size on the voltametric properties of Keggin-type  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $n = 2-6$ ) complexes // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 11. P. 5212.  
<https://doi.org/10.1021/ic1003353>
- Мороз Я.А.* // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2017. № 1. С. 92. [http://donnu.ru/public/journals/files/VestnikDonNU\\_A\\_2017\\_N1\\_compr.pdf](http://donnu.ru/public/journals/files/VestnikDonNU_A_2017_N1_compr.pdf)
- Weisz A.D., Regazzoni A.E., Blesa M.A.* // Croat. Chem. Acta. 2007. V. 80. № 3-4. P. 325.
- Roncaroli F., Blesa M.A.* // J. Coord. Chem. 2010. V. 63. № 14–16. P. 2488.  
<https://doi.org/10.1080/00958972.2010.487561>
- Чередниченко Л.А., Мороз Я.А.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 560. [*Cherednichenko L.A., Moroz Y.A.* // Kinet. Catal. 2018. T. 59. № 5. C. 572.]  
<https://doi.org/10.1134/S0023158418050038>
- Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А. и др.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 1. С. 147.  
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22010164>