ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2021, том 57, № 3, с. 304–311

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.478:544.52:544.653.1

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕТЕРОСТРУКТУР WO_3–FeO–Fe_2O_3 И WO_3–FeO–$Fe_2(WO_4)_3$

© 2021 г. М. С. Васильева[1, 2, *], И. В. Лукиянчук[2], А. А. Сергеев[3], К. А. Сергеева[3], И. В. Черных[2]

[1]*Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия*

[2]*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, просп. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия*

[3]*Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, ул. Радио, 5, Владивосток, 690041 Россия*

**e-mail: vasileva.ms@dvfu.ru*

Поступила в редакцию 25.03.2020 г.
После доработки 03.06.2020 г.
Принята к публикации 12.01.2021 г.

Fe-, W-содержащие оксидные гетероструктуры на поверхности титана сформированы методом плазменно-электролитического оксидирования в щелочном вольфраматно-боратном электролите, содержащем комплексные ионы Fe(III)-ЭДТА при плотностях анодного тока 0.1 и 0.2 А/см^2. По данным рентгенофазового анализа в составе всех сформированных образцов преобладает оксид вольфрама WO_3 в кубической модификации. Кроме того, оксидные слои, полученные при плотности тока 0.1 А/см^2, содержат $Na_{0.28}WO_3$, Fe_2O_3 и TiO_2 в модификациях рутил и анатаз, а в покрытиях, полученных при плотности тока 0.2 А/см^2, обнаружены кристаллические фазы вюстита FeO и $Fe_2(WO_4)_3$. Значение ширины запрещенной зоны, определенное методом Тауца для прямого разрешенного перехода, для всех образцов составляет 2.64 эВ. Все сформированные покрытия проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения метилового оранжевого (20 мг/л, pH 3.3) в присутствии пероксида водорода в условиях УФ облучения. При pH раствора метилового оранжевого 5.9 (близкого к pH сточных вод) активны покрытия, полученные при плотности тока 0.1 А/см^2.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, титан, WO_3, Fe_2O_3, FeO, $Fe_2(WO_4)_3$, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044185621030244

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы композиционные материалы на основе оксидов вольфрама и железа привлекают значительное внимание благодаря широкому спектру их функциональных свойств, таких как магнитные, каталитические и фото- и электрокаталитические, люминесцентные, оптические [1–13]. Такие материалы получают преимущественно в виде дисперсных частиц методами золь-гель синтеза, соосаждения, гидротермального и сольвотермального синтеза, микроволнового, темплатного, нисходящего и микрофлюидного синтеза [1–13]. В то же время для решения многих практических задач более приемлемо использовать гетероструктуры, иммобилизованные на твердых поверхностях, в том числе на металлах. Определенные возможности в синтезе на поверхности металлов разнообразных оксидных структур предоставляет метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [14, 15], суть которого заключается в электрохимическом формировании поверхностных слоев на вентильных металлах и сплавах под действием искровых и микродуговых электрических разрядов. Под действием таких разрядов на поверхности анода протекают термолитические превращения компонентов электролита и их взаимодействия с оксидами обрабатываемого металла с образованием на поверхности соответствующих оксидных структур. В связи с этим, наиболее важной задачей для получения методом ПЭО желаемых оксидных структур на поверхности металлов является выбор электролита, компоненты которого могут принимать участие в определенных электродных процессах с образованием нерастворимых кислородных соединений.

Сведения о работах по получению методом ПЭО смешанных оксидных систем WO_3–FeO_x в

настоящее время в литературе отсутствуют. В то же время имеются работы по получению Fe-содержащих [16–23] и W-содержащих ПЭО-покрытий [25–28].

Покрытия со стехиометрическими или нестехиометрическими оксидами вольфрама получают методом ПЭО в водных электролитах, содержащих Na_2WO_4 [25–28].

Для получения Fe-содержащих ПЭО-покрытий широко применяют электролиты-суспензии с дисперсными частицами железа [16] или оксида железа Fe_2O_3 [17, 18], коллоидные электролиты с полифосфатными комплексами железа [19] и частицами гидроксида железа [20].

В то же время, по мнению авторов [21–23] электролиты-суспензии имеют ряд недостатков, среди которых изменение с течением времени размера и состава дисперсных частиц и их распределения в объеме электролита, а также неоднородность формируемых в них покрытий. В связи с этим, для получения качественных, хорошо воспроизводимых покрытий предпочтение следует отдавать гомогенным электролитам – истинным растворам, которые являются более стабильными и управляемыми системами по сравнению с электролитами-суспензиями. Для получения Fe-содержащих ПЭО-покрытий на алюминии авторы [21–23] предложили использовать щелочной раствор, содержащий комплексные ионы Fe-ЭДТА. Получение в этом случае гомогенных электролитов обусловлено тем, что введение комплексонов в растворы солей металлов подавляет гидролиз катионов железа и предотвращает образование дисперсных частиц гидроксида железа [24]. При этом применение щелочных электролитов на основе растворимых силикатов, боратов, фосфатов, алюминатов или других растворимых солей щелочных металлов предпочтительнее, поскольку они имеют относительно высокую экологическую совместимость и низкое коррозионное действие.

В связи с этим, было сделано предположение, что использование в качестве электролита щелочного водного раствора с добавлением вольфрамата натрия и комплексных ионов железа позволит получить одностадийным методом ПЭО сложные гетероструктуры на основе оксидов вольфрама и железа, закрепленные на поверхности титана.

В настоящей работе приведены результаты исследования условий плазменно-электролитического синтеза, морфологии, состава, оптоэлектронных и фотокаталитических свойств гетероструктур на основе оксидов железа и вольфрама.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы для плазменно-электролитического оксидирования изготавливали из листового титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером 2.0 × × 2.0 × 0.05 см^3. Для стандартизации поверхности и удаления естественной оксидной пленки образцы механически шлифовали, химически полировали в смеси концентрированных кислот $HF : HNO_3 = 1 : 3$ (по объему) при 60–80°C до образования зеркальной поверхности, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70°C.

Оксидные слои формировали в гальваностатических условиях на анодно-поляризованном титане в водном электролите, содержащем 0.1 М $Na_2B_4O_7$ + 0.1 М Na_2WO_4 + 0.02 или 0.03 М $Na_2H_2\gamma$ (ЭДТА) + 0.02 М $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ (далее BW-Feγ, где γ-$[C_2H_4N_2(CH_2COO)_4]^{4-}$)). Для приготовления электролитов использовали дистиллированную воду и соответствующие коммерческие реактивы: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (ч.), $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (х. ч.), $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.), $C_{10}H_{14}N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ (стандарт-титр).

В качестве источника тока использовали тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Р-2-2-УХЛ4 с однополярной формой тока. Процесс вели в стакане из термостойкого стекла емкостью 1000 мл. Катод – трубчатый змеевик из нержавеющей стали марки Х18Н9Т, охлаждаемый водопроводной водой, одновременно служил холодильником. Электролит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Температура электролита в ходе ПЭО не превышала 35°C.

ПЭО-покрытия формировали в течение 10 мин при эффективных плотностях анодного тока 0.1 и 0.2 А/см^2, полученные покрытия обозначали Ti/Fe/W-0.1 и Ti/Fe/W-0.2, соответственно. После ПЭО-обработки образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70°C.

Фазовый состав титановых образцов с Fe-, W-содержащими ПЭО-покрытиями определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α-излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнена в автоматическом режиме поиска “EVA” с использованием банка данных “PDF-2”.

Строение поверхности и элементный состав покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенном приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США). Предварительно на поверхность напыляли тонкую пленку золота с целью устранения эффекта зарядки поверхности.

Спектры диффузного отражения образцов регистрировали в диапазоне 200–800 нм с помощью спектрофотометра Cary Varian 5000 (Agilent Technologies, USA) со спектральным разрешением 1 нм.

В качестве источника излучения использовали галогенную и дейтериевую лампы.

Ширина запрещенной зоны E_g определялась по положению полосы фундаментального поглощения по уравнению Тауца:

$$(h\nu F(r))^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (2.1)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, h – постоянная Планка, υ – частота колебаний электромагнитных волн, $F(r) = (1 - r_\infty)^2/2r_\infty$ – функция Кубелки–Мунка, A – постоянная. Показатель степени n определяется природой межзонных электронных переходов. Величину запрещенной зоны определяли путем аппроксимации линейной части спада кривой Тауца на ось абсцисс, по которой отложена энергия падающих фотонов $h\nu$.

Исследование фотокаталитических свойств сформированных покрытий проводили на примере реакции разложения водного раствора метилового оранжевого **МО** (20 мг/л, pH 3.3 и 5.9) как в присутствии, так и в отсутствие H_2O_2 (10 ммоль/л), в условиях видимого и ультрафиолетового облучения. Свежеприготовленный раствор МО имел pH 5.9. Подкисление раствора МО до pH 3.3 осуществляли добавлением 0.1 М H_2SO_4.

Концентрацию МО определяли с помощью спектрофотометра "ЮНИКО-1200/1201" (США), основываясь на уравнении Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \varepsilon \times l \times C,$$

где A – оптическая плотность раствора, ε – молярный коэффициент поглощения, l – толщина поглощающего слоя и C – концентрация раствора. Поскольку ε и l это константы, то C прямо пропорциональна оптической плотности; следовательно, она может быть получена путем измерения параметра A.

Для проведения фотокаталитических исследований в кварцевую ячейку с 50 мл раствора МО (с или без H_2O_2) помещали образец с ПЭО-покрытием. В качестве источника излучения использовали УФ лампу (SB-100P) с максимумом эмиссии на длине волны λ = 365 нм. В каждом эксперименте до начала облучения раствор с образцом оставляли в темноте на 30 мин для установления равновесия адсорбция/десорбция, после чего измеряли оптическую плотность раствора, величину которой использовали как точку отсчета A_0. Затем находящийся в растворе образец облучали УФ-светом в течение 3 ч. Измерение оптической плотности растворов МО с pH 5.9 проводили при λ = = 460 нм, с pH 3.3 – λ = 500 нм. Степень деградации МО χ вычисляли по формуле

$$\chi = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%, \quad (2.2)$$

где A_0 и A – это оптические плотности раствора до и после облучения, соответственно.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения электролитов в качестве источника железа использовали наиболее устойчивое соединение железа (II) – соль Мора. Выбор Fe(II) обусловлен тем, что $Fe(OH)_2$ имеет более высокое произведение растворимости (7.94×10^{-16}) по сравнению с $Fe(OH)_3$ (3.72×10^{-40}) и, следовательно, в водном растворе железо(II) гидролизуется в меньшей степени по сравнению с железом(III). Во всех случаях полученные электролиты представляли собой прозрачные истинные растворы светло-коричневого цвета с величиной pH ~ 10. В этих условиях образуется достаточно устойчивый комплекс ЭДТА с катионами Fe(II) $Fe\gamma^{2-}$, десятичный логарифм условной константы устойчивости которого (pβ') при данном значении pH равен 12.34 [29].

В электролитах, содержащих избыток ЭДТА по отношению к концентрации катионов железа(II) (0.03 моль/л) оксидные покрытия на титане не формируются, по-видимому, вследствие травления поверхности металла, связанного с избытком в растворе анионов ЭДТА, образующих водорастворимые комплексы с титаном. Это согласуется с данными работы [30], в которой описано плазменно-электролитическое формирование оксидных слоев на титане в водных электролитах с комплексами ЭДТА-Mn^{2+}.

При оксидировании первых партий образцов электролит практически сразу приобрел более темную окраску и далее его цвет в процессе ПЭО больше не менялся. Изменение окраски очевидно связано с тем, что комплексонат Fe(II) $Fe\gamma^{2-}$ в растворе очень неустойчив, он легко окисляется с образованием устойчивых комплексных ионов $Fe\gamma^{-}$, pβ' = 11.19 [29]. Что касается вольфраматионов, то согласно [31] в щелочной среде они присутствуют в растворе преимущественно в виде анионов WO_4^{2-}. Таким образом, проработанный электролит, в котором были получены исследованные в работе покрытия, в качестве предшественников предполагаемых кислородных соединений содержал преимущественно вольфраматионы WO_4^{2-} и комплексные ионы $Fe\gamma^{-}$.

На рис. 1 приведены временные зависимости напряжения на электродах при ПЭО-обработке титана в BW-Feγ электролите в анодном режиме при двух плотностях тока. В обоих случаях в первую минуту процесса наблюдается резкий рост напряжения на электродах до значений ~75 и ~85 В при плотностях тока 0.1 и 0.2 А/см^2, соответственно. Далее с течением времени напряжение на электродах увеличивается незначительно и достигает максимума через 540 с (U_{max} = 90 В) в первом и через 280 с (U_{max} = 98 В) во втором случае, то есть при прохождении через ячейку при-

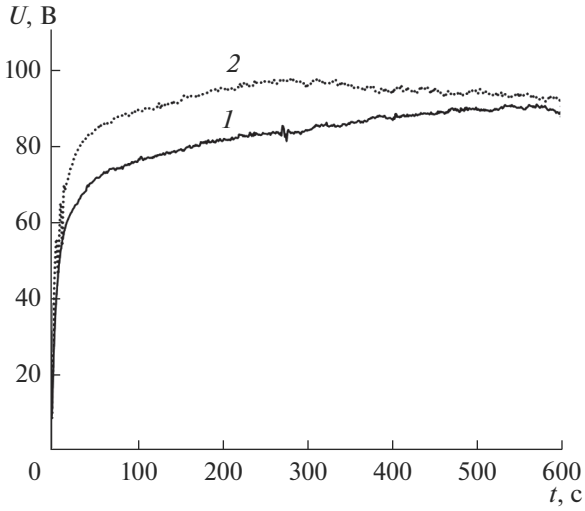

Рис. 1. Зависимость напряжения на электродах U от времени оксидирования титана t в BWFe-ЭДТА электролите при плотностях тока i, А/см^2: *1* – 0.1 и *2* – 0.2.

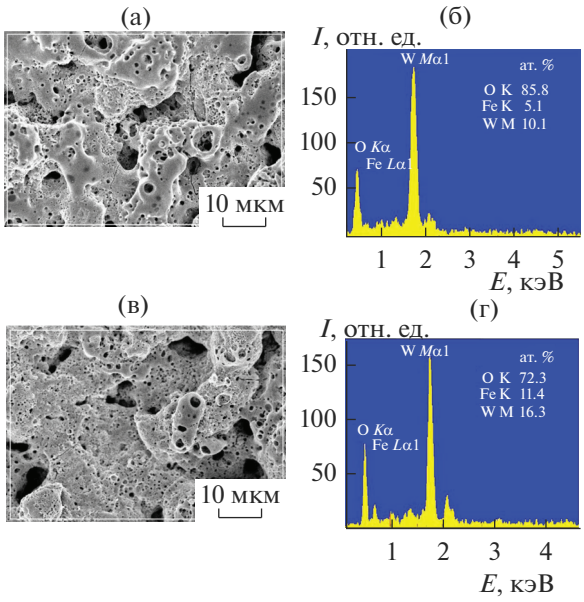

Рис. 2. СЭМ изображения поверхности покрытий (а, в) и примеры энергодисперсионных спектров (б, г) образцов Ti/Fe/W-0.1 (а, б) и Ti/Fe/W-0.2 (в, г).

мерно одинакового количества электричества. Через 10 мин напряжение формирования для обеих плотностей тока составляет около 90 В. В целом вид кривой $U = f(t)$ соответствует известным зависимостям, полученным при формировании методом ПЭО покрытий на металлах вентильной группы в электролитах, не растворяющих металл и образующийся оксид [14]. В обоих случаях при времени обработки свыше 4–6 мин возникает характерный для ПЭО гул, сопровождающий искровые и дуговые разряды и связанный с кавитацией парогазовых пузырьков. В этих условиях на титане формируются плотные оксидные покрытия коричневатого цвета, интенсивность окраски которых возрастает с ростом плотности тока формирования, что косвенно может свидетельствовать о более высоком содержании в них железа.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) установлено, что покрытия, сформированные в BWFe-ЭДТА-электролите, имеют неоднородную пористую поверхность, рис. 2а, 2в. С увеличением плотности тока формирования доля гладких беспористых участков поверхности уменьшается, растет число мелких пор, пронизывающих всю поверхность Ti/W/Fe-0.2 образца, рис. 2в.

Согласно данным энергодисперсионного анализа (глубина анализа ~1–2 мкм) все сформированные покрытия содержат кислород, вольфрам и железо, рис. 2б, 2г. С ростом плотности тока содержание железа и вольфрама в составе покрытий увеличивается, но при этом несколько снижается содержание кислорода. Кроме того, меняется атомное отношение W/Fe в покрытиях: при $i = 0.1$ А/см^2 оно составляет ~2.0, при $i = 0.2$ А/см^2 – 1.4. Отметим, что атомное отношение W/Fe в покрытиях отличается от мольного отношения ионов WO_4^{2-}: $Fe\gamma^- = 5$ в электролите в пользу железа, что свидетельствует о предпочтительном встраивании железа по сравнению с вольфрамом в ходе ПЭО.

На рис. 3 приведены рентгенограммы сформированных образцов. На рентгенограмме образца Ti/W/Fe-0.1 присутствуют интенсивные рефлексы, отнесенные к WO_3 в кубической модификации и более слабые рефлексы, соответствующие натрий-вольфрамовой бронзе $Na_{0.28}WO_3$, гематиту Fe_2O_3, вюститу FeO и диоксиду титана в модификациях рутил и анатаз. На рентгенограмме образца Ti/W/Fe-0.2 также имеются интенсивные рефлексы WO_3, более слабые пики, соответствующие вюститу FeO, диоксиду титана в модификации рутил. Гематит и анатаз в составе таких покрытий не обнаружены. Вместо этого, в составе образца Ti/W/Fe-0.2 обнаружен вольфрамат железа(III) $Fe_2(WO_4)_3$, который мог образоваться в результате твердофазного взаимодействия Fe_2O_3 и WO_3. Отметим, что образование $Fe_2(WO_4)_3$ косвенно подтверждается данными энергодисперсионного анализа: атомные отношения W/Fe в вольфрамате железа(III) и в поверхностном слое образца Ti/W/Fe-0.2 близки и составляют 1.5 и 1.4, соответственно. Таким образом ПЭО-обработка титана при большей плотности тока, а значит, в более жестких условиях, приводит к образованию более высокотемпературных соединений – рутила (в отсутствие анатаза) и вольфрамата железа(III).

Сопоставление данных энергодисперсионного (рис. 2б, 2г) и рентгенофазового анализов (рис. 3),

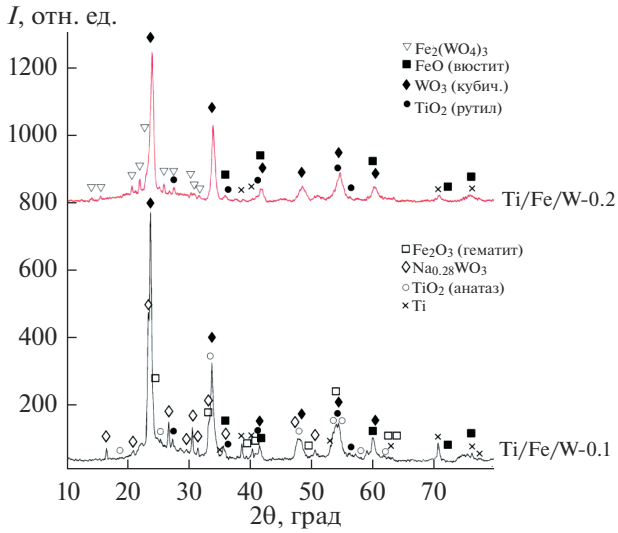

Рис. 3. Рентгенограммы образцов Ti/Fe/W-0.1 и Ti/Fe/W-0.2.

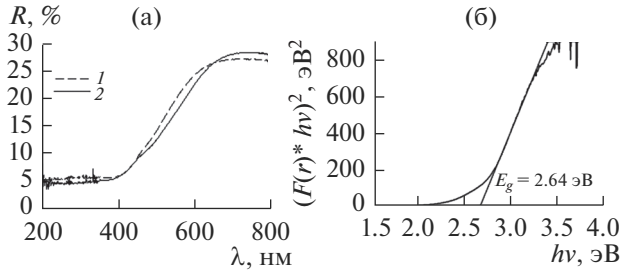

Рис. 4. Спектры диффузного отражения (а) и определение края фундаментального поглощения для прямых разрешенных электронных переходов (б) в образцах: *1* – Ti/Fe/W-0.1 и *2* – Ti/Fe/W-0.2.

свидетельствует о том, что поверхностные слои обоих образцов содержат избыток кислорода по отношению к стехиометрическим формулам обнаруженных кристаллических фаз. Такой избыток может быть связан с гидратацией поверхностного слоя покрытий и образованием гидроксоформ, например $WO_3 \cdot H_2O$ и $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$. Кроме того, по данным энергодисперсионного анализа в составе покрытий отсутствует титан, тогда как согласно РФА образцы содержат кристаллические фазы диоксида титана. Это свидетельствует о том, что покрытия многослойны, а фазы оксида титана располагаются на глубине более 2 мкм, то есть не доступной для энергодисперсионного анализа.

Следует отметить, что методом ПЭО кристаллические фазы $Fe_2(WO_4)_3$ в составе покрытий получены впервые. Из литературы известно [13], что поскольку $Fe_2(WO_4)_3$ является метастабильной фазой, то его трудно синтезировать, так как обычно получается более стабильная фаза $FeWO_4$. Вместе с тем, материалы на основе полученных соединений представляют большой практический и научный интерес благодаря сочетанию широкого спектра функциональных свойств [12, 13, 32, 33], в том числе фотокаталитических и фотоэлектрохимических [12, 33].

В связи с этим, мы исследовали оптоэлектронные свойства полученных образцов и провели оценку их фотокаталитической активности в модельной реакции разложения водного раствора метилового оранжевого.

На рис. 4а приведены спектры диффузного отражения сформированных оксидных слоев на титане в диапазоне 200–800 нм. Экстраполяция линейного спада кривой $(F(r)h\nu)^{1/n}$ на ось абсцисс ($h\nu$), показала, что значение E_g для прямого разрешенного перехода составляет 2.64 эВ для обоих образцов (рис. 4б). Полученные значения оказались значительно ниже, чем известные для недопированного анатаза (~3.3 эВ) [34]. Существенное уменьшение E_g способствует поглощению фотонов не только УФ-, но и видимого диапазона, и, может влиять на эффективность фотокаталитической реакции. Тот факт, что для обоих образцов значения E_g оказались одинаковыми, несмотря на различие их фазового и элементного состава, может быть обусловлено тем, основной вклад в оптоэлектронные свойства полученных оксидных слоев вносит преобладающий в них WO_3. Согласно [35] значение E_g для WO_3 близко к полученным значениям и составляет 2.87 эВ.

Проведенные исследования показали, что титановые образцы с W-, Fe-содержащими ПЭО-покрытиями не катализируют разложение МО в условиях видимого и УФ-облучения в отсутствие окислителя рис. 5. Заметная деколоризация раствора МО происходит только при одновременном воздействии пероксида водорода и УФ-облучения. В этих условиях скорость фотокаталитического разложения зависит от pH раствора. При естественном значении pH раствора МО (без подкисления серной кислотой) в отсутствие образцов и в присутствии Ti/W/Fe-0.2 степень деколоризации МО не превышает 9%, тогда как в присутствии образца Ti/W/Fe-0.1 она достигает 20%.

Наиболее высокая активность образца Ti/W/Fe-0.1 может быть обусловлена присутствием в нем гематита Fe_2O_3, с участием которого осуществляется гетерогенный фото-Фентон процесс, который может быть представлен следующими реакциями [36]:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe(OOH)^{2+} + H^+, \quad (3.1)$$

$$Fe(OOH)^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+} + HOO^{\bullet}, \quad (3.2)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet}, \quad (3.3)$$

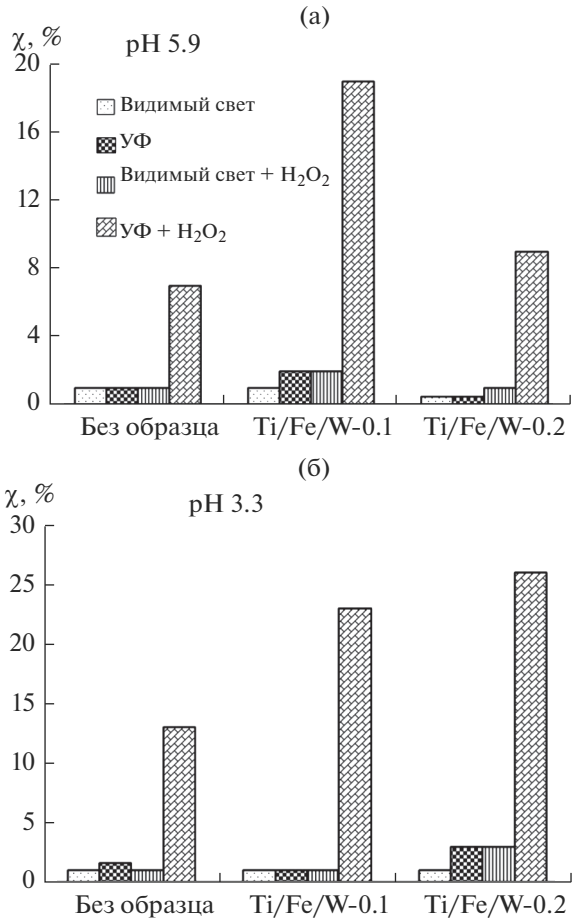

Рис. 5. Степень превращения метилового оранжевого при pH 5.9 (а) и pH 3.3 (б) в различных условиях.

$$Fe^{3+} + HOO^{\bullet} \leftrightarrow Fe^{2+} + H^{+} + O_2, \qquad (3.4)$$

$$Fe(OOH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet}. \qquad (3.5)$$

Разложение фотоактивных $Fe(OOH)^{2+}$ частиц промотирует дополнительное образование радикалов $HO^{\bullet}$ в растворе, т.е. процесс Фентона ускоряется при воздействии света, что повышает степень минерализации органических веществ [37].

Подкисление раствора МО до pH 3.3 во всех случаях приводит к повышению степени его превращения, особенно в присутствии Ti/W/Fe-0.2 образца. В последнем случае можно предположить, что в кислой среде происходит частичное растворение вюстита FeO, вследствие чего в раствор попадают катионы железа(II) и основную роль в деколоризации МО играет гомогенный фото-Фентон процесс, в котором образование гидроксильных радикалов ($HO^{\bullet}$) происходит в результате каталитического разложения H_2O_2 в кислой среде (pH 2.8–4.0) в присутствии Fe^{2+} ионов [37]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} + HO^{\bullet}. \qquad (3.6)$$

В целом можно отметить, что фотокаталитическая активность сформированных образцов в исследуемых условиях невысока. С одной стороны, это может быть обусловлено высокой скоростью рекомбинации фотогенерируемых электронов и дырок. С другой стороны, высокая пористость и шероховатость поверхности сформированных ПЭО-образцов может являться причиной диффузионного торможения и снижения скорости фотокаталитического процесса.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, гетероструктуры, содержащие в своем составе оксиды вольфрама и железа, были сформированы на поверхности титана методом плазменно-электролитического оксидирования в щелочном гомогенном вольфраматно-боратном электролите с комплексными ионами $Fe\gamma^{-}$.

Фазовый и элементный составы оксидных слоев зависит от плотности тока формирования. Оксидные слои, полученные при плотности тока 0.1 А/см^2, включают в составе триоксид вольфрама WO_3, натрий-вольфрамовую бронзу $Na_{0.28}WO_3$, гематит Fe_2O_3, вюстит FeO и TiO_2 в модификациях рутил и анатаз. В покрытиях, сформированных при плотности тока 0.2 А/см^2, обнаружены WO_3, FeO, $Fe_2(WO_4)_3$ и TiO_2 в модификации рутил. По данным энергодисперсионного анализа, увеличение плотности тока приводит к увеличению концентраций W и Fe и изменению их атомного отношения в поверхностном слое покрытий. Следовательно, увеличение плотности тока приводит к кристаллизации более высокотемпературных соединений в составе покрытий.

Несмотря на различие фазового и элементного состава ПЭО-слоев, синтезированных при различных плотностях тока, значение ширины запрещенной зоны E_g для прямого разрешенного перехода для них совпадает и составляет 2.64 эВ. Данный факт может быть обусловлен тем, основной вклад в оптоэлектронные свойства полученных оксидных слоев вносит преобладающий в них WO_3.

Проведенные фотокаталитические исследования показали, что все сформированные покрытия активны в деградации метилового оранжевого только в условиях одновременного воздействия пероксида водорода, УФ-облучения и подкисления водного раствора МО до pH 3.3. В отсутствие подкисления раствора метилового оранжевого (pH 5.9) наибольшую активность демонстрируют покрытия, полученные при плотности тока 0.1 А/см^2 и содержащие своем составе оксиды железа(II) и (III).

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00418.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Z.G., Ma H.J., Xia J.X., Zeng J., Di J., Yin S., Xu L., Li H.M.* Ionic liquid-induced strategy for $FeWO_4$ microspheres with advanced visible light photocatalysis // Ceram. Int. 2016. V. 43. № 7. P. 8997–9003. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.117
2. *Cao X., Chen Y., Jiao S.H., Fang Z.X., Xu M., Liu X., Li L., Pang G.S., Feng S.H.* Magnetic photocatalysts with a p–n junction: Fe_3O_4 nanoparticle and $FeWO_4$ nanowire heterostructures // Nanoscale. 2014. V. 6. № 21. P. 12366–12370. https://doi.org/10.1039/c4nr03729d
3. *Sun B., Liu Y.H., Chen P.* Room-temperature multiferroic properties of single-crystalline $FeWO_4$ nanowires // Scripta Mater. 2014. V. 89. P. 17–20. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.030
4. *Hu W.B., Zhao Y.M., Liu Z.L., Dunnill C.W., Gregory D.H., Zhu Y.Q.* Nanostructural evolution: From one-dimensional tungsten oxide nanowires to three-dimensional ferberite flowers // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 17. P. 5657–5665. https://doi.org/10.1021/cm801369h
5. *He G.L., Chen M.J., Liu Y.Q., Li X., Liu Y.J., Xu Y.H.* Hydrothermal synthesis of $FeWO_4$-graphene composites and their photocatalytic activities under visible light // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 351. P. 474–479. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.159
6. *Gao Q.X., Liu Z.J.* $FeWO_4$ nanorods with excellent UV–Visible light photocatalysis // Prog. Nat. Sci.-Mater. 2017. V. 27. № 5. P. 556–560. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.08.016
7. *Zhang J., Zhang Y., Yan J.Y., Li S.K., Wang H.S., Huang F.Z., Shen Y.H., Xie A.J.* A novel synthesis of star-like $FeWO_4$ nanocrystals via a biomolecule-assisted route // J. Nanopart. Res. 2012. V. 14. № 4. P. 796. https://doi.org/10.1007/s11051-012-0796-6
8. *Zhou Y.X., Yao H.B., Zhang Q., Gong J.Y., Liu S.J., Yu S.H.* Hierarchical $FeWO_4$ microcrystals: solvothermal synthesis and their photocatalytic and magnetic properties // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 3. P. 1082–1090. https://doi.org/10.1021/ic801806r
9. *Sun B., Liu Y.H., Chen P.* Room-temperature multiferroic properties of single-crystalline $FeWO_4$ nanowires // Scr. Mater. 2014. V. 89. P. 17–20. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.030
10. *Guo. J.X., Zhou X.Y., Lu Y.B., Zhang X., Kuang S.P., Hou W.G.* Monodisperse spindle-like $FeWO_4$ nanoparticles: Controlled hydrothermal synthesis and enhanced optical properties // J. Solid State Chem. 2012. V.196. P. 550–556. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.026
11. *Wang H., Ning P., Zhang Y., Ma Y., Wang J., Wang L., Zhang Q.* Highly efficient WO_3-FeO_x catalysts synthesized using a novel solvent-free method for NH_3-SCR // J. Hazard. Mater. 2020. V. 388. Paper 121812. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121812
12. *Aslam I., Cao C., Tanveer M., Farooq M.H., Tahir M., Khalid S., Khan W.S., Idrees F., Rizwan M., Butt F.K.* A facile one-step fabrication of novel $WO_3/Fe_2(WO_4)_3 \cdot 10.7H_2O$ porous microplates with remarkable photocatalytic activities // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 4809–4817. https://doi.org/10.1039/C5CE00712G
13. *Sriraman A.K., Tyagi A.K.* A new method of $Fe_2(WO_4)_3$ preparation and its thermal stability // Thermochemical Acta. 2003. V 406. P. 29–33. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00201-6
14. *Руднев В.С.* Многофазные анодные слои и перспективы их применения // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283-292. [*Rudnev V.S.* Multiphase anodic layers and prospects of their application // Prot. Met. 2008. V. 44. № 3. P. 263–272. https://doi.org/10.1134/S0033173208030089].
15. *Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.R., Ryder A.* Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys // Trans. Inst. Metal Finish. 2009. V. 87. № 3. P. 122–135. https://doi.org/10.1179/174591908X372482
16. *Jin F.Y., Tong H.H., Li J., Shen L.R., Chu P.K.* Structure and microwave-absorbing properties of Fe-particle containing alumina prepared by micro-arc discharge oxidation // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 1–2. P. 292–295. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.116
17. *Tang H., Wang F.* Effects of nano-Fe_2O_3 powder on thermal emission property of microarc oxidation coating on titanium alloy // Mater. Sci. Technol. 2012. V. 28. № 12. P. 1523–1526. https://doi.org/10.1179/1743284710Y.0000000050
18. *Jagminas A. Ragalevicius R., Mazeika K., Reklaitis J., Jasulaitiene V., Selskis A., Baltrunas D.* A new strategy for fabrication Fe_2O_3/SiO_2 composite coatings on the Ti substrate // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. № 2. P. 271–277. https://doi.org/10.1007/s10008-009-0820-7
19. *Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Харитонский П.В. Фролов А.М., Ткаченко И.А., Морозова В.П.* Магнитоактивные оксидные слои на титане, сформированные плазменно-электролитическим методом // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 494-500. [*Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Lukiyanchuk I.V., Kharitonskii P.V., Frolov A.M., Tkachenko I.A., Morozova V.P.* Magnetoactive Oxide Layers Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Technique // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2010. V. 46. № 5. P. 566–572. https://doi.org/10.1134/S2070205110050114].
20. *Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Ткаченко И.А., Харитонский П.В., Фролов А.М., Морозова В.П.* Влияние условий формирования на ферромагнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459–469. [*Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Ustinov A.Yu., Tkachenko I.A., Kharitonskii P.V., Frolov A.M., Morozova V.P.* The effect of the conditions of formation on ferromagnetic properties of iron-containing oxide coatings on titanium // Prot. Met. Phys. Chem.

Surf. 2012. V. 48. № 5. P. 543–552. https://doi.org/10.1134/S2070205112050097].

21. *Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I.* Iron-containing coatings obtained by microplasma method on aluminum with usage of homogeneous electrolytes // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 7. P. 2761–2765. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.128
22. *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 // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 287. P. 22–29. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.047
23. *Рогов А.Б., Терлеева О.П., Миронов И.В., Слонова А.И.* Микроплазменный синтез Fe-содержащих покрытий на алюминии в гомогенных электролитах // Физикохимия поверхности и защита материалов // 2012. Т. 48. № 3. С. 293–298 [*Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I.* Microplasma synthesis of Fe-containing coatings on aluminum in homogeneous electrolytes // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 3. P. 340–345. https://doi.org/10.1134/S2070205112030148]
24. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с. [*Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I.* Complexones and complexonates of metals. Moscow: Khimiya, 1988. (in Russian)]
25. *Gruss L.L., McNeil W.* Anodic spark reaction product in aluminate, tungstate and silicate solutions // Electrochem. Technol. 1963. V. 1. № 9–10. P. 283–287.
26. *Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Kuryavyi V.G., Boguta D.L., Bulanova S.B., Gordienko P.S.* Surface morphology, composition and thermal behavior of tungsten-containing anodic spark coatings on aluminum alloy // Thin Solid Films. 2004. V. 446. № 1. P. 54–60. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01318-X
27. *Bayati M.R., Golestani-Fard F., Moshfegh A.Z.* Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized WO_3-loaded TiO_2 nano-porous layers // Appl. Catal. A-Gen. 2010. V. 382. № 2. P. 322–331. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.017
28. *Chen L., Qu Y., Yang X., Liao B., Xue W.B., Cheng W.* Characterization and first-principles calculations of WO_3/TiO_2 composite films on titanium prepared by microarc oxidation // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 201. P. 311–322. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.013
29. *Амшеева А.А.* Условные константы устойчивости этилендиаминтетрацетатов металлов и их использование в комплексометрии // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 6. С. 1054–1061. [*Amsheeva A.A.* Apparent stability-constants of metal ethylenediaminetetra-acetates and their use in complexonometry // J. Anal. Chem.-USSR. 1978. V. 33. № 6. P. 814–820. WOS:A1978GF08000003].
30. *Васильева М.С., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Недозоров П.М., Кондриков Н.Б.* Плазменно-электрохимическое формирование оксидных слоев на титане в водных электролитах с комплексами ЭДТА-Mn^{2+}, их состав, строение и каталитические свойства // Журн. прикладной химии. 2010. Т. 83. № 3. С. 435–440. [*Vasil'eva M.S., Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Nedozorov P.M., Kondrikov N.B.* Plasma-electrochemical formation of oxide layers on titanium in aqueous electrolytes with trilonate complexes of manganese // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V.83, № 3. P. 434–439. https://doi.org/10.1134/S1070427210030122].
31. *Мохосоев М.В., Швецова Н.А.* Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ, Бурятское книжное издательство, 1977. 168 с. [*Mohosoev M.V., Shvetsova N.A.* Sostoyanie ionov molibdena i volframa v vodnyh rastvorah (The State of ions of Molybdenum and Tungsten in Aqueous Solutions), Ulan-Ude, 1977 (in Russian)].
32. *Barim G., Cottingham P., Zhou S., Melot BC., Brutchey R.L.* Investigation of the reversible lithium insertion into anti-NASICON $Fe_2(WO_4)_3$ // ACS Appl Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 12. P. 10813–10819. https://doi.org/10.1021/acsami.6b16216
33. *Kment S., Sivula K., Naldoni A., Sarmah S.P., Kmentova H., Kulkarni M., Rambabu Y., Schmuki P., Zboril R.* FeO-based nanostructures and nanohybrids for photoelectrochemical water splitting // Prog. Mater Sci. 2020. V. 110. Paper 100632. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100632
34. *Frova A., Body P.J., Chen Y.S.* Electromodulation of the optical constants of rutile in the uv // Phys. Rev. 1967. V. 157. P. 700-708. https://doi.org/10.1103/PhysRev.157.700
35. *Bayati M.R., Moshfegh A.Z., Golestani-Fard F., Molaei R.* $(WO_3)_x$–$(TiO_2)_{1-x}$ nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: Characterization and formation mechanism // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 124. № 1. P. 203–207. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.020
36. *Walling C., Goosen A.* Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 9. P. 2987–2991. https://doi.org/10.1021/ja00790a042
37. *Nadtochenko V., Kiwi J.* Photolysis of $FeOH^{2+}$ and $FeCl^{2+}$ in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5233–5238. https://doi.org/10.1021/ic9804723