

Научная статья
УДК 544.52, 544.653.1
DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_2

Синтез и исследование Fe-, Co-, W-содержащих оксидных ПЭО-покрытий на титане

Ю.Б. Будникова[✉], М.С. Васильева, В.Г. Курявый

Юлия Борисовна Будникова
инженер 1-й категории
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
аспирант
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
budnikova.iub@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>

Марина Сергеевна Васильева
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
профессор
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
vasileva.ms@dvfu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>

Валерий Георгиевич Курявый
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
kvg@ich.dvo.ru

Аннотация. Fe-, Co-, W-содержащие оксидные покрытия на титане сформированы методом плазменно-электролитического оксидирования в вольфраматных электролитах с добавлением комплексных ионов Fe(II)-ЭДТА и/или Co(II)-ЭДТА. Сформированные композиты изучены методами диффузного отражения, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного анализов. В составе всех сформированных покрытий обнаружены TiO₂ в модификации анатаз и WO₃. Оксидные слои, полученные в вольфраматном электролите с добавлением только комплексных ионов Co(II)-ЭДТА, содержат дополнительно CoWO₄. Значения ширины запрещенной зоны, определенные методом Тауца для прямого разрешенного перехода, для полученных композитов составляют 2,5–2,8 эВ. Все сформированные покрытия проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения метилового оранжевого (10 мг/л, pH 6,8, C(H₂O₂) = 10 ммоль/л) в условиях облучения УФ и видимым светом.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, титан, вольфраматы кобальта и железа, оптоэлектронные свойства, деградация метилового оранжевого

Для цитирования: Будникова Ю.Б., Васильева М.С., Курявый В.Г. Синтез и исследование Fe-, Co-, W-содержащих оксидных ПЭО-покрытий на титане // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 6. С. 26–34. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_2.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN(0205)-2022-0001).

Original article

Synthesis and study of oxide PEO-coatings containing Fe, Co and W on titanium

Yu.B. Budnikova, M.S. Vasilyeva, V.G. Kuryavyi

Yulia B. Budnikova

Category 1 Engineer

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Postgraduate student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

budnikova.iub@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>

Marina S. Vasilyeva

Doctor of Science in Chemistry, Leading Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Professor

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

vasileva.ms@dvfu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>

Valerii G. Kuryavyi

Senior Researcher

Candidate of Sciences in Chemistry

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

kvg@ich.dvo.ru

Abstract. Fe-, Co-, and W-containing oxide coatings on the titanium were formed by plasma-electrolytic oxidation in tungstate electrolytes containing ions Fe(II)-EDTA and/or Co(II)-EDTA. The obtained composites were studied by diffuse reflection, scanning electron microscopy, X-ray phase and energy dispersion analyses. All formed coatings contain TiO_2 in the anatase modification and WO_3 . The oxide layers obtained in a tungstate electrolyte with the addition of only Co(II)-EDTA ions additionally contain CoWO_4 . The values of the band gap for the obtained composites, determined by the Tauc method for direct allowed transitions, amounted to 2.5–2.8 eV. The formed composites exhibit photocatalytic activity in the degradation of methyl orange (10 mg/l, pH 6.8, $\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol/l}$) under UV and visible light irradiation.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, titanium, tungstates of cobalt and iron, optoelectronic properties, methyl orange degradation

For citation: Budnikova Yu.B., Vasilyeva M.S., Kuryavyi V.G. Synthesis and study of oxide PEO-coatings containing Fe, Co and W on titanium. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):26-34. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_2.

Funding. The work was performed within the framework of the Institute of Chemistry FEB RAS State Order (project no. FWFN(0205)-2022-0001).

Введение

В настоящее время загрязнение сточными водами, содержащими стойкие токсичные органические вещества, представляет собой актуальную проблему. Для ее решения наиболее перспективны технологии безреагентной очистки воды, включая гетерогенный фотокатализ, использование которого позволяет окислять органические вещества с высокой степенью минерализации [1].

Среди различных фотокатализаторов вольфраматы переходных металлов с общей формулой MWO_4 , в том числе комбинируемые с другими полупроводниками, привлекают внимание исследователей благодаря их способности работать как в ультрафиолетовом, так и в видимом свете [2, 3]. Как правило, вольфраматы металлов производятся в виде порошков, что затрудняет их широкое практическое применение из-за необходимости отделения порошкового катализатора в конце технологического цикла и сложности его использования в проточных системах. Эта проблема может быть решена иммобилизацией фотоактивного вещества на поверхности твердой подложки. Одним из перспективных методов одностадийного осаждения полупроводниковых оксидных структур на поверхности металлических подложек является плазменное электролитическое окисление (ПЭО) – электрохимическое окисление металлов при напряжениях, вызывающих реализацию искровых или микродуговых электрических разрядов в приэлектродной области [4].

Для получения на титане ПЭО-слоев с вольфраматами переходных металлов в качестве электролитов могут быть использованы подкисленные растворы вольфрамата натрия с добавлением ацетатов или оксалатов переходных металлов, электролиты-суспензии на основе PBW (Na_3PO_4 , $Na_2B_4O_7$, Na_2WO_4) с добавлением ацетата кобальта [5, 6], а также гомогенные растворы на основе фосфата, тетрабората или силиката натрия, содержащие трилонатные комплексы переходных металлов [2, 7, 8]. В последнем случае указанные соли натрия добавляли в электролит для создания щелочной среды, в которой комплексные ионы $M(II)$ -ЭДТА обладают высокой устойчивостью [9]. Однако вольфрамат натрия при растворении в воде также дает слабощелочную реакцию вследствие протонизации вольфрамат-ионов.

Целью настоящей работы были одностадийное плазменно-электролитическое формирование на титане покрытий, содержащих вольфраматы кобальта и/или железа в щелочных гомогенных электролитах, содержащих вольфрамат натрия и трилонатные комплексы $Co(II)$ и $Fe(II)$ в различных мольных соотношениях, а также исследование состава, морфологии поверхности, оптоэлектронных и фотокаталитических свойств полученных покрытий.

Материалы и методы

Оксидные покрытия формировали на пластинках Ti (BT1-0) размером $20,0 \times 20,0 \times 0,5$ мм. Процедура подготовки поверхности электродов для ПЭО аналогична описанной в [2].

В качестве электролитов для ПЭО использовали водные растворы, содержащие 0,15 М Na_2WO_4 , 0,05 М ЭДТА ($Na_2H_2\gamma$, где $\gamma = [C_2H_4N_2(CH_2COO)_4]^{4-}$), FeC_2O_4 и/или $Co(CH_3COO)_2$ в различных мольных соотношениях (табл. 1). Данные по электропроводности электролитов получали на кондуктометре Seven Compact (Mettler Toledo, Швейцария). ПЭО-обработку осуществляли в термостойком стакане из полипропилена объемом 1000 мл в течение 10 мин при плотности тока 0,1 А/см². В качестве источника питания использовали однополярную тиристорную установку ТЕР4-100/460Н (Россия).

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), оснащенный приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА) Thermo Scientific (США).

Спектры диффузного отражения образцов регистрировали в диапазоне 200–800 нм с помощью спектрофотометра СФ-56 (Россия). В качестве источника излучения использовали галогенную и дейтериевую лампы. Ширину запрещенной зоны E_g определяли по положению полосы фундаментального поглощения методом Тауца:

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

где E_g – ширина запрещенной зоны, h – постоянная Планка, ν – 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, и для анагата возможен прямой разрешенный ($n = 1/2$) электронный переход [10].

Исследование фотокаталитических свойств сформированных покрытий проводили на примере реакции деградации метилового оранжевого МО (10 мг/л, pH 6,8, объем раствора 25 мл) в присутствии H_2O_2 (10 ммоль/л) в условиях видимого и ультрафиолетового (УФ) облучения.

Степень деградации МО χ вычисляли по формуле:

$$\chi = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \%,$$

где A_0 и A_t – оптические плотности раствора до и после облучения соответственно. Оптические плотности растворов определяли с помощью спектрофотометра ЮНИКО-1200/1201 (США) при $\lambda = 460$ нм.

Результаты и их обсуждение

Во всех случаях приготовленные электролиты представляли собой прозрачные истинные растворы, характеристики которых представлены в табл. 1. Все электролиты имеют pH ~8, при которых образуются устойчивые комплексы $\text{Fe}\gamma^{2-}$ и $\text{Co}\gamma^{2-}$ [9]. Кроме того, необходимо учитывать, что в железосодержащих электролитах присутствуют оксалат-ионы (табл. 1), которые также могут образовывать комплексные соединения с различными металлами.

Таблица 1

Состав, характеристики электролитов для ПЭО-обработки, обозначения образцов

Электролит*	Состав электролита	pH	χ , мСм/см	Образец*
$\text{W}\gamma^4$	0,15 М Na_2WO_4 + 0,05 М ЭДТА	8,14	23,8	Ti/W
W/ $\text{Fe}\gamma^{2-}$	0,15 М Na_2WO_4 + 0,05 М ЭДТА + 0,05 М FeC_2O_4	7,83	21,9	Ti/W/Fe
W/ $\text{Fe}\gamma^{2-}:\text{Co}\gamma^{2-}(3:1)$	0,15 М Na_2WO_4 + 0,05 М ЭДТА + 0,0375 М FeC_2O_4 + 0,0125 М $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	7,81	22,0	Ti/W/Fe:Co(3:1)
W/ $\text{Fe}\gamma^{2-}:\text{Co}\gamma^{2-}(1:1)$	0,15 М Na_2WO_4 + 0,05 М ЭДТА + 0,025 М FeC_2O_4 + 0,025 М $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	7,72	21,3	Ti/W/Fe:Co(1:1)
W/ $\text{Fe}\gamma^{2-}:\text{Co}\gamma^{2-}(1:3)$	0,15 М Na_2WO_4 + 0,05 М ЭДТА + 0,0125 М FeC_2O_4 + 0,0375 М $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	7,78	23,0	Ti/W/Fe:Co(1:3)
W/ $\text{Co}\gamma^{2-}$	0,15 М Na_2WO_4 + 0,05 М ЭДТА + 0,05 М $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	7,59	21,1	Ti/W/Co

* В скобках – мольное соотношение.

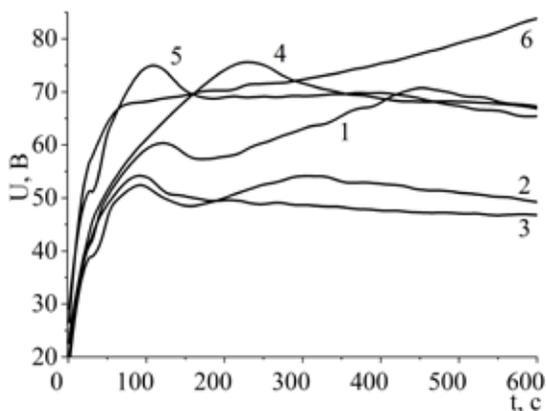


Рис. 1. Зависимость напряжения U от времени гальваностатического формирования t ПЭО-покрытий в электролитах на основе вольфрамата натрия: 1 – Ti/W, 2 – Ti/W/Fe, 3 – Ti/W/Fe:Co(3:1), 4 – Ti/W/Fe:Co(1:1), 5 – Ti/W/Fe:Co(1:3), 6 – Ti/W/Co

литов, содержащих оксалат-ионы. Это предположение подтверждается тем, что последующее уменьшение в электролите концентрации $Fe\gamma^{2-}$ и соответственно оксалат-ионов приводит к заметному росту напряжения (кривые 3–5). При ПЭО-процессе в электролите W/Co γ^2 , не содержащем оксалат-ионы, кривая $U=f(t)$ соответствует известным зависимостям, полученным в процессе формирования ПЭО-покрытий на металлах в электролитах, не растворяющих как металл, так и образующийся оксид [4].

С помощью ЭДА было установлено, что все сформированные покрытия имеют в составе элементы компонентов электролитов и материал основы – титан (табл. 2). Во всех ПЭО-покрытиях обнаружено высокое количество углерода, источниками которого могут быть CO $_2$, поглощенный из воздуха, и органические анионы (CH $_3$ COO $^-$, HCOO $^-$, ЭДТА) [11]. Концентрация вольфрама в составе ПЭО-покрытий варьирует в пределах 11–17 ат.%. Содержание кобальта и железа зависит от их мольного соотношения в электролитах. Ti/W/Co и Ti/W/Fe образцы содержат ~ 4 и 3 ат.% кобальта и железа соответственно. В смешанных покрытиях суммарное содержание железа и кобальта составляет около 3 ат.%, а их соотношение достаточно хорошо соответствует соотношению этих элементов в электролитах (табл. 2). Таким образом, исходя из составов электролитов и данных ЭДА, можно предположить наличие в составе сформированных ПЭО-покрытий оксидов вольфрама, титана и вольфраматов железа и/или кобальта.

Данное предположение однозначно подтверждают результаты РФА для ПЭО-покрытий, полученных в электролите WCo γ^2 (рис. 2). В составе образца Ti/W/Fe обнаружен только

На рис. 1 показаны временные зависимости напряжения на электродах при ПЭО-обработке титана в электролитах на основе вольфрамата натрия. В электролитах W/Fe γ^{2-} и W/Fe γ^{2-} :Co γ^2 (3:1) (кривые 1 и 2) процесс протекает при более низких напряжениях по сравнению с электролитом W γ^4 (кривая 6). Подобное снижение напряжения на электродах наблюдали авторы [5] в процессе ПЭО-формирования покрытий в вольфраматных электролитах, содержащих H $_2$ C $_2$ O $_4$. Поскольку pH и электропроводность всех электролитов практически одинаковы (табл. 1), снижение напряжения формирования в электролитах W/Fe γ^{2-} и W/Fe γ^{2-} :Co γ^2 (3:1) может быть вызвано повышенной растворяющей способностью электро-

Таблица 2

Элементный состав (ат.%) сформированных ПЭО-покрытий

Образец	C	O	Ti	W	Fe	Co	Fe + Co	Fe		Co	
								Fe + Co	Fe + Co	Fe + Co	Fe + Co
Ti/W	18,8	62,7	5,5	13,0	–	–	–	–	–	–	–
Ti/W/Fe	19,2	62,6	1,5	13,8	2,9	–	2,9	1,00	0,00		
Ti/W/Fe:Co(3:1)	21,1	56,2	6,3	12,9	2,7	0,8	3,5	0,77	0,23		
Ti/W/Fe:Co(1:1)	19,7	57,6	5,9	13,6	1,5	1,7	3,2	0,46	0,53		
Ti/W/Fe:Co(1:3)	22,7	52,7	7,2	14,1	1,1	2,2	3,3	0,33	0,67		
Ti/W/Co	20,2	54,0	5,0	16,8	–	4,0	4,0	0,00	1,00		

WO₃. Отсутствие в нем кристаллических фаз TiO₂ и кислородных соединений железа, по-видимому, связано с влиянием оксалат-ионов на ПЭО-процесс. Во всех смешанных электролитах образуются покрытия, содержащие WO₃ и TiO₂ в модификации анатаз, Fe- и Co-содержащие кристаллические соединения не обнаружены. Принимая во внимание тот факт, что покрытия содержат достаточно высокое количество вольфрама, кобальта и железа, можно предположить, что соответствующие кристаллические соединения находятся в аморфной форме.

С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что покрытия, сформированные в

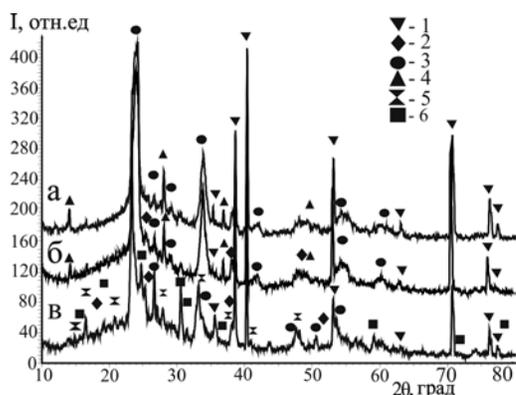


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Ti/W/Fe (а), Ti/W/Fe:Co(1:1) (б) и Ti/W/Co (в). 1 – Ti, 2 – TiO₂, 3 – WO₃ (орторомбический), 4 – WO₃ (гексагональный), 5 – W₁₀O₂₉, 6 – CoWO₄

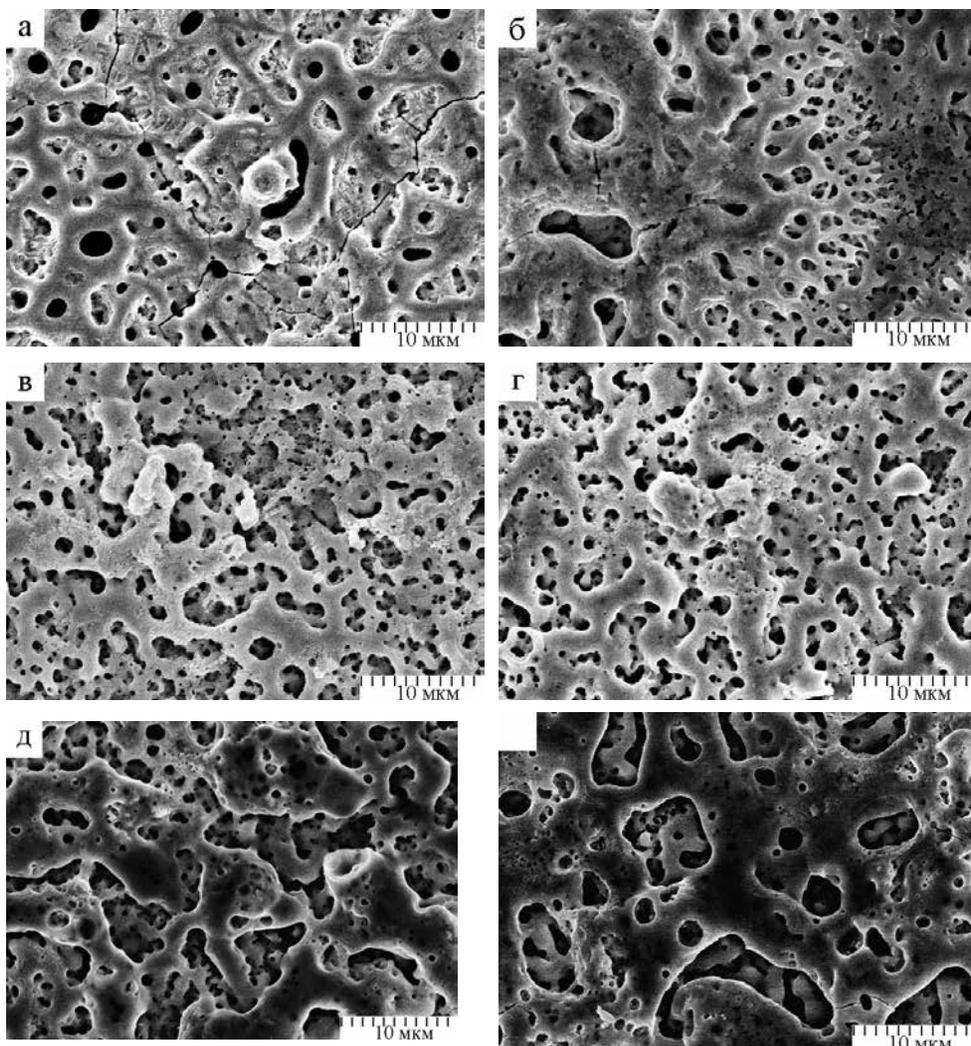


Рис. 3. СЭМ изображения поверхности образцов Ti/W (а), Ti/W/Fe (б), Ti/W/Fe:Co(3:1) (в), Ti/W/Fe:Co(1:1) (г), Ti/W/Fe:Co(1:3) (д), Ti/W/Co (е)

вольфраматных электролитах, имеют неоднородную пористую поверхность (рис. 3). Во всех случаях наблюдается образование первичного и вторичного слоев. Увеличение концентрации кобальта в составе ПЭО-покрытий приводит к более плотному заполнению поверхности внешним слоем.

Для определения оптоэлектронных свойств синтезированных образцов были сняты спектры диффузного отражения в диапазоне 200–800 нм. Для более достоверной идентификации и анализа полученных результатов спектры отражения были представлены в единицах функции Кубелки–Мунка (рис. 4, а). Из рис. 4, а видно, что все покрытия поглощают свет в области 300–500 нм. Интенсивность поглощения света в этой области снижается в ряду $\text{Ti/W/Fe/Co}(3:1) > \text{Ti/W/Co} > \text{Ti/W/Fe/Co}(1:1) > \text{Ti/W/Fe/Co}(1:3) > \text{Ti/W/Fe} > \text{Ti/W}$. У покрытий с более высоким содержанием кобальта (Ti/W/Co , $\text{Ti/W/Fe/Co}(1:1)$ и $\text{Ti/W/Fe/Co}(1:3)$) в спектральном диапазоне 500–780 нм наблюдается выраженная полоса поглощения, характерная для Co-содержащих соединений, которая может быть отнесена к dd-переходу высокоспинового Co^{2+} в искаженном октаэдре [12].

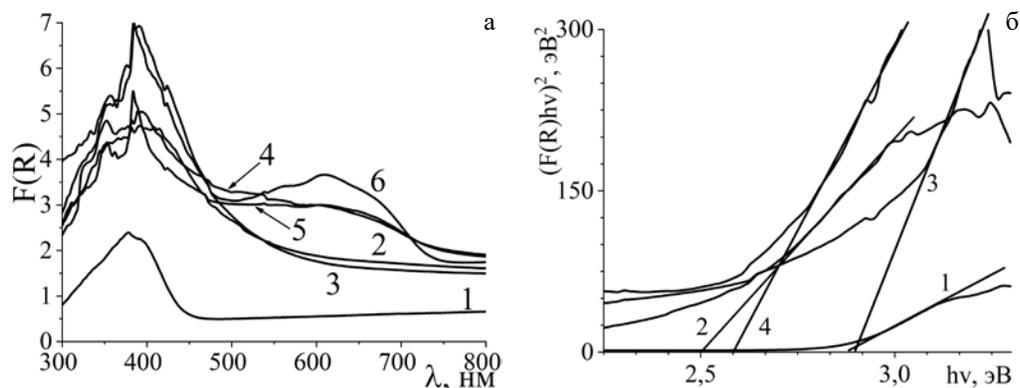


Рис. 4. Спектры диффузного отражения в координатах Кубелки–Мунка (а), где 1 – Ti/W, 2 – Ti/W/Fe, 3 – Ti/W/Fe:Co(3:1), 4 – Ti/W/Fe:Co(1:1), 5 – Ti/W/Fe:Co(1:3), 6 – Ti/W/Co, и определение края фундаментального поглощения для прямых разрешенных электронных переходов методом Тауца (б), где 1 – Ti/W, 2 – Ti/W/Fe, 3 – Ti/W/Fe:Co(3:1), 4 – Ti/W/Co

Для определения E_g были построены графики Тауца в координатах $(F(r)hv)^2$ от hv (рис. 4, б). Значения E_g , определенные путем экстраполяции линейного спада полученных кривых на ось абсцисс,

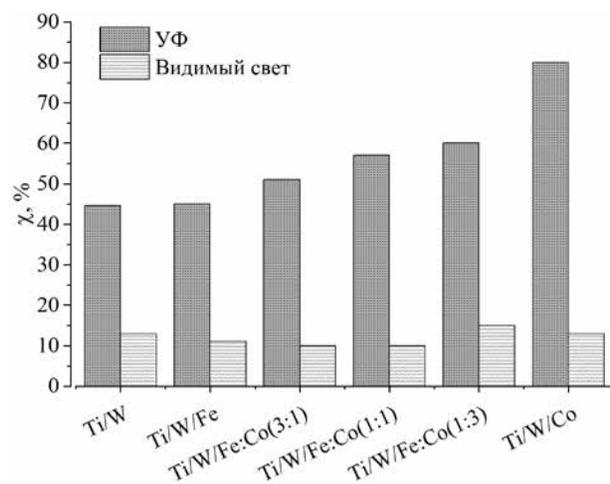


Рис. 5. Результаты фотокаталитического исследования образцов в условиях облучения видимым и ультрафиолетовым светом

для образцов Ti/W, Ti/W/Fe, Ti/W/Fe/Co(3:1), Ti/W/Fe/Co(1:1), Ti/W/Fe/Co(1:3) и Ti/W/Co равны 2,87, 2,50, 2,60, 2,60, 2,88 и 2,60 эВ соответственно. Видно, что у всех образцов значения ширины запрещенной зоны ниже, чем у чистого диоксида титана (~3,2 эВ). Полученные значения для Ti/W и Ti/W/Fe/Co(1:3) коррелируют с известными данными для WO_3 [13]. Для всех остальных образцов величины E_g (2,5 и 2,6 эВ) хорошо соотносятся с таковыми для вольфраматов Fe(II) и Co(II) [14]. Некоторые расхождения с

результатами других авторов могут быть связаны со сложной структурой полученных композитов.

Фотокаталитические исследования показали, что сформированные композиты проявляют определенную активность в реакции деградации метилового оранжевого в условиях облучения УФ и видимым светом (рис. 5). Степень деградации МО ($\chi_{\text{МО}}$) в отсутствие образцов не превышает 10 и 5 % для УФ и видимого света соответственно. В присутствии образцов в условиях облучения видимым светом $\chi_{\text{МО}}$ выше на 5–10 % по сравнению с холостым опытом. При облучении УФ эффективность деградации МО для Ti/W и Ti/W/Fe практически одинакова и составляет ~45 %. С ростом содержания кобальта в составе образцов $\chi_{\text{МО}}$ возрастает и для Ti/W/Co составляет 80 %. Таким образом, наибольшую активность проявляет композит Ti/W/Co. Это может быть обусловлено отличной морфологией поверхности образца и наличием в нем кристаллического вольфрамата кобальта.

Заключение

В настоящей работе методом ПЭО в вольфраматных электролитах с добавлением трилонатных комплексов кобальта и/или железа в различных соотношениях на титане сформированы покрытия на основе оксидов вольфрама, железа и/или кобальта. По результатам энергодисперсионного анализа концентрация вольфрама в составе ПЭО-покрытий варьирует в пределах 11–17 ат.%, содержание кобальта и железа зависит от их мольного соотношения в электролитах. В составе всех сформированных покрытий обнаружены TiO_2 в модификации анатаз и WO_3 . Оксидные слои, полученные в вольфраматном электролите с добавлением только ионов Co(II) -ЭДТА, содержат дополнительно CoWO_4 . Все композиты поглощают свет в области 300–500 нм. В спектральном диапазоне 500–780 нм наблюдается выраженная полоса поглощения только для образцов с более высоким содержанием кобальта (Ti/W/Co, Ti/W/Fe/Co (1 : 1) и Ti/W/Fe/Co (1 : 3)). Значения ширины запрещенной зоны для полученных композитов, определенные методом Тауца для прямого разрешенного перехода, составили 2,5–2,8 эВ. Показано, что все сформированные покрытия проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения МО в условиях видимого и УФ облучения. Эффективность деградации МО при УФ облучении возрастает с увеличением содержания кобальта в покрытиях и достигает 80 % для Ti/W/Co.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Cheng M., Zeng G.M., Huang D.L., Lai C., Xu P., Zhang C., Liu Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 284. P. 582–598. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.001.
2. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A., Sergeeva K.A., Ustinov A.Yu., Tkachev V.V., Arefieva O.D. Plasma electrolytic synthesis and characterization of oxide coatings with MWO_4 (M = Co, Ni, Cu) as photo-Fenton heterogeneous catalysts // Surf. Coat. Technol. 2021. Vol. 424. 127640. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127640.
3. Montini T., Gombac V., Hameed A., Felisari L., Adami G., Fornasiero P. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates // Chem. Phys. Lett. 2010. Vol. 498. P. 113–119. DOI: 10.1016/j.cpl.2010.08.026.
4. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. 232 с.
5. Васильева М.С., Лукиячук И.В., Яровая Т.П., Рыбалка А.А. Плазменно-электролитический синтез и исследование пленочных TiO_2 - WO_3 - ZnWO_4 гетероструктур // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67, № 9. С. 1310–1318.
6. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A., Ustinov A.Yu., Sergeeva K.A., Kuryavyi V.G. Ti/TiO_2 - CoWO_4 - $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ composites: Plasma electrolytic synthesis, optoelectronic properties, and solar light-driven photocatalytic activity // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 863. 158066. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158066.
7. Васильева М.С., Лукиячук И.В., Сергеев А.А., Сергеева К.А., Черных И.В. Плазменно-электролитический синтез и характеристика гетероструктур WO_3 - FeO - Fe_2O_3 и WO_3 - FeO - $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57, № 3. С. 304–311.

8. 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. Vol. 287. P. 22–29. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.09.047.
9. Амшеева А.А. Условные константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов металлов и их использование в комплексометрии // *Журн. аналит. химии.* 1978. Т. 33, № 6. С. 1054–1061.
10. Pascual J., Camassel J., Mathieu H. Fine Structure in the intrinsic absorption edge of TiO_2 // *Phys. Rev. B.* 1978. Vol. 18, N 10. P. 5606–5614.
11. Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Ustinov A.Yu., Nedorozov P.M. Carbon in oxide layers formed under electric discharge conditions // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011. Vol. 47. P. 330–338. DOI: 10.1134/S2070205111030130.
12. Elkabouss K., Kacimi M., Ziyad M., Ammar S., Bozon-Verduraz F. Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts: Magnetic studies, spectroscopic investigations, performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations // *J. Catal.* 2004. Vol. 226, iss. 1. P. 16–24. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.05.007.
13. Bayati M.R., Moshfegh A.Z., Golestani-Fard F., Molaei R. $(\text{WO}_3)_x-(\text{TiO}_2)_{1-x}$ nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: Characterization and formation mechanism // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 124, iss. 1. P. 203–207. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.06.020.
14. Ke Ju., Adnan Younis M., Kong Ya., Zhou H., Liu Ji., Lei L., Hou Ya. Nanostructured ternary metal tungstate-based photocatalysts for environmental purification and solar water splitting: A review // *Nano-Micro Lett.* 2018. Vol. 10. 69. DOI: 10.1007/s40820-018-0222-4.

REFERENCES

1. Cheng M., Zeng G.M., Huang D.L., Lai C., Xu P., Zhang C., Liu Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chem. Eng. J.* 2016;284:582-598. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.001.
2. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A., Sergeeva K.A., Ustinov A.Yu., Tkachev V.V., Arefieva O.D. Plasma electrolytic synthesis and characterization of oxide coatings with MWO_4 (M = Co, Ni, Cu) as photo-Fenton heterogeneous catalysts. *Surf. Coat. Technol.* 2021;424:127640. DOI:10.1016/j.surfcoat.2021.127640.
3. Montini T., Gombac V., Hameed A., Felisari L., Adami G., Fornasiero P. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates. *Chem. Phys. Lett.* 2010;498:113-119. DOI: 10.1016/j.cplett.2010.08.026.
4. Gordienko, P.S., Rudnev B.C. Ehlektrokhimicheskoe formirovanie pokrytii na alyuminii i ego splavakh pri potentsialakh iskreniya i proboya = [Electrochemical Formation of Coatings on Aluminum and Its Alloys at Sparking and Breakdown Potentials]. Vladivostok: Dal'nauka; 1999. 232 p. (In Russ.).
5. Vasileva M.S., Lukiyanchuk I.V., Yarovaya T.P., Rybalka A.A. Plazmenno-ehlektroliticheskii sintez i issledovanie plenochnykh TiO_2 - WO_3 - ZnWO_4 geterostruktur = [Plasma electrolytic synthesis and study of TiO_2 - WO_3 - ZnWO_4 film heterostructures]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2022;67(9):1310-1318. (In Russ.).
6. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A., Ustinov A.Yu., Sergeeva K.A., Kuryavyi V.G. Ti/TiO_2 - CoWO_4 - $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ composites: Plasma electrolytic synthesis, optoelectronic properties, and solar light-driven photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* 2021;863:158066. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158066.
7. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A., Sergeeva K.A., Chernykh I.V. Plazmenno-ehlektroliticheskii sintez i kharakteristika geterostruktur WO_3 - FeO - Fe_2O_3 i WO_3 - FeO - $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ = [Plasma Electrolytic Synthesis and Characterization of WO_3 - FeO - Fe_2O_3 and WO_3 - FeO - $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ Heterostructures]. *Fizikkhimiya poverkhnosti i zashchita materialov.* 2021;57(3):304-311. (In Russ.).
8. 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;287:22-29. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.09.047.
9. Amsheeva A.A. Uslovnnye konstanty ustoichivosti etilendiamintetraacetatov metallov i ikh ispol'zovanie v kompleksometrii = [Conditional stability constants of metal ethylenediaminetetraacetates and their use in complexometry]. *Zhurnal analiticheskoi khimii.* 1978;33(6):1054-1061. (In Russ.).
10. Pascual J., Camassel J., Mathieu H. Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO_2 . *Phys. Rev. B.* 1978;18(10):5606-5614.
11. Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Ustinov A.Yu., Nedorozov P.M. Carbon in oxide layers formed under electric discharge conditions. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2011;47:330-338. DOI: 10.1134/S2070205111030130.
12. Elkabouss K., Kacimi M., Ziyad M., Ammar S., Bozon-Verduraz F. Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts: Magnetic studies, spectroscopic investigations, performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations. *J. Catal.* 2004;226(1):16-24. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.05.007.
13. Bayati M.R., Moshfegh A.Z., Golestani-Fard F., Molaei R. $(\text{WO}_3)_x-(\text{TiO}_2)_{1-x}$ nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: Characterization and formation mechanism. *Mater. Chem. Phys.* 2010;124(1):203-207. DOI:10.1016/j.matchemphys.2010.06.020.
14. Ke J., Adnan Younis M., Kong Ya., Zhou H., Liu J., Lei L., Hou Ya. Nanostructured ternary metal tungstate-based photocatalysts for environmental purification and solar water splitting: A review. *Nano-Micro Lett.* 2018;10:69. DOI: 10.1007/s40820-018-0222-4.