

Научная статья  
УДК 544.52+544.653.1  
DOI: 10.37102/0869-7698\_2023\_232\_06\_5  
EDN: FVTDYC

## Плазменно-электролитический синтез и характеристика $\text{Ti/TiO}_2\text{-WO}_3\text{-CoWO}_4$ КОМПОЗИТОВ

Ю.Б. Будникова✉, М.С. Васильева, В.В. Ткачев

*Юлия Борисовна Будникова*  
младший научный сотрудник  
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>

*Владимир Вадимович Ткачев*  
кандидат физико-математических наук, инженер-программист  
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия  
tkachev.vv@dvfu.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-1383-1367>

**Аннотация.** Фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-CoWO}_4$  оксидных слоев на титане сформированы методом плазменно-электролитического оксидирования в тетрабортно-вольфраматных электролитах с добавлением ацетата кобальта и ЭДТА при соотношениях W:Co равных 3:1, 1:1 и 1:3. Все сформированные покрытия содержат кристаллические фазы  $\text{CoWO}_4$  и  $\text{WO}_3$ . По результатам энергодисперсионного анализа концентрация вольфрама в составе ПЭО покрытий варьируется в пределах 11–17 ат.%, содержание кобальта ~4–9 ат.%. Соотношение W:Co в полученных покрытиях соответствует соотношению этих элементов в электролитах. Значения ширины запрещенной зоны, определенные методом Тауца для прямого разрешенного перехода, составляют 2,4–2,5 эВ и не зависят от соотношения W:Co в составе покрытий. Показано, что все сформированные покрытия проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения МО в условиях видимого и УФ облучения. Фотокаталитическая активность образцов Ti/W:Co в значительной степени зависит от соотношения в их составе W:Co. Наиболее высокую активность

проявляют образцы, в которых соотношение W:Co = 3:1, степень деградации метилового оранжевого в их присутствии составляет ~82 %.

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование, титан, вольфрамат кобальта, ширина запрещенной зоны, фотокатализ

**Для цитирования:** Будникова Ю.Б., Васильева М.С., Ткачев В.В. Плазменно-электролитический синтез и характеристика  $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-CoWO}_4$  композитов // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 6. С. 55–64. [http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698\\_2023\\_232\\_06\\_5](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_5).

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

Original article

## Plasma-electrolytic synthesis and characteristics of $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-CoWO}_4$ composites

Yu.B. Budnikova, M.S. Vasilyeva, V.V. Tkachev

*Yulia B. Budnikova*

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Postgraduate Student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

[budnikova.iub@mail.ru](mailto:budnikova.iub@mail.ru)

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

*Marina S. Vasilyeva*

Doctor of Sciences in Chemistry

Leading Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Professor

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

[vasileva.ms@dvfu.ru](mailto:vasileva.ms@dvfu.ru)

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

*Vladimir V. Tkachev*

Candidate of Sciences in Physics and Mathematics, Programming Engineer

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

[tkachev.vv@dvfu.ru](mailto:tkachev.vv@dvfu.ru)

<https://orcid.org/0000-0003-1383-1367>

**Abstract.** Photocatalysts based on  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-CoWO}_4$  oxide layers on titanium were formed by plasma-electrolytic oxidation in tetraborate-tungstate electrolytes with the addition of cobalt acetate and EDTA at W:Co ratios of 3:1, 1:1, and 1:3. All formed coatings contain crystalline phases of  $\text{CoWO}_4$  and  $\text{WO}_3$ . According to the results of energy dispersive analysis, the concentration of tungsten in the composition of PEO coatings varies within 11–17 at.%, the content of cobalt is ~4–9 at.%. The W:Co ratio in the resulting coatings corresponds to the ratio of these elements in the electrolytes. The band gap values determined by the Tauc method for a direct allowed transition are 2.4–2.5 eV and do not depend on the W:Co ratio in the coating composition.

It is shown that all the formed coatings exhibit photocatalytic activity in the reaction of MO decomposition under visible and UV irradiation. The photocatalytic activity of Ti/W:Co samples largely depends on the W:Co ratio in their composition. The highest activity is shown by samples in which the ratio W:Co = 3:1,  $\chi_{\text{MO}}$  in their presence is ~82 %.

**Keywords:** plasma-electrolytic oxidation, titanium, cobalt tungsten, band gap, photocatalysis

**For citation:** Budnikova Yu.B., Vasilyeva M.S., Tkachev V.V. Plasma-electrolytic synthesis and characteristics of Ti/TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-CoWO<sub>4</sub> composites. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(6):55-64. (In Russ.). [http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698\\_2023\\_232\\_06\\_5](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_5).

**Funding.** The work was performed within the framework of the Institute of Chemistry FEB RAS State Order (project N FWFN(0205)-2022-0001).

## Введение

В последнее десятилетие материалы на основе вольфраматов металлов с общей формулой MWO<sub>4</sub> (M: Mn, Ca, Zn, Co, Ba) привлекают большое внимание благодаря своим структурным, магнитным, оптическим и каталитическим свойствам. CoWO<sub>4</sub> представляет собой полупроводник с узкой запрещенной зоной ~2,8 эВ, благодаря чему он является одним из наиболее перспективных фотокатализаторов [1]. Однако широкое применение в гетерогенном фотокатализе CoWO<sub>4</sub> не получил из-за низкой эффективности разделения фотогенерированных электронов и дырок. Одной из перспективных стратегий улучшения фотокаталитических свойств вольфрамата кобальта является создание на его основе гетероструктур путем его комбинирования с другими полупроводниками. В настоящее время в литературе описаны различные методы синтеза гетероструктур, однако большинство из них многостадийные, трудоемкие, маловоспроизводимые, требуют использования особо чистых и часто токсичных реагентов [2].

Кроме того, большинство фотоактивных гетероструктур производятся в порошковой форме, что затрудняет широкое практическое использование этого класса материалов из-за ряда проблем, связанных, в частности, с необходимостью отделения порошкового катализатора в конце технологического цикла. Решить эту проблему можно путем нанесения фотоактивного материала на твердую подложку.

Одним из перспективных и простых методов нанесения сложнооксидных пленок и покрытий на поверхность металлических подложек является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Ранее в работе [3] сообщалось о получении рентгеноаморфных Co-W-содержащих фотоактивных покрытий на титане методом ПЭО в электролите на основе фосфата и вольфрамата натрия, ацетата кобальта и ЭДТА. В работе [4] фотоактивные пленки, содержащие оксиды титана, кобальта и вольфрама, были получены в электролите на основе РВW (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) с добавлением ацетата кобальта. Вольфрамат кобальта обнаружен в этих покрытиях после их отжига при 700 °С. В обоих случаях электролиты содержали фосфат натрия, обладающий стеклообразующей способностью, препятствующей образованию кристаллического вольфрамата кобальта. В связи с этим нами было сделано предположение, что использование для ПЭО вместо фосфата натрия тетрабората натрия может привести к получению покрытий, содержащих кристаллический вольфрамат кобальта. Кроме того, известно,

что управлять оптическими и фотокаталитическими свойствами композитов на основе вольфрамата марганца можно, изменяя в них соотношение W/Mn [5].

Целью настоящей работы являлось формирование и характеристика Co–W-содержащих оксидных покрытий, формируемых на титане методом ПЭО в гомогенных электролитах на основе тетрабората натрия при разном соотношении W:Co (1:1, 2:1, 3:1).

## Материалы и методы

Для ПЭО обработки использовали пластины титана (BT1-0) размером  $20,0 \times 20,0 \times 0,5$  мм, предварительно проведя обработку, описанную в [3]. Формирование оксидных слоев на титане проводили в полипропиленовом стакане объемом 1000 мл в течение 10 мин при плотности тока  $0,2 \text{ А/см}^2$ , источником питания служил однополюсный тиристорный блок ТЕР4-100/460Н (Россия). ПЭО процесс проводили в водных электролитах, содержащих  $0,1 \text{ М Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,05 \text{ М ЭДТА} + 0,05 \text{ М Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + (0,05\text{--}0,1) \text{ М Na}_2\text{WO}_4$ . Для сравнения были получены покрытия в водных электролитах, содержащих только  $0,05 \text{ М Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  или  $0,05 \text{ М Na}_2\text{WO}_4$ . В зависимости от концентрации  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  электролиты и сформированные в них образцы получили обозначения, представленные в табл. 1.

Таблица 1  
Состав электролитов для ПЭО обработки, обозначения образцов

Электролит	C ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ), М	Обозначение образца
B(0,1)	–	Ti/B
W(0,05)	0,05	Ti/W
Co $\gamma^2$ W(0,05)	0,05	Ti/W:Co(1:1)
Co $\gamma^2$ W(0,1)	0,1	Ti/W:Co(2:1)
Co $\gamma^2$ W(0,15)	0,15	Ti/W:Co(3:1)

Примечание.  $\gamma = [\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4]^{4-}$ . Прочерк означает отсутствие вольфрамата натрия в электролите.

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

Элементный состав покрытий изучали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДА). Эксперименты проводились с использованием ZEISS EVO60 и ZEISS CrossBeam 1540 Ex, оснащенных детектором Oxford X-MAX EDX с ускоряющим напряжением 20 кВ. Исследования состава покрытий выполнены на оборудовании ЦКП ДВФУ № 200556 (г. Владивосток).

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:

$$(hvF(r))^{1/n} = A(hv - E_g),$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – 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 анатаза возможен прямой разрешенный ( $n = 1/2$ ) электронный переход.

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

Степень деградации МО  $\chi$  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

Согласно результатам рентгенофазового анализа (табл. 2) Ti/W образцы содержат диоксид титана в модификации рутил, тогда как Ti/V образцы содержат диоксид титана в модификациях анатаз и рутил, а также  $WO_3$ . Во всех электролитах, содержащих ацетат кобальта и ЭДТА, образуются покрытия, содержащие  $WO_3$  и  $CoWO_4$ .

С помощью ЭДА установлено, что все сформированные покрытия включают в состав элементы компонентов электролитов и титан – материал подложки (табл. 2). Стоит отметить, что увеличение соотношения W:Co в электролите от 1:1 до 3:1 приводит к росту содержания вольфрама в покрытиях от 10,8 до 17,4 ат.%, а также к снижению концентрации кобальта от 8,6 до 4,4 ат.%.

Таблица 2

**Фазовый и элементный состав сформированных ПЭО покрытий**

Образец	РФА	Элементный состав, ат.%						W/ Co
		C	O	Na	Ti	W	Co	
Ti/V	TiO <sub>2</sub> (рутил)	3,8	70,7	0,1	25,6	–	–	–
Ti/W	TiO <sub>2</sub> (анатаз), TiO <sub>2</sub> (рутил), WO <sub>3</sub> (триклинный)	24,8	62,9	0,5	1,1	10,8	–	1:0
Ti/W:Co(3:1)	CoWO <sub>4</sub> (моноклинный), WO <sub>3</sub> (триклинный)	10,4	64,5	0,4	2,9	17,4	4,4	3,3:1
Ti/W:Co(2:1)	CoWO <sub>4</sub> (моноклинный), WO <sub>3</sub> (триклинный)	13,1	65,3	0,5	0,4	12,8	7,9	1,6:1
Ti/W:Co(1:1)	CoWO <sub>4</sub> (моноклинный), WO <sub>3</sub> (триклинный)	11,4	66,1	0,2	1,2	12,5	8,6	1,4:1

Примечание. Прочерк означает, что данных элементов нет в составе.

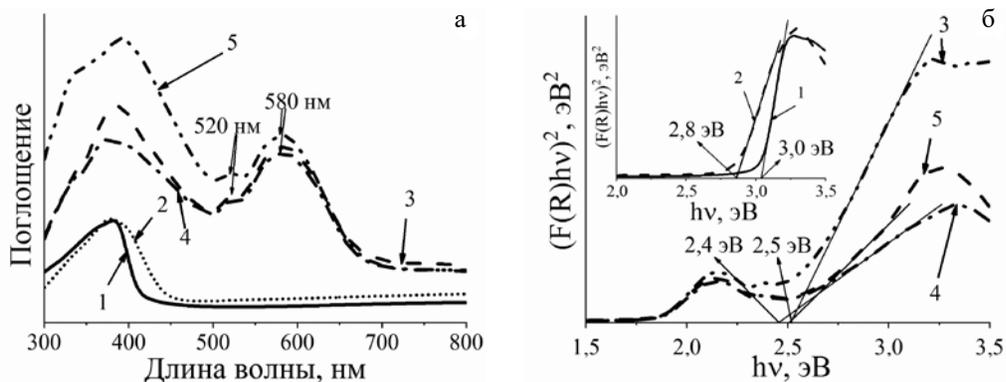


Рис. 1. Спектры диффузного отражения (а) и графики Тауца для определения ширины запрещенной зоны прямого разрешенного перехода (б): 1 – Ti/V, 2 – Ti/W, 3 – Ti/W:Co(3:1), 4 – Ti/W:Co(2:1), 5 – Ti/W:Co(1:1)

Соотношение W:Co в покрытиях вполне соответствует соотношению этих элементов в электролитах. Все покрытия содержат высокое количество углерода, что может быть обусловлено его внедрением в состав покрытий в процессе ПЭО, поскольку электролиты содержат соединения с высоким содержанием углерода (ацетатионы и ЭДТА).

Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области являются важным критерием для исследования способности фотокатализаторов поглощать свет. Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области являются важным критерием для исследования способности фотокатализаторов поглощать свет. На рис. 1, а представлены спектры поглощения покрытий, сформированных в электролитах, содержащих соединения кобальта и вольфрама в различных соотношениях, для сравнения приведены также данные покрытий, сформированных только в тетраборатном и вольфраматном электролитах.

Из рис. 1, а видно, что спектр поглощения образца Ti/V имеет максимум при  $\lambda \approx 380$  нм, что свидетельствует о его способности поглощать только в УФ области. В спектре Ti/W образца в УФ области наблюдается более широкий пик поглощения, однако в видимой области максимумов также не отмечается. ПЭО покрытия, содержащие кристаллическую фазу  $\text{CoWO}_4$ , проявляют сильную поглощающую способность в полном спектре и демонстрируют вид, характерный для  $\text{CoWO}_4$  [6]. Спектры имеют полосу поглощения в диапазоне 300–400 нм и широкий пик около 580 нм с небольшим плечом при  $\lambda \sim 520$  нм. Пик поглощения, наблюдаемый при  $\lambda \sim 580$  нм, относят к d-d переходам с уровней  ${}^4A_2$  на  ${}^4T_{1(g)}$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  [7, 8].

Значения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ), определенные методом Тауца, представлены на рис. 1, б. Для образцов Ti/V и Ti/W значения  $E_g$  равны 3,0 и 2,8 эВ, что согласуется с литературными данными для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{WO}_3$  [9, 10]; для образцов Ti/W:Co(3:1), Ti/W:Co(2:1) и Ti/W:Co(1:1) значения  $E_g$  равны 2,5, 2,4 и 2,5 эВ соответственно. Включение кобальта в состав ПЭО слоев привело к уменьшению ширины запрещенной зоны до 2,4–2,5 эВ вследствие образования  $\text{CoWO}_4$  [6]. В то же время следует отметить, что соотношение W:Co в составе покрытий на их оптические свойства не влияет.

Полученные результаты дают основание полагать, что композиты Ti/W:Co будут эффективны в фотокаталитической реакции при воздействии как УФ, так и видимого света.

Результаты фотокаталитических исследований полученных образцов в реакции деградации метилового оранжевого (МО) в присутствии пероксида водорода при облучении видимым и УФ светом представлены на рис. 2. Предварительные эксперименты показали, что степень деградации МО ( $\chi_{\text{МО}}$ ) в отсутствие образцов и

в присутствии Ti/B образца не превышает 5 и 20 %, в присутствии Ti/W образца достигает 13 и 45 % при облучении видимым и УФ светом соответственно. Фотокаталитическая активность образцов Ti/W:Co в УФ области в значительной степени зависит от соотношения в их составе W:Co. Наиболее высокую активность проявляют образцы, в которых соотношение W:Co = 3:1,  $\chi_{\text{МО}}$  составляет ~82 %. Уменьшение соотношения W:Co приводит к заметному снижению их фотокаталитической активности в УФ области. В видимой области спектра наиболее высокую активность демонстрирует образец Ti/W:Co(2:1),  $\chi_{\text{МО}}$  = 36,7 %. Таким образом, можно предположить, что в УФ и видимой области спектра реализуется различный механизм фотокаталитической активности исследуемых образцов. Очевидно, что в УФ области значительное влияние на свойства образцов оказывает оксид вольфрама, который преобладает Ti/W и Ti/W:Co(3:1) композитах. В видимой области спектра большую активность проявляют смешанные структуры, что может быть связано с образованием в них эффективных гетеропереходов.

Это может быть обусловлено более развитой поверхностью образца и наличием в нем кристаллического вольфрамата кобальта.

Для того чтобы оценить фотокаталитические характеристики образцов и эффективность разделения носителей заряда, необходимо было рассчитать потенциал зоны проводимости ( $E_{\text{ЗП}}$ ) и потенциал валентной зоны ( $E_{\text{ВЗ}}$ ). Для оценки энергетических уровней зоны проводимости (ЗП) и валентной зоны (ВЗ) были использованы соответствующие уравнения [11]:

$$E_{\text{ЗП}} = X - E_c - \frac{1}{2}E_g,$$

$$E_{\text{ВЗ}} = E_{\text{ЗП}} + E_g,$$

где  $X$  — абсолютная электроотрицательность полупроводника по Малликену, выраженная как среднее геометрическое абсолютных электроотрицательностей составляющих его атомов,  $E_c = 4,5$  эВ — энергия свободных электронов в водородной шкале;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны полупроводника. Значения  $E_g$  для чистых фаз  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CoWO}_4$  взяты из [9, 10, 12] и представлены в табл. 3.

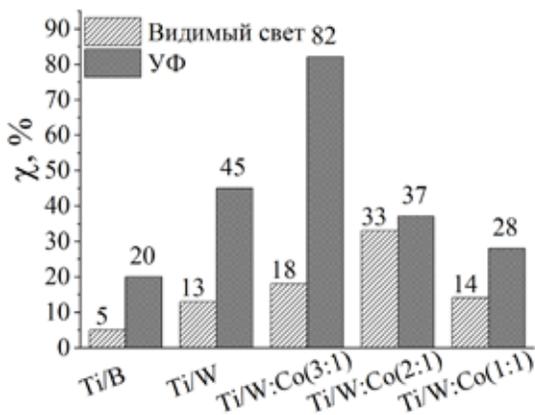


Рис. 2. Степень деградации МО (10 мг/л, pH 6,8, 10 ммоль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в условиях облучения видимым и ультрафиолетовым светом в течение 3 ч

Таблица 3

Значения  $X$ ,  $E_g$ ,  $E_{зп}$  и  $E_{вз}$  (в эВ) для отдельных компонентов сформированных гетероструктур

Полупроводник	$X$	$E_g$	$E_{зп}$	$E_{вз}$
TiO <sub>2</sub>	5,81	3,1 [9]	-0,25	2,87
WO <sub>3</sub>	6,59	2,8 [10]	0,69	3,49
CoWO <sub>4</sub>	6,27	2,3 [12]	0,62	2,92

Известно, что TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> являются полупроводником n-типа [10], уровень Ферми которых располагается близко к ЗП, в то время как CoWO<sub>4</sub> является полупроводником p-типа [12], его уровень Ферми лежит ближе к ВЗ (рис. 3, а). При контакте вышеперечисленных полупроводников строится n–p–n гетеропереход, при котором энергетические уровни ЗП и ВЗ CoWO<sub>4</sub> p-типа имеют тенденцию к повышению, тогда как уровни TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> n-типа имеют тенденцию к понижению до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное состояние (рис. 3, б). Далее в равновесном состоянии в области перехода образуется электрическое поле, способствующее разделению носителей заряда [13]. Зона проводимости WO<sub>3</sub> расположена ниже, чем ЗП TiO<sub>2</sub> и CoWO<sub>4</sub>. Таким образом, в межфазной области образуется гетеропереход II типа. Под действием УФ излучения на TiO<sub>2</sub>/CoWO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> электроны из ВЗ CoWO<sub>4</sub> переходят в ЗП, дырки остаются в ВЗ, а из-за уровней Ферми CoWO<sub>4</sub> более высоких, чем TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>, фотоиндуцированные электроны мигрируют в сторону ЗП TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>. Таким образом, на границах CoWO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> и CoWO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> дырки и электроны эффективно разделяются. Они реагируют с молекулами кислорода и гидроксильными группами с образованием ионов супероксида (O<sup>2-</sup>) и гидроксильных радикалов (ОН), которые в основном ответственны за распад красителя MO в реакции фотодеградациии. Поэтому, основываясь на вышеприведенных рассуждениях, стоит предположить, что создание тройного гибридного фотокатализатора, состоящего из TiO<sub>2</sub>, CoWO<sub>4</sub> и WO<sub>3</sub>, может способствовать быстрой передаче фотогенерированных зарядов и снижению скорости рекомбинации носителей заряда.

Таким образом, принимая во внимание подобные фазовый состав, значения ширины запрещенной зоны и вид энергетической диаграммы Ti/W:Co композитов,

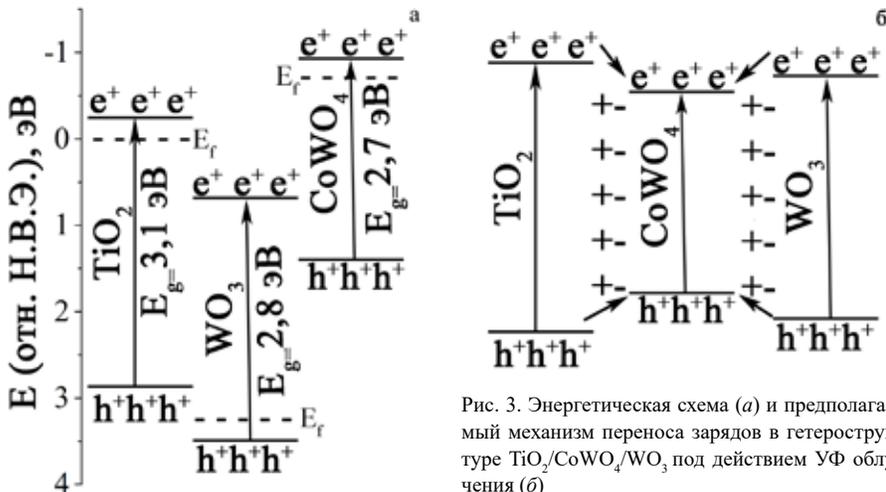


Рис. 3. Энергетическая схема (а) и предполагаемый механизм переноса зарядов в гетероструктуре TiO<sub>2</sub>/CoWO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> под действием УФ облучения (б)

можно предположить, что на фотокаталитическую активность влияет соотношение W:Co в покрытиях и, как следствие, соотношение кристаллических фаз  $WO_3$  и  $CoWO_4$ .

## Заключение

В настоящей работе в электролитах, содержащих тетраборат и вольфрамат натрия с добавлением трилонатных комплексов кобальта, методом плазменно-электролитического оксидирования получены покрытия с различным соотношением W:Co. По результатам энергодисперсионного анализа концентрация вольфрама в составе ПЭО покрытий варьируется в пределах 11–17 ат.%, содержание кобальта ~4–9 ат.%. Соотношение W:Co в полученных покрытиях вполне соответствует соотношению этих элементов в электролитах. В составе всех сформированных покрытий обнаружены кристаллические фазы  $CoWO_4$  и  $WO_3$ . Значения ширины запрещенной зоны для полученных композитов, определенные методом Тауца для прямого разрешенного перехода, составляют 2,4–2,5 эВ. Показано, что все сформированные покрытия проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения МО в условиях видимого и УФ облучения. Фотокаталитическая активность образцов Ti/W:Co в значительной степени зависит от соотношения в их составе W:Co. Наиболее высокую активность проявляют образцы, в которых соотношение W:Co = 3:1,  $\chi_{MO}$  в их присутствии составляет ~82 %. Уменьшение соотношения W:Co приводит к заметному снижению их фотокаталитической активности в УФ области. В видимой области спектра наиболее высокую активность демонстрирует образец Ti/W:Co(2:1),  $\chi_{MO} = 37$  %.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Liu Z., Xu J., Li Y., Yu H. High performance photocatalytic based on Ce doped  $CoWO_4$ : Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity // *Catal. Lett.* 2018. Vol. 148. P. 3205–3213. DOI: 10.1007/s10562-018-2518-x.
2. Yan X., Wu Z., Huang C. et al. Hydrothermal synthesis of CdS/ $CoWO_4$  heterojunctions with enhanced visible light properties toward organic pollutants degradation // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 5388–5395. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2016.12.060.
3. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A. et al. 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.
4. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A. et al. Ti/ $TiO_2$ - $CoWO_4$ - $Co_3(PO_4)_2$  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.
5. Zhou S., Huang J., Zhang T. et al. Effect of variation Mn/W molar ratios on phase composition, morphology and optical properties of  $MnWO_4$  // *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 5159–5163. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.12.012.
6. Qiao J., Zhang H., Li G. et al. Fabrication of a novel Z-scheme  $SrTiO_3/Ag_2S/CoWO_4$  composite and its application in sonocatalytic degradation of tetracyclines // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 211. P. 843–856. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.10.058.
7. Jeyakanthan M., Subramanian U., Tangsali R.B. Enhanced photoluminescence of  $CoWO_4$  in  $CoWO_4/PbWO_4$  nanocomposites // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. Vol. 29. P. 1914–1924. DOI: 10.1007/s10854-017-8101-1.
8. Sun G., Gao Q., Tang S. et al. Fabrication and enhanced photocatalytic activity of p–n heterojunction  $CoWO_4/g-C_3N_4$  photocatalysts for methylene blue degradation // *J. Electron. Mater.* 2022. Vol. 51. P. 3205–3215. DOI: 10.1007/s11664-022-09576-w.

9. Bayati M.R., Golestani-Fard F., Moshfegh A.Z., Molaei R. A photocatalytic approach in micro arc oxidation of  $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$  nano porous semiconductors under pulse current // *Mater. Chem. Phys.* 2011. Vol. 128. P. 427–432. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.056.
10. Dutta V., Sharma S., Raizada P. et al. An overview on  $\text{WO}_3$  based photocatalyst for environmental remediation // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. 105018. DOI: 10.1016/j.jece.2020.105018.
11. Munawar T., Mukhtar F., Nadeem M.S. et al. Fabrication of dual Z-scheme  $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$ - $\text{CeO}_2$  heterostructured nanocomposite with enhanced photocatalysis, antibacterial, and electrochemical performance // *J. Alloys. Compd.* 2022. Vol. 898. 162779. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162779.
12. Bandiello E., Rodríguez-Hernández P., Munoz A. et al. Electronic properties and high-pressure behavior of wolframite-type  $\text{CoWO}_4$  // *Mater. Adv.* 2021. Vol. 2. P. 5955–5966. DOI: 10.1039/d1ma00510c.
13. Hu X., Zhao H., Tian J. et al. Synthesis of few-layer  $\text{MoS}_2$  nanosheets-coated  $\text{TiO}_2$  nanosheets on graphite fibers for enhanced photocatalytic properties // *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.* 2017. Vol. 172. P. 108–116. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.07.027.

## REFERENCES

1. Liu Z., Xu J., Li Y., Yu H. High performance photocatalytic based on Ce doped  $\text{CoWO}_4$ : Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Catalysis Letters.* 2018;148:3205-3213. DOI: 10.1007/s10562-018-2518-x.
2. Yan X., Wu Z., Huang C. et al. Hydrothermal synthesis of  $\text{CdS}/\text{CoWO}_4$  heterojunctions with enhanced visible light properties toward organic pollutants degradation. *Ceramics International.* 2017;43:5388-5395. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2016.12.060.
3. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A. et al Plasma electrolytic synthesis and characterization of oxide coatings with  $\text{MWO}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) as photo-Fenton heterogeneous catalysts. *Surface and Coatings Technology.* 2021;424. 127640. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127640.
4. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A. et al.  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ - $\text{CoWO}_4$ - $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  composites: Plasma electrolytic synthesis, optoelectronic properties, and solar light-driven photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds.* 2021;863. 158066. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2020.158066.
5. Zhou S., Huang J., Zhang T. et al. Effect of variation Mn/W molar ratios on phase composition, morphology and optical properties of  $\text{MnWO}_4$ . *Ceramics International.* 2013;39:5159-5163. DOI:10.1016/j.ceramint.2012.12.012.
6. Qiao J., Zhang H., Li G. et al. Fabrication of a novel Z-scheme  $\text{SrTiO}_3/\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoWO}_4$  composite and its application in sonocatalytic degradation of tetracyclines. *Separation and Purification Technology.* 2019;211:843-856. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.10.058.
7. Jeyakanthan M., Subramanian U., Tangsali R.B. Enhanced photoluminescence of  $\text{CoWO}_4$  in  $\text{CoWO}_4/\text{PbWO}_4$  nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2018;29:1914-1924. DOI: 10.1007/s10854-017-8101-1.
8. Sun G., Gao Q., Tang S. et al. Fabrication and enhanced photocatalytic activity of p-n heterojunction  $\text{CoWO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$  photocatalysts for methylene blue degradation. *Journal of Electronic Materials.* 2022;51:3205-3215. DOI: 10.1007/s11664-022-09576-w.
9. Bayati M.R., Golestani-Fard F., Moshfegh A.Z., Molaei R. A photocatalytic approach in micro arc oxidation of  $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$  nano porous semiconductors under pulse current. *Materials Chemistry and Physics.* 2011;128:427-432. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.056.
10. Dutta V., Sharma S., Raizada P. et al. An overview on  $\text{WO}_3$  based photocatalyst for environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2021;9. 105018. DOI: 10.1016/j.jece.2020.105018.
11. Munawar T., Mukhtar F., Nadeem M.S. et al. Fabrication of dual Z-scheme  $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$ - $\text{CeO}_2$  heterostructured nanocomposite with enhanced photocatalysis, antibacterial, and electrochemical performance. *Journal of Alloys and Compounds.* 2022;898. 162779. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162779.
12. Bandiello E., Rodríguez-Hernández P., Munoz A. et al. Electronic properties and high-pressure behavior of wolframite-type  $\text{CoWO}_4$ . *Materials Advances.* 2021;2:5955-5966. DOI: 10.1039/d1ma00510c.
13. Hu X., Zhao H., Tian J. et al. Synthesis of few-layer  $\text{MoS}_2$  nanosheets-coated  $\text{TiO}_2$  nanosheets on graphite fibers for enhanced photocatalytic properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2017;172:108-116. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.07.027.