

**ВЛИЯНИЕ ОТНОШЕНИЯ Fe:W В ТЕТРАБОРАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ****Ю.Б. Будникова, М.С. Васильева, И.В. Лукиянчук**

Юлия Борисовна Будникова (ORCID 0000-0002-8716-8986)\*, Марина Сергеевна Васильева (ORCID 0000-0002-6716-1373)

Институт химии ДВО ВАН, пр. 100 лет Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022  
Дальневосточный федеральный университет, пос. Аякс, 10, Владивосток, Российская Федерация, 690022  
E-mail: budnikova.iub@mail.ru\*, vasileva.ms@dvfu.ru

Ирина Викторовна Лукиянчук (ORCID 0000-0003-1680-4882)

Институт химии ДВО ВАН, пр. 100 лет Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022  
E-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru

*Изучено влияние концентрации вольфрамата натрия в тетраборатном электролите, содержащем хелатные комплексы Fe(III) с ЭДТА, на состав, оптические и фотокаталитические свойства пленочных композитов Ti/TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, сформированных одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Проведенные исследования показали, что добавки вольфрамата натрия способствуют получению качественных и сплошных ПЭО-покрытий. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), во всех сформированных покрытиях присутствует оксид вольфрама WO<sub>3</sub> в кубической модификации и Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в моноклинной модификации. Изменение мольного отношения Fe:W в электролите от 1:1 до 1:3 за счет увеличения концентрации Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> приводит к увеличению толщины от 24 до 33 мкм, уменьшению содержания железа от 10 до 4 ат.%, но практически не влияет на содержание вольфрама в оксидных слоях. Согласно спектрам диффузионного отражения, покрытия без железа (TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>) поглощают только УФ свет. Наличие железа в составе покрытий приводит к красному смещению спектра, свидетельствуя об их способности поглощать излучение в видимой области спектра. Это подтверждают значения ширины запрещенной зоны E<sub>g</sub>, определенные методом Тауца для прямых разрешенных переходов. С уменьшением содержания железа в образцах E<sub>g</sub> возрастает от 2,01 до 2,68 эВ. Для образцов, полученных в тетраборатно-вольфракатном электролите без добавления комплексов железа, E<sub>g</sub>=3,0 эВ. Все полученные композиты проявляют практически одинаковую фотокаталитическую активность в деградации метилового оранжевого (10 мг/л, pH 6,8) в присутствии пероксида водорода (C(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 10 ммоль/л) под действием УФ и видимого света.*

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование, титан, триклинная и кубическая модификации WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, фотокатализ, фото-Фентон процесс

**Для цитирования:**

Будникова Ю.Б., Васильева М.С., Лукиянчук И.В. Влияние отношения Fe:W в тетраборатном электролите на характеристики оксидных слоев на титане, формируемых методом плазменно-электролитического оксидирования. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 1. С. 79–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20256802.7072.

**For citation:**

Budnikova Yu.B., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V. 2 influence of Fe:W ratio in tetraborate electrolyte on characteristics of oxide layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 1. P. 79–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20256802.7072.

## 2 INFLUENCE OF Fe:W RATIO IN TETRABORATE ELECTROLYTE ON CHARACTERISTICS OF OXIDE LAYERS FORMED ON TITANIUM BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION

Yu.B. Budnikova, M.S. Vasilyeva, I.V. Lukiyanchuk

Yulia B. Budnikova (ORCID 0000-0002-8716-8986)\*, Marina S. Vasilyeva (ORCID 0000-0002-6716-1373)  
Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 100 Let Vladivostoka ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia  
Far Eastern Federal University, pos. Ajax, 10, Vladivostok, 690022, Russia  
E-mail: budnikova.iub@mail.ru\*, vasilyeva.ms@dvfu.ru

Irina V. Lukiyanchuk (ORCID 0000-0003-1680-4882)  
Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 100 Let Vladivostoka ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia  
E-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru

*The effect of the concentration of sodium tungstate in a tetraborate electrolyte containing chelate complexes of Fe (III) with EDTA on the composition, optical and photocatalytic properties of Ti/TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> film composites formed by a one-stage method of plasma-electrolytic oxidation was studied. The research showed that sodium tungstate additives contribute to the production of high-quality and continuous PEO coatings. According to X-ray Diffraction Analysis (XRD), all formed coatings contain tungsten oxide WO<sub>3</sub> in the cubic modification and Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in the monoclinic modification. A change in the Fe:W molar ratio from 1:1 to 1:3 in the electrolyte due to an increase in the concentration of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> leads to an increase in the thickness from 24 to 33 μm, a decrease in the iron concentration from 10 to 4 at.%, but has almost no effect on the tungsten concentration in the oxide layers. According to diffusion reflectance spectra, coatings without iron (TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>) absorb only UV light. The presence of iron in coatings leads to a red shift of the spectrum, indicating their ability to absorb visible radiation. This is confirmed by the values of the band gap E<sub>g</sub> determined by the Tauc method for direct allowed transitions. As the iron content in the samples decreases, E<sub>g</sub> increases from 2.01 to 2.68 eV. For samples obtained in a tetraborate-tungstate electrolyte without iron complexes, E<sub>g</sub>=3.0 eV. All obtained composites exhibit almost the same photocatalytic activity in the degradation of methyl orange ((10 mg/L, pH 6.8) in the presence of hydrogen peroxide (C(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 10 mmol/L) under UV and visible light.*

**Keywords:** plasma electrolytic oxidation, titanium, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, photocatalysis, photo-Fenton process

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для очистки водных объектов от органических загрязнителей наиболее перспективными являются эффективные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes – AOPs), в том числе Фентон- и Фентон-подобные процессы, а также гетерогенные фотокаталитические процессы, которые сопровождаются образованием высокоактивных радикальных частиц [1, 2].

В гетерогенном фотокатализе в качестве катализаторов широко используют полупроводниковые материалы [3, 4]. Особое внимание привлекают вольфраматы переходных металлов, которые способны работать как в ультрафиолетовом, так и в видимом свете [5-8]. Однако широкое практическое использование вольфраматов металлов огра-

ничено высокой скоростью рекомбинации фотогенерированных в них дырок и электронов, что снижает эффективность фотокаталитического процесса. Одним из решений данной проблемы является совмещение гетерогенного фотокатализа с Фентон-процессом [9, 10]. В этом отношении перспективным материалом является вольфрамат железа – полупроводник с низкой шириной запрещенной зоны. С одной стороны, под воздействием света в нем могут образовываться дырки и электроны, с другой стороны, катионы железа, присутствующие в его составе, способны участвовать в Фентон-процессе [11, 12].

Материалы на основе вольфраматов железа в большинстве случаев разрабатываются в виде порошков, что затрудняет их широкое практическое применение, поскольку в этом случае значительны

затраты на сепарацию порошка после реакции. Пленочные катализаторы в этом отношении имеют значительное преимущество перед порошковыми [13, 14].

Одним из технологически простых и дешевых способов получения сложных композитов является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [15]. Суть метода – электрохимическое формирование оксидных слоев на вентильных металлах в условиях действия искровых или микродуговых электрических разрядов на границе раздела металл/электролит [16].

Ранее было показано, что для формирования покрытий, содержащих соединения переходных металлов, эффективно использование гомогенных электролитов с добавлением хелатных комплексов металла и ЭДТА (М-ЭДТА) [7,8,17]. Так, вольфраматы переходных металлов были сформированы одностадийным методом ПЭО в электролитах, содержащих вольфрамат натрия, М-ЭДТА (М = Co, Cu, Ni) и фосфат натрия [8]. Присутствие фосфата в электролите способствовало образованию аморфных покрытий, кристаллизация вольфраматов металлов и оксидов вольфрама происходила только в результате высокотемпературного отжига.

Авторы [7] синтезировали сложные железосодержащие гетероструктуры методом ПЭО в гомогенных электролитах, представляющих собой щелочные водные растворы с добавлением вольфрамата натрия и комплексных ионов железа. Однако результаты данной работы показали низкую эффективность фотокаталитического разложения метилового оранжевого (МО) на таких структурах: в кислой среде в присутствии пероксида водорода степень деградации МО достигала лишь 30%. Кроме того, в данной работе не изучали влияние мольного отношения Fe-ЭДТА/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (или Fe:W) в электролите на состав и свойства покрытий. В то же время авторы [18] показали, что мольное отношение Mn/W существенно сказывается на морфологии и фазовом составе покрытий, которые, в свою очередь, могут влиять на оптические и фотокаталитические характеристики образцов.

Цель данной работы – изучить влияние отношения Fe:W в электролите на основе тетрабората натрия на морфологию, состав, оптические и фотокаталитические свойства покрытий, формируемых методом ПЭО на титане. Отметим, что боратный электролит способствует разрыхлению решетки диоксида титана и образованию рутила в составе ПЭО-покрытий [19].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для плазменно-электролитического оксидирования изготавливали из листового титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером 2,0×2,0×0,05 см<sup>3</sup>. Подготовку образцов проводили аналогично [7].

Электролитами для ПЭО-обработки титана служили водные растворы, содержащие 0,1 М Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + 0,05 М Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>γ (γ - [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>COO)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>) + 0,05 М FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в которые дополнительно вводили различные концентрации Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0, 0,05, 0,1 или 0,15 моль/л). В зависимости от концентрации Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> приготовленные электролиты были обозначены как В/Fe<sup>-</sup>, В/Fe/1W, В/Fe/2W, и В/Fe/3W (табл. 1). Для сравнения использовали электролит без железа, содержащий 0,1 М Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + 0,05 М Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>γ + 0,15 М Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (электролит В/3W). Для приготовления электролитов использовали дистиллированную воду и соответствующие коммерческие реактивы: Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O (ч), FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (хч), Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (чда), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (чда).

Fe-, W-содержащие и W-содержащие ПЭО-покрытия формировали на титане в течение 10 мин при эффективной плотности анодного тока 0,2 А/см<sup>2</sup>. В качестве электрохимической ячейки использовали полипропиленовый стакан емкостью 1000 мл с электролитом, в который погружали катод и анод. Источник тока – тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н. Катод – трубчатый змеевик из нержавеющей стали марки Х18Н9Т, который за счет охлаждения водопроводной водой одновременно служил холодильником. Анод – обрабатываемый титановый образец. Электролит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Температура электролита в ходе ПЭО не превышала 35 °С. После ПЭО-обработки образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70 °С.

Толщину сформированных покрытий измеряли с помощью вихретокового толщиномера ВТ-201 (Россия).

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

Спектры диффузного отражения образцов регистрировали в диапазоне 200-800 нм с помощью спектрофотометра СФ-56 с приставкой для

определения коэффициента диффузного отражения ПДО-6 (ОКБ Спектр, г. Санкт-Петербург) со спектральным разрешением 1 нм. В качестве источника излучения использовали галогенную и дейтериевую лампы. Ширину запрещенной зоны  $E_g$  определяли по положению полосы фундаментального поглощения по уравнению Тауца: (1)

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

где  $h$  – 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. 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) (10 мг/л,  $pH$  6,8, 10 ммоль/л  $H_2O_2$ ) в условиях видимого и УФ облучения. Объем раствора составлял 25 мл, площадь поверхности облучаемого образца равна 4 см<sup>2</sup>. Оптическую плотность растворов МО до и после реакции определяли с помощью спектрофотометра “ЮНИКО- 200/1201” (США) при  $\lambda = 460$  нм.

В качестве источников УФ и видимого света использовали облучатель SB-100P (100 Вт, максимум излучения на длине волны 365 нм) и ксеноновую лампу мощностью 35 Вт (35 Вт, спектральный диапазон длин волн 510-680 нм). Рассто-

яние между источником света и поверхностью образца в обоих случаях составляло 5 см.

В каждом эксперименте до начала облучения раствор МО с образцом оставляли в темноте на 30 мин для установления адсорбционно-десорбционного равновесия, после чего измеряли оптическую плотность раствора  $A_0$ . Затем образец облучали в течение 3 ч при перемешивании с помощью магнитной мешалки и вновь определяли оптическую плотность раствора МО после облучения ( $A$ ).

Степень деградации МО  $\chi$  вычисляли по формуле:

$$\chi = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \cdot 100\% \quad (2).$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сразу после приготовления железосодержащие электролиты представляли собой истинные растворы ярко-красного цвета. После первого цикла ПЭО-обработки цвет растворов изменялся до темно-красного. Очевидно, это обусловлено нестойкостью комплексов Fe(II)-ЭДТА и их переходом в Fe(III)-ЭДТА [20].

Отметим, что все используемые в работе электролиты – слабощелочные растворы (табл. 1). В щелочной среде вольфрамат-ионы присутствуют в виде анионов  $WO_4^{2-}$  [21]. Уменьшение мольного отношения Fe:W практически не влияет на значение  $pH$  электролитов, однако приводит к росту электропроводности за счет увеличения концентрации  $Na^+$  и  $WO_4^{2-}$  (табл. 1). Таким образом, электролиты для ПЭО содержат вольфрамат-ионы  $WO_4^{2-}$  и комплексные ионы Fe(III)-ЭДТА.

Таблица 1

Характеристики электролитов для ПЭО обработки и обозначение полученных образцов  
Table 1. Characteristics of electrolytes for PEO treatment and designations of the samples obtained

№	Электролит	$C(Na_2WO_4)$ , моль/л	$pH$	$\rho$ , мСм/см	$U_\phi$ , В	$h$ , мкм	Обозначение образца
1	В/Fe/1W	0,05	8,56	28,3	49	24	Ti/Fe:W = 1:1
2	В/Fe/2W	0,1	8,46	31,5	51	27	Ti/Fe:W = 1:2
3	В/Fe/3W	0,15	8,45	36,9	52	33	Ti/Fe:W = 1:3
4	В/3W	0,15	8,88	30,1	56	16	Ti/W
5	В/Fe	0	8,52	23,6	40	8	Ti/Fe

На рис. 1а представлены зависимости напряжения формирования от времени. Все представленные кривые формирования демонстрируют быстрый рост напряжения в течение первой минуты ПЭО-процесса и довольно низкие значения конечного напряжения формирования  $U_\phi$ , которые могут быть обусловлены образованием парогазовой прослойки в результате разряда органических анионов [22].

При формировании покрытия в электролите В/W $\gamma^4$  (кривая 4), после кратковременного плато, рост напряжения продолжается и достигает максимума через 6 мин ПЭО-процесса. При оксидировании в железосодержащих электролитах кривые формирования (1-3, 5) имеют схожую форму: спустя 1 мин процесса напряжение достигает максимума, затем незначительно уменьшается и стабилизируется. Наличие вольфрамата натрия в

составе электролитов вызывает рост напряжения на электродах: кривые 1-3 расположены на 10-15 В выше, чем кривая 5. Уменьшение отношения Fe:W в электролите приводит к незначительному увеличению  $U_{\phi}$ , несмотря на рост электропроводности, и к росту толщины покрытий (табл. 1).

При оксидировании в В/Fe электролите на поверхности титана образуются рыжие островки новой фазы (рис. 1б). Увеличение плотности тока и длительности процесса не изменяет ситуацию. Следовательно, рост покрытий происходит по островковому механизму [23]. При проработке электролита степень заполнения поверхности уменьшается от образца к образцу. В связи с невозможностью получить воспроизводимые покрытия в В/Fe $\gamma^{2-}$  электролите, результаты исследования образцов Ti/Fe в данной работе не приводятся.

Введение  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в Fe-содержащий электролит приводит к формированию ПЭО-покрытий горчичного цвета, на поверхности которых появляются более темные участки (рис. 1б). Уменьшение отношения Fe:W в электролите (за счет увеличения концентрации вольфрамат-ионов) ведет к снижению интенсивности окраски ПЭО-покрытий и росту числа темных участков на их поверхности. В то же время в В/3W электролите без железа формируются покрытия светлого серо-зеленого цвета.

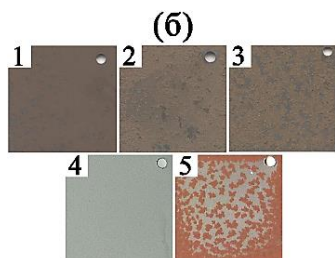
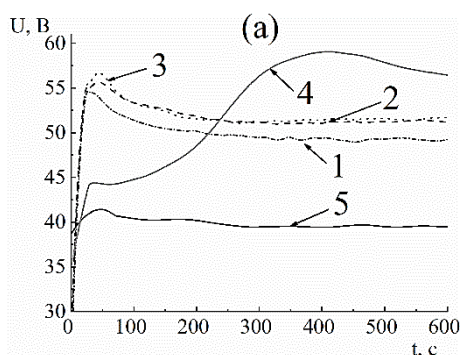


Рис. 1. Зависимость напряжения на электродах  $U$  от времени оксидирования титана  $t$  в BWFe-ЭДТА электролитах (а) и фотографии ПЭО-покрытий (б): 1 – В/Fe/1W, 2 – В/Fe/2W, 3 – В/Fe/3W, 4 – В/3W, 5 – В/Fe

Fig. 1. Dependence of the voltage on the electrodes  $U$  on the oxidation time of titanium  $t$  in BWFe-EDTA electrolytes (a) and photographs of PEO coatings (б): 1 – В/Fe/1W, 2 – В/Fe/2W, 3 – В/Fe/3W, 4 – В/3W, 5 – В/Fe

На рис. 2 представлены рентгенограммы сформированных образцов. На рентгенограммах всех Ti/Fe:W покрытий присутствуют пики, отнесенные к кристаллическим фазам  $\text{WO}_3$  в кубической модификации и  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$  в моноклинной модификации. Уменьшение отношения Fe:W в электролите приводит к уменьшению интенсивности пиков, относящихся к вольфрамату железа, и увеличению интенсивности пиков оксида вольфрама. Несмотря на то, что оксид обрабатываемого металла всегда образуется в ходе ПЭО, рефлексы  $\text{TiO}_2$  на рентгенограммах Ti/Fe:W образцов не обнаружены. Возможно, диоксид титана в их составе находится в аморфном виде. Отметим, что в составе Ti/W образца обнаружены  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаз и  $\text{WO}_3$  в триклинной сингонии.

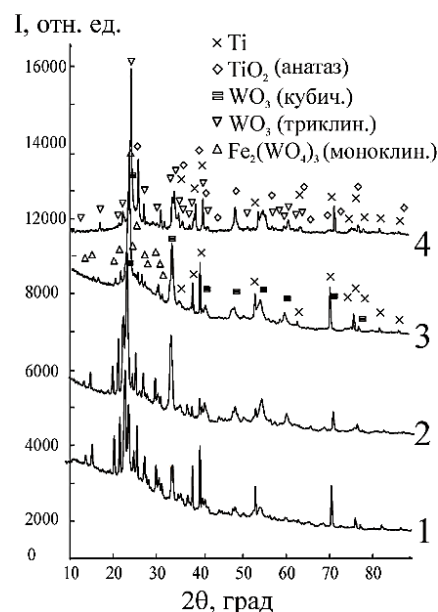


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: 1 – Ti/Fe:W=1:1, 2 – Ti/Fe:W=1:2, 3 – Ti/Fe:W=1:3, 4 – Ti/W  
Fig. 2. X-ray patterns of samples: 1 – Ti/Fe:W=1:1, 2 – Ti/Fe:W=1:2, 3 – Ti/Fe:W=1:3, 4 – Ti/W

Согласно данным энергодисперсионного анализа, все сформированные образцы серии Ti/Fe:W содержат углерод, кислород, титан, вольфрам и железо (табл. 2). С уменьшением мольного отношения Fe:W в электролитах содержание железа и кислорода в оксидных слоях падает, содержание углерода и титана растет, при этом содержание вольфрама практически не изменяется. Такое падение концентрации железа при постоянстве концентрации вольфрама в составе ПЭО-покрытий может свидетельствовать об уменьшении доли  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$  за счет увеличения доли  $\text{WO}_3$ , что коррелирует с интенсивностью соответствующих пиков на дифрактограммах (рис. 2).

Таблица 2

Элементный состав ПЭО-слоев  
Table 2. Elemental composition of PEO layers

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

Для оценки оптических свойств сформированных покрытий были получены спектры диффузного отражения, которые использовали для расчета коэффициентов поглощения по функции Кубелки-Мунка (рис. 3а). На спектре поглощения покрытия без железа (кривая 4) присутствует пик при 370 нм и небольшое плечо при 385 нм, что характерно для поглощения  $\text{TiO}_2$  и  $\text{WO}_3$ , соответственно. Появление железа в составе покрытий (кривые 1, 2, 3) приводит к красному смещению спектра. Наибольший сдвиг полосы поглощения наблюдается для покрытия Ti/Fe:W = 1:1 (кривая 1) с наибольшей концентрацией железа (10,1 ат. %). В этом случае пик уширяется, демонстрируя высокую способность данного образца поглощать видимый свет.

Экстраполяция линейного спада кривой  $(F(R)hv)^2$  на ось абсцисс  $(hv)$  позволяет определить значения  $E_g$  для прямых разрешенных переходов (рис. 3б). С уменьшением содержания железа в покрытиях от 10 до 4 ат. % значения  $E_g$  увеличиваются от 2,01 до 2,68 эВ. Принимая во внимание многофазность покрытий, такие значения очевидно являются средними для различных компонентов покрытия. Согласно РФА все образцы серии Ti/Fe:W содержат оксид вольфрама и вольфрамат железа. Кроме того, нельзя исключить образование в них  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [7]. Согласно литературным данным, значения  $E_g$  для гематита составляют ~2,0-2,2 эВ [24, 25], для  $\text{WO}_3$  –  $E_g = 2,87$  эВ [26] и для  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$  –  $E_g = 2,50$ -2,81 эВ [27].

В случае Ti/W (кривая 4) ширина запрещенной зоны, равная 3,0 эВ, очевидно, является средней для  $\text{WO}_3$  ( $E_g = 2,87$  [26]) и  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3,24$  эВ [28]). Таким образом, с уменьшением концентрации железа в составе покрытий ширина запрещенной зоны образцов уменьшается, что обусловлено уменьшением вклада вольфрамата железа в оптические свойства.

На рис. 4 представлены результаты фотокалитических испытаний образцов в деградации МО (10 мг/л, pH 6,8, 10 ммоль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). В холостом эксперименте степень деградации МО не превышает 5 и 20% при облучении видимым и УФ светом, соответственно. Анализ рис. 4а показывает, что в УФ

области спектра фотокалитическая активность образцов не зависит от наличия в них железосодержащих фаз. Степень деградации МО составляет в среднем 40% для всех исследуемых образцов. Отсюда следует, что основную роль в фотокалитической деградации МО при воздействии УФ света играет триоксид вольфрама. Напомним, что в составе образца Ti/W обнаружен  $\text{WO}_3$  в триклинной модификации, тогда как в образцах Ti/Fe:W присутствует  $\text{WO}_3$  в кубической модификации. По мнению авторов [29], низкая фотокалитическая активность кубической модификации триоксида вольфрама обусловлена его метастабильностью. Таким образом, изменение модификации  $\text{WO}_3$  в составе ПЭО-слоев оказывает большее влияние на их фотокалитическую активность, чем образование фазы вольфрамата железа.

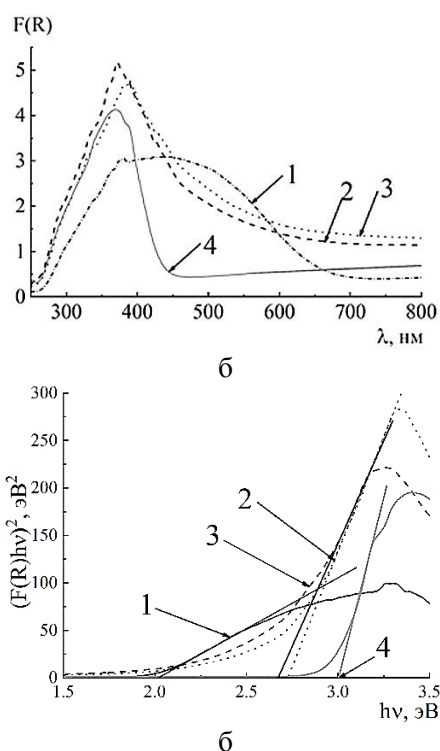


Рис. 3. Спектры диффузного отражения в координатах Кубелки-Мунка (а) и определение края фундаментального поглощения для прямых разрешенных электронных переходов (б) в образцах: 1 – Ti/Fe:W=1:1, 2 – Ti/Fe:W=1:2, 3 – Ti/Fe:W=1:3, 4 – Ti/W.

Fig. 3. Diffuse reflection spectra in Kubelka-Munk coordinates (a) and determination of the fundamental absorption edge for direct allowed electronic transitions (b) in samples: 1 – Ti/Fe:W=1:1, 2 – Ti/Fe:W=1:2, 3 – Ti/Fe:W=1:3, 4 – Ti/W

В видимой области спектра (510-680 нм) (рис. 4б) фотокалитическая активность железосодержащих образцов выше, чем Ti/W образца, что, очевидно, обусловлено их большей способностью поглощать видимый свет.

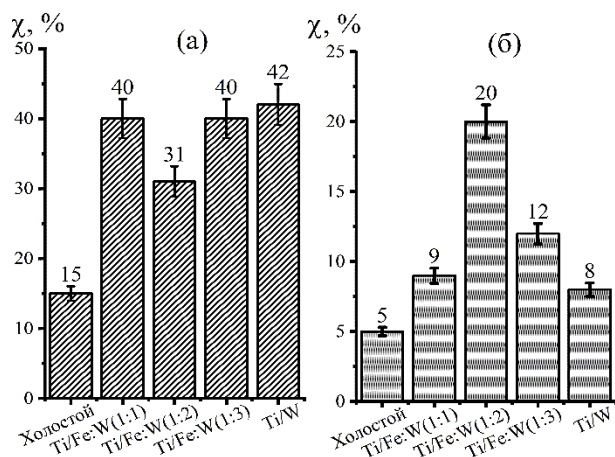


Рис. 4. Результаты фотокаталитических испытаний в условиях облучения УФ(а) и видимым светом (б) с добавлением 10 ммоль/л  $H_2O_2$

Fig. 4. Results of photocatalytic tests under irradiation with visible light and UV with the addition of 10 mmol/L  $H_2O_2$

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что покрытия, полученные методом ПЭО в тетраборатно-вольфраматном электролите, содержащем хелатные комплексы Fe(III) с ЭДТА, независимо от мольного отношения Fe:W (1:1; 1:2; 1:3), включают в состав кристаллические фазы  $WO_3$  в кубической и  $Fe_2(WO_4)_3$  моноклинной модификации.

Уменьшение мольного отношения Fe:W в электролите от 1:1 до 1:3 приводит к уменьшению концентрации железа и атомного отношения Fe:W в покрытиях, что коррелирует с падением доли

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Попова С.А., Ценер И.М., Гаркушева Н.М., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б. Очистка и обеззараживание воды УФ излучением светодиодной матрицы (365 нм) в железо-персульфатной системе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 134-143. DOI:10.6060/ivkkt.20226502.6457.
2. Zhang M., Dong H., Zhao L., Wang D., Meng D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Sci. Total Environ.* 2019. V. 670. P. 110-121. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180.
3. Zhang F., Wang X., Liu H., Liu C., Wan Y., Long Y., Cai Z. Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. *Appl. Sci.* 2019. V. 9. N 12. P. 2489. DOI: 10.3390/app9122489.
4. Zhang L., Jaroniec M. Toward Designing Semiconductor-Semiconductor Heterojunctions for Photocatalytic Applications. *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 430. P. 2-17. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.07.192.
5. Alharthi F.A., Alanazi H.S., Alsyahi A.A., Ahmad N. Hydrothermal synthesis, characterization and exploration of photocatalytic activities of polyoxometalate: Ni-Co $WO_4$  Nanoparticles. *Crystals*. 2021. V. 11. N 5. P. 456. DOI: 10.3390/cryst11050456.

$Fe_2(WO_4)_3$  и ростом доли  $WO_3$  по данным энергодисперсионного и рентгенофазового анализов.

Методом Гауца установлено, что ширина запрещенной зоны Ti/W образца составляет 3,0 эВ. При образовании в составе покрытий вольфрамата железа (III) ширина запрещенной зоны снижается и составляет 2,01-2,68 эВ при концентрации железа в покрытиях от 10 до 4 ат. %.

По сравнению с образцом Ti/W, все Fe-содержащие покрытия проявляют большую фотоактивность в деградации метилового оранжевого в видимой области спектра. При воздействии УФ света, все покрытия демонстрируют примерно равную фотоактивность.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (project No. FWFN(0205)-2022-0001).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### REFERENCES

1. Popova S.A., Tsenter I.M., Garkusheva N.M., Matafonova G.G., Batoev V.B. Water treatment and disinfection by UV radiation of the LED matrix (365 nm) in the ferrous-persulfate system. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 134 - 143. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6457.
2. Zhang M., Dong H., Zhao L., Wang D., Meng D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Sci. Total Environ.* 2019. V. 670. P. 110-121. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180.
3. Zhang F., Wang X., Liu H., Liu C., Wan Y., Long Y., Cai Z. Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. *Appl. Sci.* 2019. V. 9. N 12. P. 2489. DOI: 10.3390/app9122489.
4. Zhang L., Jaroniec M. Toward Designing Semiconductor-Semiconductor Heterojunctions for Photocatalytic Applications. *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 430. P. 2-17. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.07.192.
5. Alharthi F.A., Alanazi H.S., Alsyahi A.A., Ahmad N. Hydrothermal synthesis, characterization and exploration of photocatalytic activities of polyoxometalate: Ni-Co $WO_4$  Nanoparticles. *Crystals*. 2021. V. 11. N 5. P. 456. DOI: 10.3390/cryst11050456.

6. **Costa M.J. dos S., Lima A.E.B., Ribeiro E.P., Costa G. dos S., Longo E., da Luz G.E., Cavalcante L.S., Santos R. da S.** Transition metal tungstates  $AWO_4$  ( $A2+ = Fe, Co, Ni$ , and  $Cu$ ) thin films and their photoelectrochemical behavior as photoanode for photocatalytic applications. *J. Appl. Electrochem.* 2023. V. 53. P. 1349–1367. DOI: 10.1007/s10800-023-01851-w.
7. **Васильева М.С., Лукиянчук И.В., Сергеев А.А., Сергеева К.А., Черных И.В.** Плазменно-электролитический синтез и характеристика гетероструктур  $WO_3-FeO-Fe_2O_3$  и  $WO_3-FeO-Fe_2(WO_4)_3$ . *Физикохимия поверхн. и защ. материалов.* 2021. Т. 57. № 3. С. 304–311. DOI: 10.31857/S0044185621030244.
8. **Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A., Sergeeva K.A., Ustinov A.Y., 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. V. 424. P. 127640. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127640.
9. **Ke J., Adnan Younis M., Kong Y., Zhou H., Liu J., Lei L., Hou Y.** Nanostructured ternary metal tungstate-based photocatalysts for environmental purification and solar water splitting: A Review. *Nano-Micro Lett.* 2018. V. 10. P. 1–27. DOI: 10.1007/s40820-018-0222-4.
10. **Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C., Liu Y., Wan J., Gong X., Zhu Y.** Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 312. P. 184–191. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.033.
11. **Boudghene Stambouli H., Guenfoud F., Benomara A., Mokhtari M., Sönmez-Çelebi M.** Synthesis of  $FeWO_4$  Heterogeneous Composite by the Sol–Gel Process: Enhanced Photocatalytic Activity on Malachite Green. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2021. V. 133. P. 563–578. DOI: 10.1007/s11144-021-01994-x.
12. **Guo J., Zhou X., Lu Y., Zhang X., Kuang S., Hou W.** Monodisperse spindle-like  $FeWO_4$  nanoparticles: Controlled hydrothermal synthesis and enhanced optical properties. *J. Solid State Chem.* 2012. V. 196. P. 550–556. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.07.026.
13. **Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Rodríguez J.J.** Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton’s reagent. *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 9295–9302. DOI: 10.1021/ES050452H.
14. **Amrute A.P., De Bellis J., Felderhoff M., Schüth F.** Mechanochemical Synthesis of Catalytic Materials. *Chem. - A Eur. J.* 2021. V. 27. P. 6819–6847. DOI: 10.1002/chem.202004583.
15. **Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Medkov, M.A. Adigamova M.V., Sergienko V.I.** Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surf. Coat. Technol.* 2016. 307. P. 1219–1235. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
16. **Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G.** Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: principle, structure, and performance. *Prog. Mater. Sci.* 2021. 117. P. 100735. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100735.
17. **Rogov A.B.** Plasma Electrolytic Oxidation of A1050 Aluminium Alloy in Homogeneous Silicate-Alkaline Electrolytes with  $EDTA4-$  Complexes of  $Fe, Co, Ni, Cu, La$  and  $Ba$  under Alternating Polarization Conditions. *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 167. P. 136–144. DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.10.020.
6. **Costa M.J. dos S., Lima A.E.B., Ribeiro E.P., Costa G. dos S., Longo E., da Luz G.E., Cavalcante L.S., Santos R. da S.** Transition metal tungstates  $AWO_4$  ( $A2+ = Fe, Co, Ni$ , and  $Cu$ ) thin films and their photoelectrochemical behavior as photoanode for photocatalytic applications. *J. Appl. Electrochem.* 2023. V. 53. P. 1349–1367. DOI: 10.1007/s10800-023-01851-w.
7. **Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A., Sergeeva K.A., Chernykh I.V.** Plasma electrolytic synthesis and characteristics of  $WO_3-FeO-Fe_2O_3$  and  $WO_3-FeO-Fe_2(WO_4)_3$  heterostructures. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2021. V. 57. P. 543–549. DOI: 10.1134/S2070205121030242.
8. **Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A., Sergeeva K.A., Ustinov A.Y., 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. V. 424. P. 127640. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127640.
9. **Ke J., Adnan Younis M., Kong Y., Zhou H., Liu J., Lei L., Hou Y.** Nanostructured ternary metal tungstate-based photocatalysts for environmental purification and solar water splitting: A Review. *Nano-Micro Lett.* 2018. V. 10. P. 1–27. DOI: 10.1007/s40820-018-0222-4.
10. **Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C., Liu Y., Wan J., Gong X., Zhu Y.** Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 312. P. 184–191. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.033.
11. **Boudghene Stambouli H., Guenfoud F., Benomara A., Mokhtari M., Sönmez-Çelebi M.** Synthesis of  $FeWO_4$  Heterogeneous Composite by the Sol–Gel Process: Enhanced Photocatalytic Activity on Malachite Green. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2021. V. 133. P. 563–578. DOI: 10.1007/s11144-021-01994-x.
12. **Guo J., Zhou X., Lu Y., Zhang X., Kuang S., Hou W.** Monodisperse spindle-like  $FeWO_4$  nanoparticles: Controlled hydrothermal synthesis and enhanced optical properties. *J. Solid State Chem.* 2012. V. 196. P. 550–556. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.07.026.
13. **Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Rodríguez J.J.** Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton’s reagent. *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 9295–9302. DOI: 10.1021/ES050452H.
14. **Amrute A.P., De Bellis J., Felderhoff M., Schüth F.** Mechanochemical Synthesis of Catalytic Materials. *Chem. - A Eur. J.* 2021. V. 27. P. 6819–6847. DOI: 10.1002/chem.202004583.
15. **Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Medkov, M.A. Adigamova M.V., Sergienko V.I.** Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surf. Coat. Technol.* 2016. 307. P. 1219–1235. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
16. **Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G.** Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: principle, structure, and performance. *Prog. Mater. Sci.* 2021. 117. P. 100735. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100735.
17. **Rogov A.B.** Plasma Electrolytic Oxidation of A1050 Aluminium Alloy in Homogeneous Silicate-Alkaline Electrolytes with  $EDTA4-$  Complexes of  $Fe, Co, Ni, Cu, La$  and  $Ba$  under Alternating Polarization Conditions. *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 167. P. 136–144. DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.10.020.



18. Zhou S., Huang J., Zhang T., Ouyang H., Li A., Zhang Z. Effect of Variation Mn/W Molar Ratios on Phase Composition, Morphology and Optical Properties of MnWO<sub>4</sub>. *Ceram. Int.* 2013. V. 39. P. 5159–5163. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.12.012.
19. Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Kondrikov N.B., Tyrina L.M. Plasma-electrolytic formation, composition and catalytic activity of manganese oxide containing structures on titanium. *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. N 5. P. 1211–1220. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.12.054.
20. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с.
21. Gumerova N.I., Rompel A. Polyoxometalates in solution: speciation under spotlight. *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. N 21. P. 7568–7601. DOI: 10.1039/d0cs00392a.
22. Casanova L., Ceriani F., Pedferri M., Ormellesse M. Addition of organic acids during PEO of titanium in alkaline solution. *Coatings.* 2022. V. 12. N 2. P. 143. DOI: 10.3390/coatings12020143.
23. Руднев В.С. Рост анодных оксидных слоев в условиях действия электрических разрядов. *Защита металлов.* 2007. Т. 43. № 3. С. 296–302.
24. Xia C., Jia Y., Tao M., Zhang Q. Tuning the band gap of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sulfur doping. *Phys. Lett. A* 2013. 377. P. 1943–1947. DOI: 10.1016/j.physleta.2013.05.026.
25. Iqbal R.M., Pramoda Wardani D.A., Hakim L., Damsyik A., Safitri R., Fansuri H. The structural and optical band gap energy evaluation of TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 833. P. 012072. DOI: 10.1088/1757-899X/833/1/012072.
26. Bayati M.R., Moshfegh A.Z., Golestani-Fard F., Molaei R. (WO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: Characterization and formation mechanism. *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 124. P. 203–207. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.06.020.
27. 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<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10.7H<sub>2</sub>O porous microplates with remarkable photocatalytic activities. *Cryst. Eng. Comm.* 2015. V. 17. P. 4809–4817. DOI: 10.1039/c5ce00712g.
28. Опра Д.П., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А., Зиятдинов А.М., Гнеденков С.В. Синтез, электронная структура и магнитные свойства нанокристаллического кислород-дефицитного TiO<sub>2</sub>- $\delta$ (B). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 73 – 83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6666.
29. Szilágyi I.M., Főrizs B., Rosseler O., Szegedi Á., Németh P., Király P., Tárkányi G., Vajna B., Varga-Josepovits K., László K. WO<sub>3</sub> photocatalysts: influence of structure and composition. *J. Catal.* 2012. V. 294. P. 119–127. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.07.013.
18. Zhou S., Huang J., Zhang T., Ouyang H., Li A., Zhang Z. Effect of Variation Mn/W Molar Ratios on Phase Composition, Morphology and Optical Properties of MnWO<sub>4</sub>. *Ceram. Int.* 2013. V. 39. P. 5159–5163. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.12.012.
19. Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Kondrikov N.B., Tyrina L.M. Plasma-electrolytic formation, composition and catalytic activity of manganese oxide containing structures on titanium. *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. N 5. P. 1211–1220. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.12.054.
20. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. Complexons and Complexonates of Metals. M.: Khimiya. 1988. 544 p. (in Russian).
21. Gumerova N.I., Rompel A. Polyoxometalates in solution: speciation under spotlight. *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. N 21. P. 7568–7601. DOI: 10.1039/d0cs00392a.
22. Casanova L., Ceriani F., Pedferri M., Ormellesse M. Addition of organic acids during PEO of titanium in alkaline solution. *Coatings.* 2022. V. 12. N 2. P. 143. DOI: 10.3390/coatings12020143.
23. Rudnev V.S. Growth of anodic oxide layers under electric discharge conditions. *Prot. Met.* 2007. V. 43. N 3. P. 275–280. DOI: 10.1134/S0033173207030125.
24. Xia C., Jia Y., Tao M., Zhang Q. Tuning the band gap of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sulfur doping. *Phys. Lett. A* 2013. 377. P. 1943–1947. DOI: 10.1016/j.physleta.2013.05.026.
25. Iqbal R.M., Pramoda Wardani D.A., Hakim L., Damsyik A., Safitri R., Fansuri H. The structural and optical band gap energy evaluation of TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 833. P. 012072. DOI: 10.1088/1757-899X/833/1/012072.
26. Bayati M.R., Moshfegh A.Z., Golestani-Fard F., Molaei R. (WO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: Characterization and formation mechanism. *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 124. P. 203–207. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.06.020.
27. 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<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10.7H<sub>2</sub>O porous microplates with remarkable photocatalytic activities. *Cryst. Eng. Comm.* 2015. V. 17. P. 4809–4817. DOI: 10.1039/c5ce00712g.
28. Opra D.P., Sokolov A.A., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A., Ziatdinov A.M., Gnedenkov S.V. Synthesis, electronic structure, and magnetic properties of nanocrystalline oxygen-deficient TiO<sub>2</sub>- $\delta$ (B). *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2023. V. 66. N 1. P. 73 – 83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6666.
29. Szilágyi I.M., Főrizs B., Rosseler O., Szegedi Á., Németh P., Király P., Tárkányi G., Vajna B., Varga-Josepovits K., László K. WO<sub>3</sub> photocatalysts: influence of structure and composition. *J. Catal.* 2012. V. 294. P. 119–127. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.07.013.

Поступила в редакцию 19.02.2024

Принята к опубликованию 11.11.2024

Received 19.02.2024

Accepted 11.11.2024