# 

# 

# **РЕФЕРАТ**

Отчет 22 стр., 7 рис., 23 ист., 1 табл. и 1 прил.

ФОТОКАТАЛИЗ, ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА, СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА, ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ, НАНОМАТЕРИАЛЫ.

Объект исследования – фотокатализаторы и фотоэлектроды на основе гетерогенных наноструктур.

Целью проекта является развитие методов синтеза и архитектура различных гетерогенных наноструктур пригодных для фотокаталитического разложения органических соединений и создания фотоэлектродов с высокими фотоэлектрохимическими характеристиками.

Новизна исследований – обнаружено значительное увеличение фототока в системе WO3@Co3O4 по сравнению с пленками WO3.

В ходе выполнения НИР получены следующие научные результаты:

1. Определены технологические этапы изготовления фотоэлектродов WO3-Co3O4 для фотоэлектрохимического окисления воды. Получены тонкие пленки оксида вольфрама электрохимическим осаждением с моноклинной структурой. Оптимизированы параметры осаждения наночастиц оксида кобальта на поверхности пленок оксида вольфрама золь-гель методом. Получена гетероструктура состоящая из тонких пленок WO3 с наночастицами Co3O4 на поверхности.
2. Обнаружено значительное изменение фототока в системе WO3@Co3O4 по сравнению с пленками WO3. Значение фототока для наших наноструктур WO3@Co3O4 превышает в 20 раз фототок чистого WO3. Это достигается за счет разделения фотогенерированных носителей заряда и образования гетероструктурированного фотокатализатора.

Область применения – фотоэлектроды для фотоэлектрохимического разложения воды.

Основные методы исследований: электронная микроскопия, оптическая спектроскопия, рамановское рассеяние, рентгеновская дифракция, электрохимические измерения.

**РЕФЕРАТ**

Есеп 22 бет, 7 сурет, 23 әдебиет, 1 кесте және 1 қосымша.

ФОТОКАТАЛИЗ, БАЛАМАЛЫ ЭНЕРГЕТИКА, КҮНДІК ЭНЕРГЕТИКА, МЕТАЛ ОКСИДТЕРІ, НАНОМАТЕРИАЛДАР.

Зерттеу нысаны – гетерогенді наноқұрылымдар негізіндегі фотокатализаторлар мен фотоэлектродтар.

Жұмыс мақсаты - фотоэлектрохимиялық сипаттамалары жоғары фотоэлектродтар мен органикалық қосылыстарды бөлуге арналған фотокатализаторларды алу үшін гетерогенді наноқұрылымдарды синтездеу және архитектурасы.

Зерттеудің жаңалығы – суды фотоэлектрохимиялық бөлуге арналған WO3@Co3O4 наноқұрылым жүйесі үшін (WO3 - мен салыстырғанда) фототоқтың өсуі байқалды.

Ғылыми зерттеу жұмысын жасау барысында келесі нәтижелер алынды:

1. Суды фотоэлектрохимиялық бөлу үшін WO3-Co3O4 фотоэлектродтарын жасаудың технологиялық этаптары дамытылды. Моноклинді құрылымды вольфрам оксиді қабықшалары электрохимилық отырғызу әдісімен алынды. Вольфрам оксиді қабықшаларының бетіне кобальт оксиді наноұнтақтарын золь гель әдісімен отырғызу әдісі оңтайланды. Беті Co3O4 наноұнтақтарымен модификацияланған WO3 қабықшалаларынан тұратын гетероқұрылым алынды.
2. WO3 қабықшаларымен салыстырғанда WO3@Co3O4 құрылымы үшін елеулі артқан фототоқ мәні алынды. Бұл нәтиже гетерононоқұрылымдалған фотокатализатордың түзілуімен және фотогенергацияланған заряд тасымалдаушылардың бөлінуі себебінен алынып отыр.

Қолдану аймағы – суды фотоэлектрохимиялық бөлу үшін арналған фотоэлектродтар.

Зерттеудің негізгі әдістемелері: электрондық микроскопия, оптикалық спектроскопия, рамандық шашырау, рентгендік дифракция, электрохимиялық өлшеулер.

# **СОДЕРЖАНИЕ**

|  |  |
| --- | --- |
| ВВЕДЕНИЕ  Основная часть отчета о НИР……………………………………………...……………... | 7 |
| 1. Получение WO3@CO3O4 фотоанодов………………………………............................ | 9 |
| 1.1 Электрохимическое осаждение пленок WO3……………………………………….. | 9 |
| 2 Характеристика гетероструктур WO3@CO3O4................................................................ | 11 |
| * 1. Морфология поверхности полученных фотоанодов WO3@CO3O4.......................... | 11 |
| 2.2 Структура полученных фотоанодов WO3@CO3O4.................................................... | 12 |
| 3 Фотоэлектрохимические измерения…………………………………………………… | 14 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ……………………………………………………………………………. | 17 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ…………………………….……….. | 18 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А Календарный план……………………..……………………………. | 20 |

**ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

В данной работе использованы следующие сокращения и обозначения:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Co3O4 | – | Оксид кобальта |
| WO3 | – | Оксид вольфрама |
| TiO2 | – | Диоксид титана |
| Fe2O3 | – | Оксид железа |
| СЭМ | – | Сканирующая электронная микроскопия |
| ПЭМ | – | Просвечивающая электронная микроскопия |

# **ВВЕДЕНИЕ**

В последнее время растет интерес к гетероструктурам с улучшенными свойствами, которые превосходят одиночные структуры за счет возможности эффективного преобразования солнечной энергии в полезные ресурсы. Использование солнечного излучения для получения экологический безопасного топлива является актуальной задачей фотокатализа. Существуют различные полупроводниковые фотокатализаторы, демонстрирующие значительную поглощающую способность солнечного спектра, однако быстрая рекомбинация и короткое время жизни фотогенерированных носителей зарядов, а также низкая стабильность делают их малоэффективными. Например, много работ посвящены наноструктурам из оксида вольфрама в качестве фотоактивного материала для разложения органики и воды поскольку он обладает исключительными свойствами, такими как фотостабильность, высокая подвижность электронов (~ 12 см2 В-1 с-1) и длина свободного пробега дырок (~ 150 нм). Хотя WO3 показывает способность к выделению кислорода в фотоэлектрохимических устройствах дальнейшее повышение его эффективности ограничено высокой скоростью рекомбинации фотогенерированных носителей зарядов и медленным переносом заряда на границе раздела электролит-твердое тело. Для дальнейшего повышения эффективности WO3 фотокатализаторов разрабатываются нанокомпозиты на основе WO3 и легирования поверхности может стать отличной стратегией для улучшения характеристик фотоэлектрохимических устройств за счет пространственного разделения зарядов. В настоящей работе представлены результаты исследовании WO3@Co3O4 гетероструктуры для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии. Были получены тонкие пленки оксида вольфрамас наночастицами Co3O4 на поверхности, которые улучшает светопоглощение и перенос зарядов в пленках оксида вольфрама. Для фотоэлектрохимического окисления воды наноструктуры WO3@Co3O4 генерируют фототок в 20 раз выше, чем у чистого WO3.

Эффективность создания гетероструктур путем соединения узкозонных и широкозонных полупроводников [1-4], оксидов металлов с металлами [5-8], и оксидов металлов с неорганическими соединениями [9] показали свою эффективность в различных применениях. Большинство оксидов металлов поглощают свет в УФ-области солнечного спектра, также использование одиночных фотокатализаторов не позволяют решать такие проблемы как высокая рекомбинация зарядов и низкая химическая стабильность в воде при сильном солнечном облучении. Разработка активных фотокатализаторов видимого света является перспективной стратегией повышения производства фотокаталитического водорода за счет расширения области поглощения солнечного спектра. Образование гетеропереходов является эффективным путем улучшения разделения зарядов, что является критическим шагом в разложении воды. Благодаря своей высокой кристалличности, большой удельной поверхности, правильной запрещенной зоне, приличной стабильности и низкой стоимости некоторые полупроводниковые материалы n-типа, такие как TiO2, α-Fe2O3 и WO3, показали хорошие фотокаталитические характеристики в фотоэлектрохимических устройствах. WO3 является перспективным потенциальным кандидатом для использования в качестве фотоанода при фотоэлектролизе воды благодаря своей подходящей ширине запрещенной зоне (2,6 эВ), хорошей химической стабильности в электролитах и высокому удельному сопротивлению фотокоррозии (150 нм). У WO3 низкая эффективность, поскольку он обладает высокой рекомбинацией заряда и не обладает надлежащим энергетическим положением зоны проводимости для генерации водорода. Он считается лучшим фотокатализатором для выделения кислорода. Формирование гетеропереходов с WO3 позволяет пространственно разделить носители зарядов и расширить спектр поглощения света, тем самым улучшив его фотокаталитические характеристики. Было исследовано несколько гетеропереходов на основе WO3, включая WO3-BiVO4 [10-12], WO3-TiO2[13], WO3-Fe2O3 [14-15], WO3-CoOx [16] и WO3-FeOOH[14], чтобы улучшить проблему разделения зарядов, с которой сталкиваются фотокатализаторы WO3. Однако некоторые результаты, основанные на электродах WO3, показали плохие кинетические реакции окисления и низкую фотоактивность из-за образование некоторых пероксидных соединений при освещении. Среди них WO3-CoOx демонстрировали самое высокое усиление фототока, которое составляло 0,65 мА/см2 при потенциале окисления воды. В другом фотокатализаторе, загруженном системой CoOx, TiO2-TaON-CoOx является лидером по усилению фототока со значением 0,87 мА/см2.

Нашей целью в этом исследовании заключается разработка гетероструктурной фотокаталитической системы WO3@Co3O4, поскольку Co3O4 и WO3 являются полупроводниками p-типа и n-типа. Поверхностная каталитическая активность и эффекты Co3O4 в качестве со-катализатора хорошо известны. Образование наногетероструктуры WO3 и Co3O4 не только усиливает разделение зарядов, но и расширяет спектр поглощения солнечного света. Поэтому мы впервые синтезировали фотоаноды WO3 с морфологией нанослои с наночастицами Co3O4 p-типа поверх поликристаллического оксида вольфрама n-типа. Этот ход улучшил разделение зарядов и обеспечил самое высокое усиление фототока при потенциале окисления воды.

## Основная часть отчета

## 1 Получение WO3@CO3O4 фотоанодов

В работе были отработаны режимы синтеза и получения гетероструктурного фотокатализатора WO3@Co3O4 чтобы повысить электрохимические характеристики и расширить спектр поглощения света WO3. Наночастицы Co3O4 были покрыты поверх пленок WO3 для получения гетероструктуры с использованием комбинации золь-гель-и электрохимического методов.

Были использованы исходные реагенты как гексагидрат нитрата кобальта (II) (реагент ACS, Sigma–Aldrich), дигидрат вольфрамата натрия Na2WO4 (реагент ACS, Sigma–Aldrich), перекись водорода (37%) и безводный этанол (200 proof, Pharmco Aaper). Во всех экспериментах использовалась очищенная вода с удельным сопротивлением 18 МΩ·см из системы ELGA Purelab.

## 1.2 Электрохимическое осаждение пленок WO3

Раствор электролита для реакции осаждения пленок WO3 изготавливали растворением дегидрата вольфрамата натрия (Na2WO4 (70 мМ)) в воде. Пероксид водорода (37%) был добавлен для получения стабильного и прозрачного раствора (3 мл). pН раствора доводили до 1,2 с использованием 0,5 м H2SO4. Катодное электроосаждение пленок WO3 проводили с использованием трехэлектродной системы с Pt-противоэлектродом и Ag/AgCl-электродом сравнения. Подложки FTO (удельное сопротивление 10Ω /см), использованные для этого эксперимента, были очищены ацетоном и этанолом. Пленки осаждались при -0,5В при комнатной температуре. Время осаждения составляло 200 сек, 400 сек и 600 сек. Полученные пленки сушились при 90 0С, а затем отжигались при 500 0С на воздухе в течение 1 часа. Золь–гель метод был дополнительно применен для получения слоя оксида кобальта на поверхности поликристаллического оксида вольфрама. Во-первых, стекло FTO с пленками WO3 было закреплено на вращающемся диске. Затем водный раствор нитрата кобальта, состоящий из (5 мМ) и 10 мл этанола капали на поверхность пленок WO3 со скоростью 1000 оборотов в минуту (об/мин) так чтобы раствор полностью покрыл поверхность. Процедуру повторяли трижды, после чего пленки сушили и отжигали при температуре 400 °С в течение 1 часа на воздухе. Скорость термообработки составляла 5 0С в минуту. Внешний вид полученных пленок после осаждения и термообработки представлены на рисунке 1.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а | б |

Рисунок 1 – (а) – Пленка оксида вольфрама после осаждения и (б) – после термообработки при 500 °C на воздухе. Внешний вид полученных пленок оксида вольфрама

## 2 Характеристика гетероструктур WO3@CO3O4

## 2.1 Морфология поверхности полученных фотоанодов WO3@CO3O4

Морфологию поверхности изучали с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (Hitachi S-4300 E/N FE-SEM). Из рисунка 2а видно, что наностровки гидроксида вольфрама формируется в течение 200 сек, затем они увеличиваются и покрывают полностью подложку при 400 сек (рис.2б). На рисунке 2с представлены поверхность пленок осажденные при 600 сек.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| (a) | (б) | (в) |

Рисунок 2 – (а) – Пленки оксида вольфрама осажденные при 200 сек, (б) – 400 сек и (в) – 600 сек. СЭМ изображение пленок оксида вольфрама после термообработки при 500 0С полученные электрохимическим осаждением

Для того чтобы определить толщину пленок были получены изображения поперечного сечения. Из рисунка 3 видно, что толщина полученных пленок оксида вольфрама достигает до 300 нм.

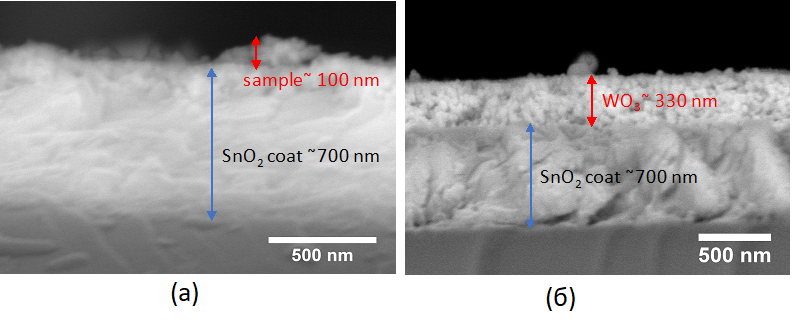


Рисунок 3 – (а) – Поперечное сечение полученных пленококсида вольфрама при 400 сек и (б) – при 600 сек

После нанесения раствора нитрата кобальта на пленки оксида вольфрама с последующей термообработкой образуются наночастицы Co3O4 (рис. 4а). Анализ энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии позволил подтвердить наличие кобальта (рис. 4б).

|  |  |
| --- | --- |
| N1-11 (1) | Map sum Spectrum |

Рисунок 4 – (а) – Изображение поверхностии (б) – энергодисперсионный анализ полученных пленок WO3@CO3O4

## 2.2 Структура полученных фотоанодов WO3@CO3O4

Кристаллическая структура определялась рентгеновским дифрактометром (MiniFlex Rigaku) с излучением CuKα (40 кВ, 44 мА) с использованием программного обеспечения Jade V9.1. XRD данные представлены на рисунке 5a, показывает образование фазы оксида вольфрама, а также видны характерные пики FTO-стекла помеченные звездочкой (\*), которая соответствует тетрагональному оксиду олова. Пики XRD пленок, осажденных через 600 секунд, хорошо согласуются с оксидом вольфрама с моноклинной кристаллической структурой. После нанесения наночастиц оксида кобальта значительных изменений в рентгеноструктурном анализе не обнаружено. Это объясняется низкой концентрацией наночастиц кобальта на поверхности оксида вольфрама.

Структура полученных WO3@CO3O4 определялось также с помощью Раман спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния света были получены с помощью спектрометра Ntegra Spectra (NT-MDT) при возбуждении 473 нм. Основные колебательные моды для WO3 происходят от валентных колебаний с изменением длин связей (ν) и деформационных колебаний с изменением углов между связями - планарной (δ) и внеплоской (γ). Известно, что указанным выше режимам оксида вольфрама соответствуют значения частот 807, 716 и 271 см-1. Они соответствуют растяжению связей O-W-O, W-O и изгибу O-W-O36. На рис. 5б представлены спектры комбинационного рассеяния света WO3 и WO3@CO3O4. В дополнение к трем основным пикам, которые соответствуют оксиду вольфраму WO3, для WO3@CO3O4обнаружены дополнительные пики при 680, 608, 515, 475 и 188 см-1 (\*), которые хорошо соответствуют теоретическим модам решетки для Co3O437. Таким образом, спектры комбинационного рассеяния света, наряду со спектрами XRD, подтверждают образование гетероструктуры WO3@CO3O4.

|  |
| --- |
|  |
| (a) (б) |

Рисунок 5 – (а) – XRD данные и (б) – спектры комбинационного рассеяния пленок WO3@CO3O4

## 3 Фотоэлектрохимические измерения

Измерения фототока проводились с помощью ксенонового солнечного имитатора и потенциостатом (CH instrument). Все фотоэлектрохимические эксперименты и опыты осаждения проводились при комнатной температуре с использованием стандартной трехэлектродной системы с Pt-противоэлектродом и Ag/AgCl-электродом сравнения. Площадь рабочего электрода составляла 1 см2. Для всех измерений фототока подавалось напряжение 0,7 В. Перед измерением водный раствор электролита H2SO4 (0,5 М) продували газообразным аргоном для удаления растворенного кислорода. Подсветка проводилась с обратной стороны рабочего электрода.

Во-первых, толщина электродов из WO3 была оптимизирована с точки зрения фототока. Толщина WO3 варьировалась в зависимости от времени электрохимического осаждения. На рис. 6а показана хроноамперометрия электродов из WO3 с различным временем осаждения при 0,7 В при солнечном облучении. При отключении света фототок равен нулю, при включении солнечного излучения создается значительный фототок. Наибольшая плотность фототока была обнаружена для электрода из WO3, полученного при времени осаждения 600 секунд. Однако дальнейшее увеличение времени осаждения не приводит к увеличению фототока. Поэтому для получения гетероструктуры были использованы пленки, выращенные длительностью 600 сек. Из рисунка 4б видно, что фототок для гетероструктуры из WO3@Co3O4 был в четыре раза выше, чем у чистого WO3.

|  |  |
| --- | --- |
| 100s_It | 100s_It_Co3O4 |
| (a) | (б) |

Рисунок 6 – (а) – Хроноамперометрия электродов из WO3 выращенные при 200, 400 и 600 сек, (б) – хроноамперометрия для WO3@Co3O4 электродов по сравнению с WO3 (измерение проводились в 0,5 М H2SO4 электролите при освещении 100 мВт/см2 и при 0,7 В относительно Ag/AgCl)

Хроноамперометрии для электродов WO3 и WO3@Co3O4, полученные в течение 2000 секунд освещения, показаны на рисунке 7а. Плотность тока сначала снижается до ~ 20% и остается стабильной. Однако электрод WO3@Co3O4 показывает тенденцию к увеличению плотности тока по сравнению с начальным значением, что означает, что генерируются новые носители заряда, а Co3O4 улучшает стабильность электрода WO3.

Чтобы изучить способность к фотоэлектрохимическому окислению воды, были получены зависимости потенциала и тока для сравнения наших двух различных электродов. Фотоаноды WO3@Co3O4 показали значительное улучшение фотоотклика и были в ~ 20 раз выше, чем у WO3 (рис. 7б). Включение наночастиц Co3O4 заметно усилило фототок оксида вольфрама во всем диапазоне потенциалов. При потенциале окисления воды, или 1,23 В относительно RHE, усиление фототока достигает 1,2 мА/см2, что в два раза выше, чем литературные показатели (0,65 мА·см2) для гетероструктур из WO3/CoOx [16]. Фотокатализатор WO3@Co3O4, полученный в настоящей работе, обеспечивает высокое увеличение фототока среди некоторых гетероструктурированных фотокатализаторов на основе WO3, как показано в таблице 1.

|  |  |
| --- | --- |
| stability_6000sec | 5b |
| (a) | (б) |

Рисунок 7 – (a) – Хроноамперометрия WO3@Co3O4 в сравнении с исходным WO3 при 0,7 В в 0,5 М H2SO4 электролите в течение 2000 сек при освещении (100 мВт/см2) и (б) – J-V кривые для сравнения фотоанодов WO3 и WO3@Co3O4 с и без освещения (скорость сканирования 10 мВ/с)

Таблица 1 -Значение фототока для гетероструктур на основе оксида вольфрама

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | WO3/CoOx  [16] | BiVO4/CoOx [17] | WO3/C3N4, CoOx [18] | WO3/IrO2 [19] | WO3/  FeOOH [20] | WO3/Au [21] | TiO2-TaON/  CoOx [22] | WO3@Co3O4  (данная раб.) [23] |
| Фототок при 1.23 В vs RHE (mA/cм2) | 0.65 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 0.7 | 0.7 | 0.87 | 1.2 |

# **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, мы успешно изготовили фотокатализатор WO3@Co3O4 и изучили его фотокаталитическую активность по сравнению с чистым WO3. Эти результаты демонстрируют, что для наших наноструктур WO3@Co3O4 достигается фототок в 20 раз превышающий фототок чистого WO3. Это достигается за счет эффективного разделения фотогенерированных носителей заряда за счет образования гетероструктурированного фотокатализатора. Это открытие указывает на гетероструктурированный фотокатализатор, который является положительным направлением в разработке новых эффективных фотокатализаторов и дает новую научную мысль для решения критической проблемы разделения зарядов при расщеплении воды.

# **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Lin B., Lin Z., Chen S., Yu M., Li W., Gao Q., Dong M., Shao Q., Wu S., Ding T. Surface Intercalated Spherical MoS 2x Se 2 (1− X) Nanocatalysts for Highly Efficient and Durable Hydrogen Evolution Reactions // Dalton Trans- 2019.-Vol.48.-P.8279-8287

2. Lin Z., Lin B., Wang Z., Chen S., Wang C., Dong M., Gao Q., Shao Q., Ding T., Liu H. Facile Preparation of 1T/2H‐Mo (S1‐XSex)2 Nanoparticles for Boosting Hydrogen Evolution Reaction // Chem.Cat.Chem – 2019.- Vol.11. - P. 2217-2222.

3. Moniruddin M., Kudaibergenov S., Nuraje N. Hierarchical Nanoheterostructures for Water Splitting // Green.Photo.Nanomater – 2015.- P. 142-167.

4. Yang P., Yang L., Gao Q., Luo Q., Zhao X., Mai X., Fu Q., Dong M., Wang J., Hao Y. Anchoring Carbon Nanotubes and Post-Hydroxylation Treatment Enhanced Ni Nanofiber Catalysts Towards Efficient Hydrous Hydrazine Decomposition for Effective Hydrogen Generation // Chem.Comm- 2019.- Vol.55.-P. 9011-9014.

5. Afroz K., Moniruddin M., Bakranov N., Kudaibergenov S., Nuraje N. A Heterojunction Strategy to Improve the Visible Light Sensitive Water Splitting Performance of Photocatalytic Materials // J. Mater.Chem- 2018.- Vol. 6.-P. 21696-21718.

6. Chen Z., Dinh H. N., Miller E. Photoelectrochemical Water Splitting // Springer- 2013. – P.126. URL: <https://www.springer.com/gp/book/9781461482970>

7. Wang G., Wang H., Ling Y., Tang Y., Yang X., Fitzmorris R.C., Wang C., Zhang J. Z. Li Y. Hydrogen-Treated Tio2 Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting // Nano.lett- 2011.- Vol. 11.-P. 3026-3033.

8. Zhang Z., Zhang L., Hedhili M.N., Zhang H., Wang P. Plasmonic Gold Nanocrystals Coupled with Photonic Crystal Seamlessly on TiO2 Nanotube Photoelectrodes for Efficient Visible Light Photoelectrochemical Water Splitting // Nano.lett- 2012.- Vol.13- P. 14-20.

9. Zhang Z., Hossain M. F., Takahashi T. Photoelectrochemical Water Splitting on Highly Smooth and Ordered TiO2 Nanotube Arrays for Hydrogen Generation // Inter.J.Hydro.Ener – 2010.- Vol.35.-P. 8528-8535.

10. Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K., Uemura J., Kazoe Y., Kosar S., Makita K., Sugaya T., Matsui T., Fujita D. Photocatalytic Generation of Hydrogen by Core-Shell WO3/BiVO4 Nanorods with Ultimate Water Splitting Efficiency // Sci.rep- 2015.- Vol. 5.-P. 11141.

11. Rao P. M., Cai L., Liu C., Cho I. S., Lee C. H.,Weisse J. M.,Yang P., Zheng X. Simultaneously Efficient Light Absorption and Charge Separation in WO3/BiVO4 Core/Shell Nanowire Photoanode for Photoelectrochemical Water Oxidation // Nano.lett- 2014.- Vol. 14-P. 1099-1105.

12. Cai L., Zhao J., Li H., Park J., Cho I. S., Han H. S., Zheng X. One-Step Hydrothermal Deposition of Ni: Feooh onto Photoanodes for Enhanced Water Oxidation // ACS Ener.Lett- 2016.- Vol. 1.-P. 624-632.

13. Yang M., He H., Zhang H., Zhong X., Dong F., Ke G., Chen Y., Du J., Zhou Y. Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation on Wo3 Nanoflake Films by Coupling with Amorphous TiO2 // Electrochica Acta- 2018.- Vol.283.-P.871-881

14. Ng K. H., Minggu L.J., Mark-Lee W.F., Arifin K., Jumali M.H.H., Kassim M.B. A New Method for the Fabrication of a Bilayer WO3/Fe2O3 Photoelectrode for Enhanced Photoelectrochemical Performance // Mater.Resea.Bull.- 2018.- Vol.98.-P. 47-52.

15. Choi J., Song T., Kwon J., Lee S., Han H., Roy N., Terashima C., Fujishima A., Paik U., Pitchaimuthu S. WO3 Nanofibrous Backbone Scaffolds for Enhanced Optical Absorbance and Charge Transport in Metal Oxide (Fe2O3 BiVO4) Semiconductor Photoanodes Towards Solar Fuel Generation // Appl.Surf.Sci – 2018.- Vol. 447.-P. 331-337.

16. Huang J., Zhang Y., Ding Y. Rationally Designed/Constructed CoOx/WO3 Anode for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation // ACS Catal.- 2017.- Vol.7.-P. 1841-1845.

17. Zhong M. et al. Surface Modification of CoOx Loaded BiVO4 Photoanodes with Ultrathin P-Type NiO Layers for Improved Solar Water Oxidation // J.Amer.Chem.Soc- 2015.- Vol. 137.-P. 5053-5060.

18. Hou Y., Zuo F., Dagg A. P., Liu J., Feng P. Branched WO3 Nanosheet Array with Layered C3N4 Heterojunctions and Coox Nanoparticles as a Flexible Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation // Adv Mater- 2014.- Vol.26.-P.5043-5049.

19. Spurgeon J. M., Velazquez J. M., McDowell M.T. Improving O2 Production of WO3 Photoanodes with Iro2 in Acidic Aqueous Electrolyte // Phys.Chem.Chem.Phys- 2014.- Vol.16.-P.3623-3631.

20. Huang J., Ding Y., Luo X., Feng Y. Solvation Effect Promoted Formation of P–N Junction between WO3 and Feooh: A High Performance Photoanode for Water Oxidation // J.Catal-2016.- Vol. 333.-P. 200-206.

21. Hu D., Diao P., Xu D., Wu Q. Gold/ WO3 Nanocomposite Photoanodes for Plasmonic Solar Water Splitting // Nano Research – 2016.- Vol.9.-P. 1735-1751.

22. Gujral S. S., Simonov A. N., Higashi M., Fang X.-Y., Abe R., Spiccia L. Highly Dispersed Cobalt Oxide on Taon as Efficient Photoanodes for Long-Term Solar Water Splitting // ACS Catal- 2016.- Vol. 6.-P. 3404-3417.

23. Markhabayeva A.A., Moniruddin Md, Robin Dupre, Abdullin Kh. A., Nurxat Nuraje. Designing of WO3@Co3O4 Heterostructure to Enhance Photoelectrochemical Performances // J. Phys. Chem. A. –2020. – Vol.124. – 3.– P.486–491. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b09173>.

**ПРИЛОЖЕНИЕ** **А**

**Календарный план**

