

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФОТОАНОДОВ WO₃

© 2024 г. В. В. Емец^{a,*}, В. А. Гринберг^a, А. А. Аверин^a, А. А. Ширяев^a

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: victoremets@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2024 г.

После доработки 20.02.2024 г.

Принята к публикации 27.02.2024 г.

Тонкие пленки из оксида вольфрама были получены путем катодного электроосаждения из электролита на основе вольфрамата натрия при потенциале -0.45 В отн. Ag/AgCl электрода сравнения. Пленка фотоанода WO₃ состоит из моноклинной модификации (ϵ -WO₃) с размером кристаллитов 10–12 нм. Изучена электрокаталитическая активность WO₃ фотоанода в реакциях фотоэлектрохимического окисления одно- двух- и трехатомных спиртов. Показано, что фотоэлектрокаталитическая активность фотоанодов из WO₃ объясняется увеличением скорости фотоэлектроокисления симбатной с количеством адсорбционных мест спирта.

Ключевые слова: фотоанод из триоксида вольфрама, электрохимическое осаждение, фотоэлектрохимическое окисление, метанол, этиленгликоль, глицерин

DOI: 10.31857/S0044185624020074, **EDN:** NQWVEN

ВВЕДЕНИЕ

WO₃ представляет собой полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 2.5–2.9 эВ и с энергетическими состояниями, лежащими около +0.3 В (CB, зона проводимости) и +2.8 В (VB, валентная зона) отн. НВЭ. Расположение валентной зоны выгодно для окисления воды (+1.23 В отн. НВЭ) и для окисления ряда органических веществ посредством гидроксильных радикалов (образование OH• при +2.02 эВ отн. НВЭ) и прямого фотоэлектроокисления. WO₃ является одним из наиболее привлекательных кандидатов для фотоэлектрокатализа, поскольку он демонстрирует поглощение примерно 12% солнечного спектра, в то время как TiO₂ поглощает только в ультрафиолетовой области спектра и улавливает примерно 4% солнечного излучения. Триоксид вольфрама имеет умеренную длину диффузии дырок (~150 нм) по сравнению с α -Fe₂O₃ (2–4 нм) и лучший транспорт электронов (около 12 см² В⁻¹ с⁻¹), чем TiO₂ (0.3 см² В⁻¹ с⁻¹) [1–3]. Таким образом, пленки из оксида вольфрама могут рассматриваться как перспективные материалы в качестве фотоанодов для очистки сточных вод.

Тонкие пленки фотоанодов из WO₃ получают различными методами, к которым относят золь-гель [4], электрохимическое анодирование [5], гидротермальное/сольвотермальное [6], катодное электроосаждение [7], спрей-пиролиз [8], магнетронное распыление [9] и термическое окисление [10]. Из этих методов катодное электроосаждение имеет преимущества по следующим причинам [11]:

- 1) возможность нанесения пленок на проводящие подложки большой площади;
- 2) простой и недорогой процесс, обеспечивающий крупномасштабное производство;
- 3) контроль толщины пленки путем мониторинга величины заряда во время осаждения.

Было продемонстрировано, что физические свойства тонких пленок WO₃ можно контролировать путем изменения состава растворов электролитов [7, 12], временем осаждения [13, 14] и термообработкой после осаждения [15, 16]. Другими словами, тщательный выбор параметров осаждения важен для контроля свойств тонких пленок WO₃ и гарантии, что эти пленки не имеют трещин, обладают высокой кристаллическостью, а также что они имеют оптимальные фотоэлектрохимические свойства.

WO₃ использовался как фотокатализатор для разложения некоторых видов органических отходов и загрязнителей как самостоятельно [17–20], так и в сочетании с другими катализаторами или со-катализаторами [21–27], а также в качестве фотоанода для фотоэлектрохимического разложения воды [28–32]. Кроме того, WO₃ был изучен как фотоанод в фотокаталитических топливных элементах, а также при фотоэлектроокислении этанола, глицерина и сорбитола для получения водорода и глицероальдегида при фотоэлектрохимической дегградации глицерина [33–37]. Необходимо отметить, что токи фотоэлектроокисления воды и органических субстратов сильно различаются в зависимости от метода приготовления фотоанодов. Например, ток фотоэлектроокисления глицерина (6.2%) на WO₃ фотоаноде при потенциале 0.6 В отн. Ag/AgCl в Na₂SO₄ оставляет 250 мкАсм⁻² [37], в другой работе фототок фотоэлектроокисления глицерина на WO₃ фотоаноде при том же потенциале составляет 2.5 мАсм⁻², т.е. на порядок величины выше [36]. В недавних публикациях сообщалось об усилиях по улучшению характеристик WO₃ фотоанодов. Несмотря на то, что потенциал валентной зоны WO₃ достаточно положителен для окисления воды с образованием гидроксильных радикалов или прямого окисления органических соединений, электронно-дырочная рекомбинация затрудняет перенос дырок к окисляемому субстрату. Одной из стратегий решения этой проблемы является введение посредников фотогенерируемого переноса дырок, так называемые катализаторы выделения кислорода, которые способствуют окислению воды и выделению кислорода [38]. В случае WO₃, который стабилен только в средах с низким рН, необходимо иметь дело с катализаторами, которые функционируют в кислой среде. Улучшение производительности фотоанодов из WO₃ возможно за счет совершенствования методов осаждения пленки [32] или за счет пассивации ловушек, которые становятся центрами рекомбинации [39].

В настоящей работе представлены фотоэлектрокаталитические свойства тонких пленок оксида вольфрама, полученных путем катодного электроосаждения при контролируемом потенциале в реакциях фотоэлектроокисления воды и спиртов различного строения.

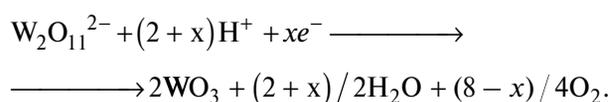
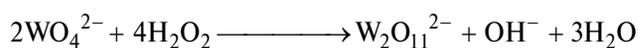
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление тонких пленок WO₃

Фотоаноды WO₃ были сформированы на проводящей подложке с FTO-покрытием (удельное сопротивление ~7 омсм⁻²). Подложку предва-

рительно очищали в ультразвуковой ванне последовательно с использованием растворителей: ацетона, изопропилового спирта и дистиллированной воды. Время обработки в каждом растворителе составляло 10 мин. Очищенную подложку фиксировали в тефлоновой рамке таким образом, чтобы поверхность, покрытая триоксидом вольфрама, составляла 1 см² и закрепляли на титановом токоподводе. Трехэлектродная система была собрана на тефлоновой крышке электрохимической ячейки. В качестве анода использовалась пластина из сплава Pt₉₀Ir₁₀ геометрической площадью 8 см². Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Расстояние между анодом и катодом составляло 3 см. Собранный электродный блок помещали в термостатированную ячейку объемом 100 мл, снабженную водяной рубашкой. Тонкие пленки WO₃ были получены путем электроосаждения из электролита Na₂WO₄ (2.5 мМ), H₂O₂ (5.0 мМ), HNO₃ (0.5 мл) в 100 мл воды при потенциале -0.45 В отн. Ag/AgCl электрода сравнения в течение 25 или 50 мин.

В литературе прекурсор, образующийся в растворах осаждения при смешивании вольфрамата натрия и избытка перекиси водорода, описывается как димер W₂O₁₁²⁻. Реакция между WO₄²⁻ и H₂O₂ с последующим восстановлением аниона W₂O₁₁²⁻ описана в [40]:



Сразу после осаждения образцы промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и отжигали в трубчатой печи на воздухе при 500°C в течение 1 ч (скорость нагрева до температуры отжига составляла 15°C мин⁻¹).

Характеризация пленок

Абсорбционные спектры полученных пленок были изучены в диапазоне 300–700 нм при комнатной температуре с использованием спектрометра Lambda35 Perkin Elmer.

Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре in Via Reflex “Renishaw”. Спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния с использованием диодного лазера с длиной волны 405 нм, мощности излучения на образце менее 2 мВт. Использован 50х объектив, таким образом, диаметр анализируемого

пятна ~ 3 мкм. Спектральное разрешение 4 см^{-1} ; время накопления сигнала 100 с.

Фазовый состав пленок исследован методом порошковой рентгеновской дифракции. Использована геометрия на отражение (Брэгга–Брентано), Cu-K α -излучение.

Фотоэлектрохимические исследования

При проведении фотоэлектрохимических исследований использовали компьютеризированную установку, состоящую из фотоэлектрохимической трехэлектродной ячейки PECC-2 (Zahner-Elektrik, Германия), симулятора солнечного спектра 96 000 (Newport, США) мощностью 150 Вт с фильтром AM1.5G и потенциостата IPC-Pro MF (ИФХЭ РАН, Россия). Рабочий электрод в ячейке представлял собой фотоанод из WO_3 в виде пленочного покрытия с площадью поверхности 1 см^2 . Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с площадью поверхности $\approx 3 \text{ см}^2$. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод Ag/AgCl–KCl_{нас}. Потенциал относительно обратимого водородного электрода сравнения можно вычислить по формуле: $E_{\text{овэ}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{ pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^0$, где $E_{\text{Ag/AgCl}}^0 = 0.197 \text{ В}$. Освещение осуществляли с обратной стороны фотоанода, а мощность освещения на различных расстояниях от источника света определяли с помощью прибора Nova (OPHIR-SPIRICON Inc., Израиль). Фотоэлектрохимическое окисление воды и спиртов на приготовленных фотоанодах проводили при освещении видимым светом при мощности 100 мВт см^{-2} .

Квантовую эффективность (Incident photon to current efficiency, IPCE%) и модуляционные спектры фототока (Intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS)) снимали на компьютеризированной фотоэлектрохимической станции Zahner PP 211 CIMPS (Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG, Kronach, Германия). Станция была оснащена источником монохроматического света TLS03 с набором светодиодов с длиной волны от 320 до 1020 нм и пакетом программного обеспечения CIMPS-QE/IPCE. IPCE записывали в диапазоне длин волн от 360 до 1020 нм. Спектры IMPS записывали при освещении фотоанода монохроматическим светом с длиной волны $\lambda = 407 \text{ нм}$ и фиксированной интенсивностью 14 мВт см^{-2} в диапазоне частот модулированного света от 0.02 до 2000 Гц. Синусоидальное возмущение ($\sim 10\%$ от стационарного освещения) было наложено на постоянную базовую интенсивность света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представительный рамановский спектр представлен на рис. 1а. Согласно литературным данным [36], линии 265, 313, 696, 797 см^{-1} относятся к деформационным и валентным колебаниям W–O–W в моноклинном WO_3 . Отметим, что самая интенсивная полоса около 800 см^{-1} вероятно состоит из двух компонент с максимумами 781 и 804 см^{-1} . Известно [41], что положения пиков в спектрах триоксида вольфрама могут зависеть от деталей синтеза образца, что отражает дефектность структуры. Ряд слабых полос, среди которых самой сильной является 954 см^{-1} , относятся к колебаниям связи W=O в гидратированном триоксиде вольфрама.

Информативная часть дифрактограммы приведена на рис. 1б. Пленка состоит из моноклинной модификации WO_3 (epsilon- WO_3). По формуле Шеррера размер кристаллитов WO_3 около 10–12 нм.

Спектры поглощения исходных пленок WO_3 представлены на рис. 2 (где λ – длина волны монохроматического света). Ширина запрещенной зоны электроосажденных пленок оценивалась в координатах Таус $[(\alpha h\nu)^2, h\nu]$ (α – коэффициент поглощения, h – постоянная Планка, ν – частота света) (см. рис. 2б). Прямоугольную запрещенную зону полупроводника (E_g) можно получить экстраполяцией линейной части функции $(\alpha h\nu)^2$ на ось X (энергия фотона $h\nu$). Как видно из рис. 2б, энергия запрещенной зоны для исследованных образцов E_g близка к 2.9–2.93 эВ.

Полученное значение ширины запрещенной зоны для образца WO_3 очень близко к значению ширины запрещенной зоны $E_g = 2.95 \text{ эВ}$ для пленки WO_3 , осажденной при потенциале -0.4 В [19].

Фотоэлектрохимическое окисление воды, метанола, этиленгликоля и глицерина на пленочных фотоанодах WO_3/FTO

На рис. 3 в режиме свет–темнота представлены поляризационные кривые фотоэлектроокисления воды, метанола, этиленгликоля и глицерина из водного раствора $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ на образцах фотоанодов $\text{WO}_3(25 \text{ мин})/\text{FTO}$ и $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$. Видно, что фототок растет при переходе от $\text{WO}_3(25 \text{ мин})/\text{FTO}$ к $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$, что можно объяснить увеличением толщины пленки WO_3 . Для всех исследованных органических субстратов наблюдался сдвиг в отрицательную сторону хорошо выраженной волны прямого фотоэлектрохимического окисления (кривые 2, 3 и 4 на рис. 3), по сравнению с фоновой кривой (кривая 1 на рис. 3). Видно, что ток в темновых услови-

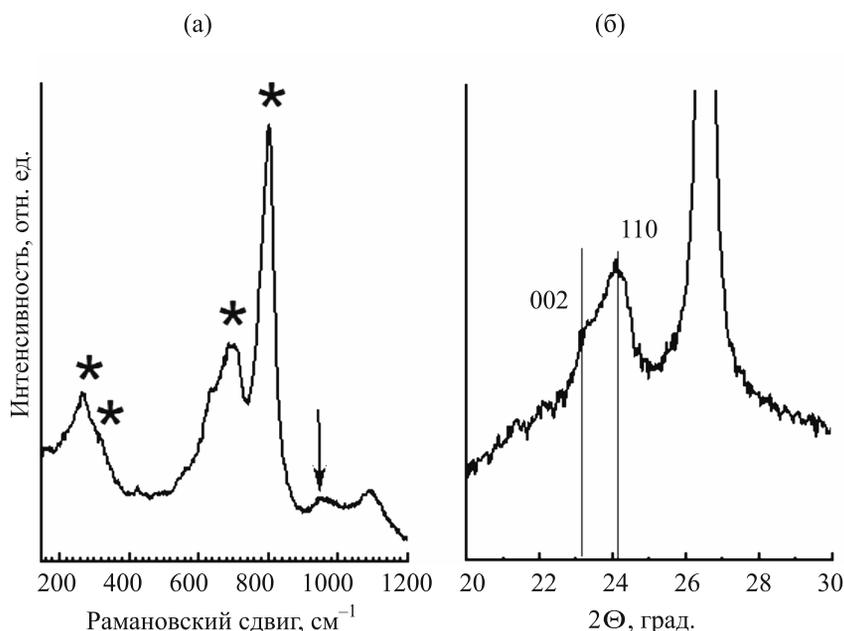


Рис. 1. Рамановский спектр (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) пленочного образца WO₃/FTO.

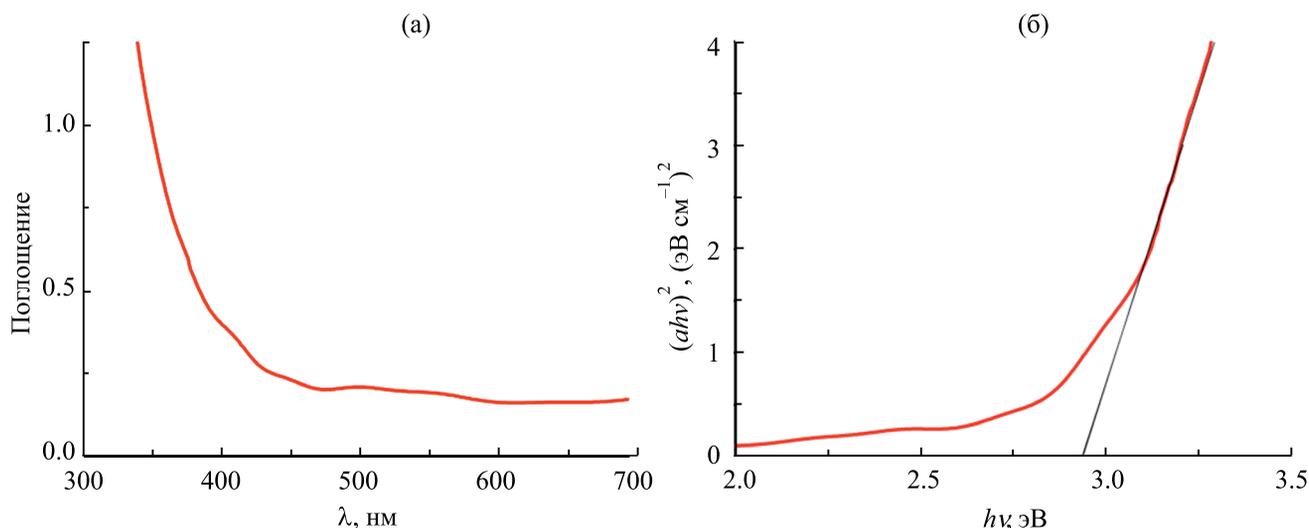


Рис. 2. Абсорбционный спектр (а) и зависимость $(\alpha hv)^2$ от энергии фотона hv (б) для пленочного фотоанода WO₃(50 мин)/FTO.

ях практически не зависит от состава раствора, величины потенциала и составляет порядка 10 мкА/см². При включении освещения появляется фототок, который сильно возрастает по мере сдвига потенциала в анодную сторону и зависит от природы деполяризатора. Фототок связан с появлением потока дырок к границе электрод/раствор, способных окислять воду и исследованные спирты со значительным снижением перенапряжения. Для фотоанода WO₃(50 мин)/FTO фототок при потенциале 1.23 В (относительно ОВЭ) в растворах, содержащих 20% мета-

нола, 20% этиленгликоля или 20% глицерина, соответственно в 1.8, 2.1 или 2.25 раза выше по сравнению с таковым в 0.5 М Na₂SO₄. Аналогичный рост фототока в зависимости от природы деполяризатора наблюдается также на стационарных кривых тока от времени при фиксированном потенциале электрода (рис. 4). Наблюдаемое увеличение фототока указывает на ускорение реакции фотоэлектроокисления в ряду: H₂O < MeOH < C₂H₂(OH)₂ < C₃H₅(OH)₃. Аналогичная последовательность роста фототока в зависимости от природы деполяризатора

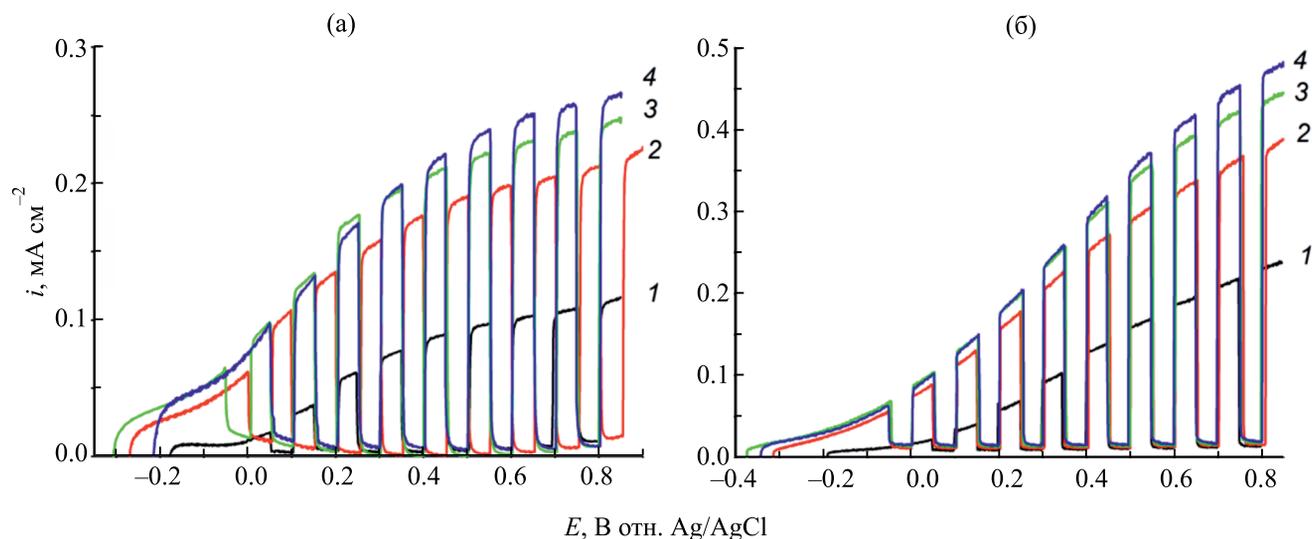


Рис. 3. Вольтамперограммы пленочных фотоанодов $\text{WO}_3(25 \text{ мин})/\text{FTO}$ (а) и $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$ (б), полученные в темновых условиях и при освещении видимым светом с плотностью мощности 100 мВт см^{-2} в водных растворах: (1) $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$; (2) $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ CH}_3\text{OH}$; (3) $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$; и (4) $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Скорость сканирования потенциала 10 мВс^{-1} .

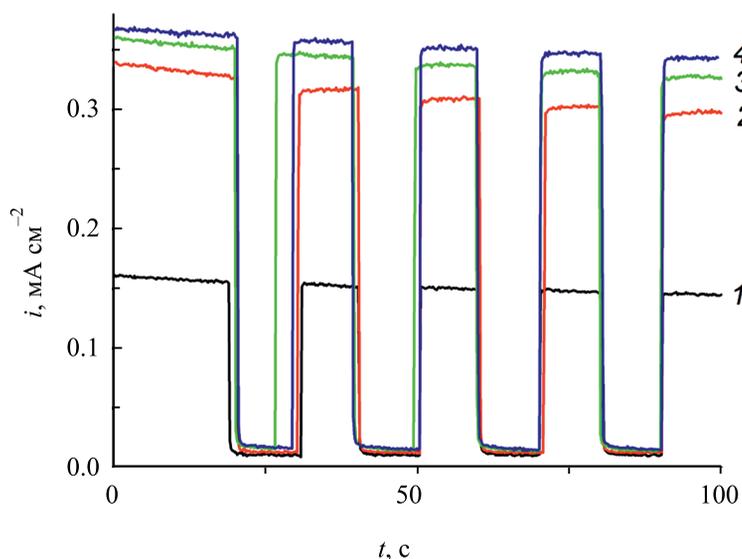


Рис. 4. Транзиенты фототоков, полученные при потенциале $E = 0.6 \text{ В}$ отн. Ag/AgCl пленочного фотоанода $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$ в темновых условиях и при освещении видимым светом с плотностью мощности 100 мВт см^{-2} в водных растворах: (1) $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$; (2) $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ CH}_3\text{OH}$; (3) $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$; и (4) $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

была получена нами для фотоанодов на основе гематита [42–46], который, как и WO_3 , является среднезонным полупроводником, проявляющим фотоактивность в видимой части солнечного спектра. В [42–46] было показано, что с ростом количества адсорбционных мест при переходе от одно к 2^x и 3^x -атомным спиртам растут константы скорости окисления спиртов, что снижает рекомбинационные потери и способствует росту фототока.

На рис. 5 представлена зависимость эффективности преобразования падающего фотона в ток (IPCE%) от длины волны монохроматического света (λ) для $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$ в растворе $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Видно, что фототок генерируется видимым светом с длиной волны $390\text{--}450 \text{ нм}$. При длинах волн выше 450 нм фотоактивность $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$ отсутствует. IPCE% (λ) образца $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$ хорошо коррелирует с его кривой поглощения (рис. 2а).

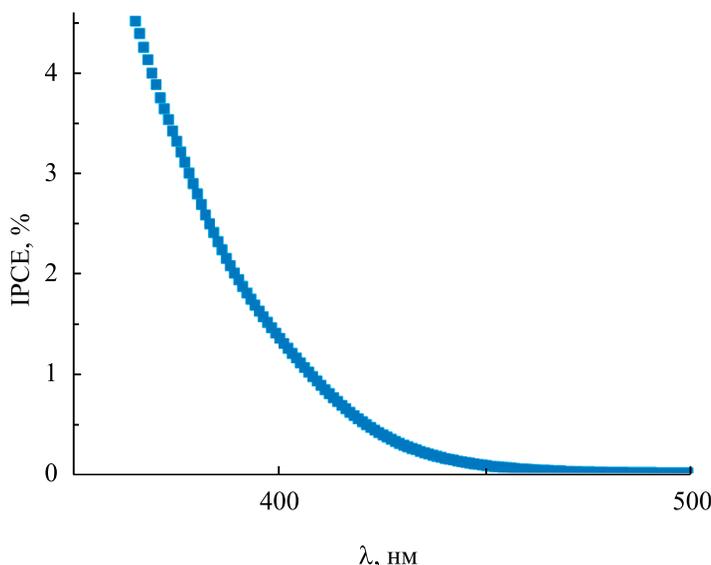


Рис. 5. IPCE% спектр пленочного фотоанода $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$ при потенциале $E = 0.7 \text{ В}$ в водном растворе $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

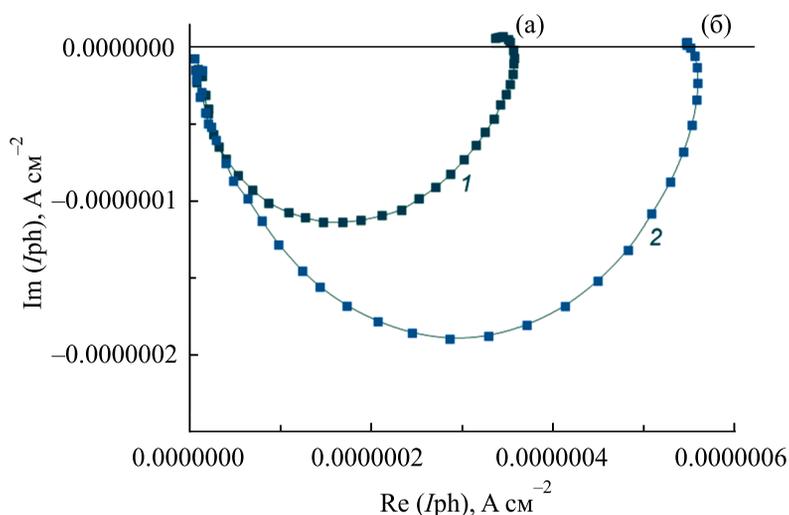


Рис. 6. IMPS-зависимости для пленочного фотоанода $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$ при потенциале 0.7 В в водных растворах: (1) $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$; (2) $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Освещение монохроматическим светом 407 нм . Мощность освещения 14 мВт см^{-2} .

Расширение фотоактивности в сторону больших длин волн возможно путем модификации поверхности пленки WO_3 различными промотирующими добавками. Такие системы в дальнейшем планируется синтезировать и исследовать с целью повышения эффективности фотоэлектроокисления ряда органических деполяризаторов.

Для фотоанода $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$ при 0.7 В (относительно Ag/AgCl) монохроматическое облучение в видимой области света при $\lambda = 407 \text{ нм}$ (с мощностью 14 мВт/см^2) давало в растворах $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ и $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$

плотность фототока 63.3 и 102.8 мкА/см^2 соответственно. Такой относительный рост фототока при добавке $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ согласуется с данными рис. 3 при освещении $\text{WO}_3(50 \text{ мин})/\text{FTO}$ имитатором солнечного света. Достаточно высокая фотоактивность образца при облучении монохроматическим светом с $\lambda = 407 \text{ нм}$ позволила с хорошей точностью провести измерения IMPS и оценить влияние рекомбинационных потерь на работоспособность фотоанода.

Приведенные на рис. 6 данные IMPS показывают, что в растворе фонового электролита плен-

ки WO_3 характеризуются невысокими рекомбинационными потерями по сравнению с пленками гематита [42–46]. Это видно по слабому загибу IMPS в первом квадранте. Такой результат согласуется с повышенной длиной диффузии дырок (~150 нм) в пленке WO_3 по сравнению с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2–4 нм) и с хорошими транспортными характеристиками электронов (около $12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [1–3]. Из рис. 6 также видно, что при добавке 20% $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ в фоновый электролит загиб IMPS в I квадранте практически исчезает, что указывает на подавление рекомбинационных потерь этим деполяризатором. Таким образом, для пленки WO_3 (при $E = 0.7 \text{ В}$) константа скорости рекомбинации электронно-дырочных пар в водном растворе $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ не велика и снижается при добавке $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

Изменение природы деполяризатора влияет на величину фототока как через изменение константы скорости рекомбинации, так и через изменение константы скорости окисления деполяризатора. На рис. 6 фототок при отсутствии рекомбинационных потерь характеризуется точкой пересечения IMPS с осью X (точки *a* и *b*). Из рис. 6 видно, что значение этого фототока значительно растет при переходе от фонового электролита (точка *a*) к раствору $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{ C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (точка *b*). Это указывает на более высокую константу скорости фотоэлектроокисления $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ по сравнению с водой. В 20% растворах молярная концентрация спиртов быстро снижается при переходе от MeOH к $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2$ и далее к $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, что могло приводить к снижению плотности фототока. Наблюдаемый на рис. 3 рост плотности фототока в последовательности $\text{MeOH} < \text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2 < \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ можно связать только с ростом в той же последовательности константы их скорости окисления. Такой результат можно объяснить увеличением количества адсорбционных мест на поверхности фотоанода по мере увеличения количества ОН-групп в молекуле спирта.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Спектры поглощения, спектры КР и дифрактограммы наноразмерных пленок WO_3 получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Работа выполнена в рамках госзадания ИФХЭ РАН (Тема 47.23).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valentin C. Di, Pacchioni G.* // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. № 11. P. 3233–3241.
2. *Mi Q., Zhanaidarova A., Brunschwig B.S. et al.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 5694–5700.
3. *Huang Z.F., Song J., Pan L. et al.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5309–5327.
4. *Solarska R., Alexander B.D., Braun A. et al.* // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 7780–7787.
5. *Ng C., Ye C.H., Ng Y.H., Amal R.* // Crystal Growth & Design. 2010. V. 10. P. 3794–3801.
6. *Amano F., Li D., Ohtani B.* // Chem. Comm. 2010. V. 46. P. 2769–771.
7. *Yang B., Li H.J., Blackford M. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2006. V. 6. P. 436–439.
8. *Sun Y., Murphy C.J., Reyes-Gil K.R. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 8476–8484.
9. *Cole B., Marsen B., Miller E. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 5213–5220.
10. *Wang H., Quan X., Zhang Y., Chen S.* // Nanotechnol. 2008. V. 19. P. 065704.
11. *Fulop G.F., Taylor R.M.* // Annu Rev. Mater. Sci. 1985. V. 15. P. 197–210.
12. *Kwong W.L., Savvides N., Sorrell C.C.* // Electrochimica Acta. 2012. V. 75. P. 371–380.
13. *Baeck S.H., Jaramillo T., Stucky G.D., McFarland E.W.* // Nano Lett. 2002. V. 2. P. 831–834.
14. *Soliman H.M.A., Kashyout A.B., El Nouby M.S. et al.* // J. Mater. Sci-Mater. Electron. 2010. V. 21. P. 1313–1321.
15. *Deepa M., Srivastava A.K., Agnihotry S.A.* // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 4583–4595.
16. *Deepa M., Srivastava A.K., Saxena T.K., Agnihotry S.A.* // Appl. Surface Sci. 2005. V. 252. P. 1568–1580.
17. *Wentworth W.E., Chen P.J.* // Solar Energy. 1994. P. 52253–52263.
18. *Martinez-de la Cruz A., Martinez D.S., Cuellar E.L.* // Solid State Sci. 2010. V. 12. P. 88–94.
19. *Kwong W.L., Qiu H., Nakaruk A. et al.* // Energy Procedia. 2013. V. 34. P. 617–626.
20. *Sayama K., Hayashi H., Arai T. et al.* // Appl. Catal. B-Environ. 2010. V. 94. P. 150–157.
21. *Liu Y., Ohko Y., Zhang R.Y. et al.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 184. P. 386–391.
22. *Kim J., Lee C.W., Choi W.* // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 6849–6854.
23. *Sun S., Wang W., Zeng S. et al.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178. P. 427–433.
24. *Jansson I., Yoshiri K., Hori H. et al.* // Appl. Catal. A-Gen. 2016. V. 521. P. 208–219.
25. *Ghoreishi K.B., Asim N., Ramli Z.A. et al.* // J. Porous Mater. 2016. V. 23 P. 629–637.
26. *Sudrajat H., Babel S.* // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2016. V. 149. P. 294–303.
27. *Dozzi M.V., Marzorati S., Longhi M. et al.* // Appl. Catal. B-Environ. 2016. V. 186. P. 157–165.
28. *Alexander B.D., Kulesza P.J., Rutkowska I. et al.* // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 2298–2303.
29. *Solarska R., Jurczakowski R., Augustynski J.* // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 1553–1556.

30. *Sarnowska M., Bienkowski K., Barczuk P.J. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2016. P. 1600526.
31. *Feng X., Chen Y., Qin Z. et al.* // *Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 18089–18096.
32. *Fabrega C., Murcia-Lopez S., Monllor-Satoca D. et al.* // *Appl. Catal. B-Environ.* 2016. V. 189. P. 133–140.
33. *Hu C., Kelm D., Schreiner M. et al.* // *Chem. Sus. Chem.* 2015. V. 8. P. 4005–4015.
34. *Yang J., Liao W., Liu Y. et al.* // *Electrochimica Acta.* 2014. V. 144. P. 7–15.
35. *Tsarenko A., Gorshenkov M., Yatsenko A. et al.* // *ChemEngineering.* 2022. V. 6. P. 31.
36. *Raptisa D., Dracopoulos V., Lianos P.* // *Journal of Hazardous Materials.* 2017. V. 333. P. 259–264.
37. *Yu J., González-Cobos J., Dappozze F. et al.* // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2022. V. 318. P. 121843.
38. *McCrorry C.C.L., Jung S. et al.* // *J. AM. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 4347–4357.
39. *Liu Y., Li J., Li W. et al.* // *Electrochimica Acta.* 2016. V. 210. P. 251–260.
40. *Pauporte T.* // *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. P. C539–C545.
41. *Daniel M.F., Desbat B., Lassegues J.C. et al.* // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 67. P. 235–247.
42. *Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2022. V. 58. P. 667–675.
43. *Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A. et al.* // *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 1243.
44. *Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 14046.
45. *Grinberg V.A., Emets V.V., Modestov A.D. et al.* // *Coatings.* 2023. V. 13. P. 1080.
46. *Grinberg V.A., Emets V.V., Modestov A.D. et al.* // *Catalysts.* 2023. V. 13. P. 1397.