
ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

Научная статья

УДК 544.525.2

DOI: 10.7868/S3034530825040021

Характеристика и свойства $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--Bi}$ покрытий на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования

Д.П. Попов[✉], М.С. Васильева, В.С. Егоркин, В.Г. Курявый

Дмитрий Павлович Попов

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

аспирант

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

popov.dp@dvfu.ru

<https://orcid.org/0009-0009-2096-7714>

Марина Сергеевна Васильева

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

vasilevams@ich.dvo.ru

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

Владимир Сергеевич Егоркин

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

egorkin@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Валерий Георгиевич Курявый

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

kvg@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Аннотация. Одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в импульсном режиме сформированы $\text{Ti/TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--Bi}$ пленочные композиты. Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового, энергодисперсионного анализа, электронной микроскопии, диффузного отражения и импедансной спектроскопии. Рентгенофазовый анализ показал, что все ПЭО покрытия содержат металлический висмут и оксид титана в модификациях рутил и анатаз. Показано, что варьирование длительности импульса оказывает значительное влияние на морфологию, элементный состав и оптические свойства покрытий. Анализ диаграмм Мотта–Шоттки показал, что все полученные композиты являются полупроводниками n-типа. Для всех модифицированных висмутом образцов

наблюдается смещение потенциалов плоских зон в катодную область по сравнению с немодифицированным образцом, что указывает на формирование барьера Шоттки на границе металл–полупроводник. Число носителей заряда (N_d) возрастает при увеличении длительности импульса ПЭО, однако во всех случаях оно ниже по сравнению с Ti/TiO_2 образцом. Установлено, что модификация диоксидно-титановых пленок висмутом приводит к улучшению их оптических свойств и возникновению устойчивых во времени фототоков под действием видимого света.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, титан, висмутсодержащие пленки, фотоэлектрохимические свойства, дендритные структуры

Для цитирования: Попов Д.П., Васильева М.С., Егоркин В.С., Курявый В.Г. Характеристики и свойства $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--Bi}$ покрытий на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 19–27. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040021>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN (0205)-2025-0001).

Original article

Characteristics and properties of $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--Bi}$ coatings on titanium formed by plasma electrolytic oxidation

D.P. Popov, M.S. Vasilyeva, V.S. Egorkin, V.G. Kuryavyi

Dmitry P. Popov

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Postgraduate Student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

popov.dp@dvfu.ru

<https://orcid.org/0009-0009-2096-7714>

Marina S. Vasilyeva

Doctor of Sciences in Chemistry, Leading Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

vasilevams@ich.dvo.ru

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

Vladimir S. Egorkin

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of the Laboratory

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

egorkin@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Valery G. Kuryavyi

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

kvg@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Abstract. Film composites $\text{Ti/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Bi}$ were formed by the method of one-stage pulsed plasma electrolytic oxidation (PEO). The obtained samples were studied by the methods of X-ray phase analysis, energy-dispersive analysis, electron microscopy, diffuse reflectance and impedance spectroscopy. X-ray phase analysis showed that all PEO coatings contain metallic bismuth and titanium oxide in the modifications of rutile and anatase. It is shown that a change in the pulse duration has a significant effect on the morphology, elemental composition and optical properties of the coatings. Analysis of the Mott–Schottky diagrams showed that all the obtained composites are n-type semiconductors. For all bismuth-modified samples, a shift in the potentials of flat bands to the cathode region is observed compared to the unmodified sample, which indicates the formation of a Schottky barrier at the metal-semiconductor interface. The number of charge carriers (N_f) increases with increasing PEO pulse duration, but in all cases it is lower compared to the Ti/TiO_2 sample. It was found that modification of titanium dioxide films with bismuth leads to an improvement in their optical properties and the emergence of stable photocurrents under the action of visible light.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, titanium, bismuth-containing films, photoelectrochemical properties, dendritic structures

For citation: Popov D.P., Vasilyeva M.S., Egorkin V.S., Kuryavii V.G. Characteristics and properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Bi}$ coatings on titanium formed by plasma electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):19-27. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040021>

Funding. The work was performed within the framework of the Institute of Chemistry, FEB RAS, State Order (project no. FWFN (0205)-2025-0001).

Введение

В условиях нарастающих экологических и энергетических проблем современности особое внимание уделяется разработке «зеленых» технологий, в основе которых лежит использование полупроводниковых материалов в качестве электро- и фотокатализаторов. Одним из перспективных направлений является фотоэлектрохимическое разложение воды, позволяющее получать водород – экологически чистое топливо – за счет солнечной энергии с применением различных полупроводников [1, 2]. Наиболее широко исследованным материалом в этой области является диоксид титана (TiO_2) [3, 4]. Однако его практическое применение ограничено рядом факторов: узким спектральным диапазоном поглощения (только УФ-область, $E_g \sim 3,2$ эВ), низкой эффективностью, обусловленной слабым разделением фотогенерированных носителей заряда, а также медленной кинетикой процесса окисления воды.

Одним из подходов к улучшению фотоэлектрохимических характеристик TiO_2 является его модифицирование или допирование различными элементами [5–9]. Для этой цели особый интерес представляет висмут и его соединения [10]. В частности, оксид висмута (Bi_2O_3) характеризуется меньшей шириной запрещенной зоны (2,3–2,8 эВ) по сравнению с TiO_2 и эффективным поглощением в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [10].

Среди методов формирования многокомпонентных оксидных покрытий на титане, обеспечивающих хорошую адгезию к подложке, выделяется метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) – электрохимического процесса, протекающего с участием микродуговых и искровых разрядов.

Цель данной работы состояла в одностадийном синтезе Bi-содержащих оксидных покрытий на титане методом ПЭО, а также исследовании их морфологии, фазового состава, оптоэлектронных свойств и фотоэлектрохимической активности при облучении видимым светом.

Материал и методы

Подложки для ПЭО изготавливали из титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером $2,0 \times 2,0 \times 0,05$ см. Стандартизацию поверхности осуществляли аналогично [11].

ПЭО процесс проводили в анодно-катодном режиме при плотности анодного и катодного токов $i_a = i_k = 0,2$ А/см² при длительности импульса $\tau = 0,02, 0,05, 0,1$ и $0,2$ с в течение 10

мин. В зависимости от τ сформированные образцы получили обозначения Ti–Bi/Si(0,02), Ti–Bi/Si(0,05), Ti–Bi/Si(0,1) и Ti–Bi/Si(0,2) соответственно. В качестве электролита использовали водный раствор, приготовленный растворением 0,01 M $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ в 0,1 M H_2SO_4 , с последующим смешением полученного раствора с 0,02 M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}[\gamma - [\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4]^{4-}]$ (ЭДТА) и 0,05 M Na_2SiO_3 . Для приготовления электролита использовали $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ марки «х.ч.», $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и H_2SO_4 (стандарт-титр) марки «х.ч.», Na_2SiO_3 марки «ч.» и дистиллированную воду. В качестве источника питания применялся тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н с биполярной импульсной формой тока. В ходе ПЭО процесса осуществлялось водяное охлаждение с помощью змеевика из нержавеющей стали, который одновременно служил катодом, температура электролита не превышала 39°C. После оксидирования образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 95°C. Для сравнения был использован Ti/TiO₂ образец, полученный методом ПЭО в 0,1 M NaOH при $i_a = 0,2 \text{ A/cm}^2$.

Морфологию и состав полученных ПЭО покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДА) с использованием микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенного приставкой Thermo Scientific (США).

Фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ излучении с использованием программы поиска EVA с банком данных PDF-2.

Спектры диффузного отражения регистрировали в диапазоне 200–800 нм на спектрофотометре СФ-2000 (Ломо, Россия), оснащенный приставкой диффузного отражения со спектральным разрешением 1 нм. В качестве источников излучения использовались галогенные и дейтериевые лампы.

Величину оптической ширины запрещенной зоны E_g определяли по положению края фундаментального поглощения согласно уравнению Тауца (1):

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

где E_g – энергия оптической запрещенной зоны, h – постоянная Планка, ν – частота колебаний электромагнитных волн, $F(r) = (1 - r_\infty)^2/2r_\infty$ – функция Кубелки–Мунка, A – константа, n – постоянная, равна 1/2 для прямого разрешенного перехода. График зависимости $(h\nu F(r))^2$ от энергии фотона ($h\nu$) имеет линейный участок, экстраполяция которого на ось абсцисс позволяет определить значение E_g .

Для исследования фотоэлектрохимических свойств образцов применяли потенциостат-гальваностат “Autolab” PGSTAT302N (Великобритания), видимое излучение подавалось с использованием лампы Gauss LED E27/A67/35w (4100 К). Измерения проводили в 0,1 M Na_2SO_4 . В качестве рабочих электродов использовали ПЭО-образцы, освещаемая площадь составляла 2 см², противоэлектродом служила платиновая проволока, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl).

Электрохимические свойства образцов исследовали с помощью электрохимической системы Solatron 1260 (Ametek, UK) с компьютерным интерфейсом. Измерения проводили в 0,1 M Na_2SO_4 в трехэлектродной ячейке с использованием платиновой сетки в качестве противоэлектрода и Ag/AgCl – в качестве электрода сравнения. Площадь экспонированной поверхности образца составляла 1 см². Измерения Мотта–Шоттки проводили на частоте 1 кГц в диапазоне потенциалов от +1,5 до –1,5 В с шагом 50 мВ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ изображения поверхности сформированных Bi-содержащих ПЭО покрытий. На поверхности Ti–Bi/Si(0,1) и Ti–Bi/Si(0,2) образцов обнаружены дендритные структуры (см. рис. 1, в, г), что, вероятно, обусловлено более длительным протеканием плазмохимического процесса на поверхности титановых электродов.

Рентгенофазовый анализ показал, что все ПЭО покрытия содержат металлический висмут и оксид титана в модификациях рутил и анатаз. Согласно данным ЭДА, сформированные покрытия включают углерод, кислород, титан, кремний и висмут (табл. 1). В составе Ti–Bi/Si(0,02)

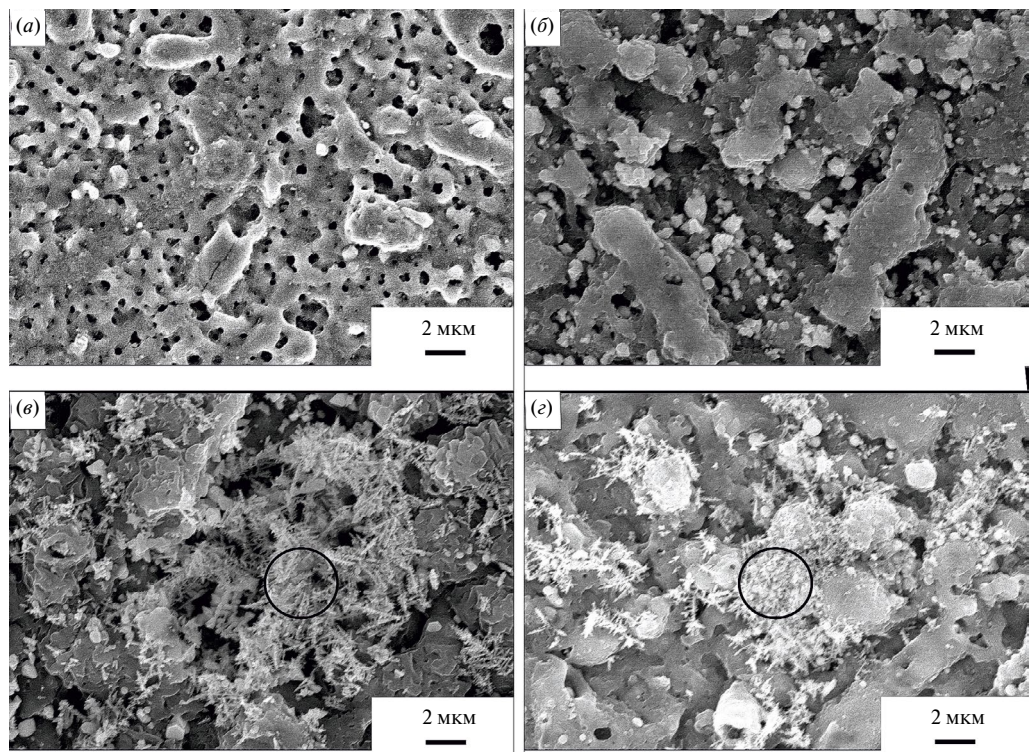


Рис. 1. СЭМ изображения покрытий образцов: *а* – $\text{Ti-Bi/Si}(0,02)$, *б* – $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$, *в* – $\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$, *з* – $\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$

Элементный состав образцов

Таблица 1

Название образца	Участок покрытия	Элементный состав, ат. %						
		C	N	O	Si	Ti	Bi	Na
$\text{Ti-Bi/Si}(0,02)$	Поверхность	21,4	22,6	50,8	0,1	5,3	0,5	–
$\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$	Поверхность	16,9	–	53,6	7,4	20,6	0,9	0,6
$\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$	Поверхность	16,6	–	54,4	15,3	11,0	2,7	–
	Дендриты	29,2	–	40,5	18,0	9,1	3,2	–
$\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$	Поверхность	11,2	–	51,6	9,1	25,5	2,7	–
	Дендриты	12,6	–	42,4	11,1	29,5	4,4	–

образца дополнительно обнаружен азот, а в составе $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$ образца – натрий. С ростом τ от 0,02 до 0,1 с содержание висмута, кремния и кислорода в покрытиях растет. Дальнейшее повышение τ до 0,2 с не влияет на содержание висмута, но приводит к снижению содержания кремния и кислорода в ПЭО слоях. Также следует отметить, что с ростом τ содержание углерода падает, тогда как содержание титана меняется неоднозначно.

Наибольшее поглощение в ультрафиолетовой области спектра (рис. 2, *а*) наблюдается для покрытий $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$ и $\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$. В видимой области спектра не удается установить зависимость между τ и поглощением, при этом для образца $\text{Ti-Bi/Si}(0,02)$ наблюдается небольшая по интенсивности полоса в области около 500 нм. Для образца Ti/TiO_2 отмечается меньшее поглощение на всем измеряемом диапазоне длин волн по сравнению

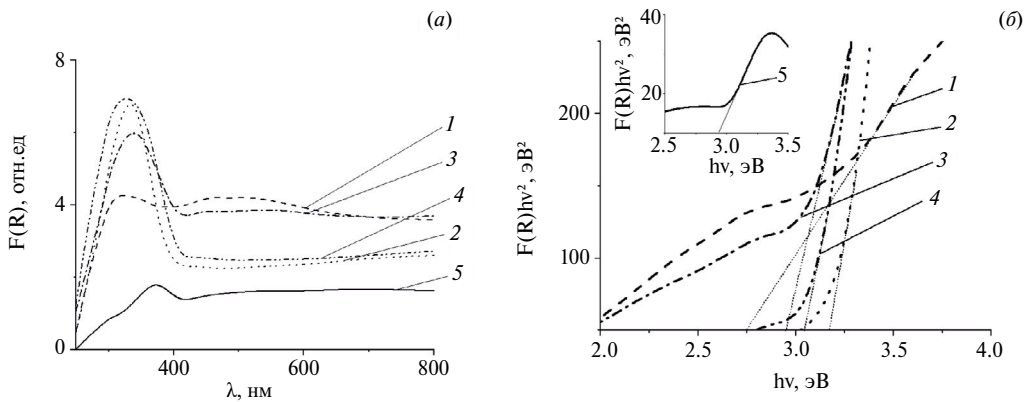


Рис. 2. Спектры диффузного поглощения (а) и графики Тауца (б) для образцов: 1 – Ti–Bi/Si(0,02), 2 – Ti–Bi/Si(0,05), 3 – Ti–Bi/Si(0,1), 4 – Ti–Bi/Si(0,2), 5 – Ti/TiO₂

с висмутсодержащими образцами, что свидетельствует о его меньшей оптической активности по сравнению с модифицированными образцами.

Определение ширины запрещенной зоны E_g проводилось методом экстраполяции линейных участков графиков Тауца на ось ординат (см. рис. 2, б). Для образцов Ti–Bi/Si(0,02), Ti–Bi/Si(0,05), Ti–Bi/Si(0,1) и Ti–Bi/Si(0,2) были получены значения E_g , равные 2,75 эВ, 3,17 эВ, 2,95 эВ и 3,04 эВ соответственно.

Электрохимические свойства висмутсодержащих покрытий были исследованы методом электрохимической импедансной спектроскопии (табл. 2). Диаграммы Найквиста (рис. 3, а) показывают, что минимальное сопротивление переноса заряда достигается у образца Ti–Bi/Si(0,1), что указывает на более высокую подвижность носителей. Данное явление может быть связано с увеличением числа структурных дефектов, о чем свидетельствует изменение морфологии покрытия и увеличение содержания висмута на поверхности ПЭО покрытий [12].

Для описания границы раздела фаз полупроводник/электролит используют уравнение Мотта–Шоттки (2):

$$C_{sc}^{-2} = \left(\frac{2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot e \cdot N_d \cdot S^2} \right) \cdot \left(E - E_{fb} - \frac{k \cdot T}{e} \right), \tag{2}$$

где C_{sc} – дифференциальная емкость области пространственного заряда, см⁴/Ф²; S – площадь поверхности полупроводника, м²; E – приложенный электродный потенциал, В; E_{fb} – потенциал плоских зон, В; k – постоянная Больцмана, Дж/К; T – абсолютная тем-

Таблица 2

Электрохимические свойства исследованных материалов

Образец	N_d , см ⁻³	Потенциал плоских зон (Ag/AgCl), В
Ti–Bi/Si(0,02)	$7,10 \cdot 10^{17}$	–0,31
Ti–Bi/Si(0,05)	$1,29 \cdot 10^{18}$	–0,3
Ti–Bi/Si(0,1)	$2,20 \cdot 10^{18}$	0,23
Ti–Bi/Si(0,2)	$5,04 \cdot 10^{18}$	–0,56
Ti/TiO ₂	$5,51 \cdot 10^{18}$	0,01

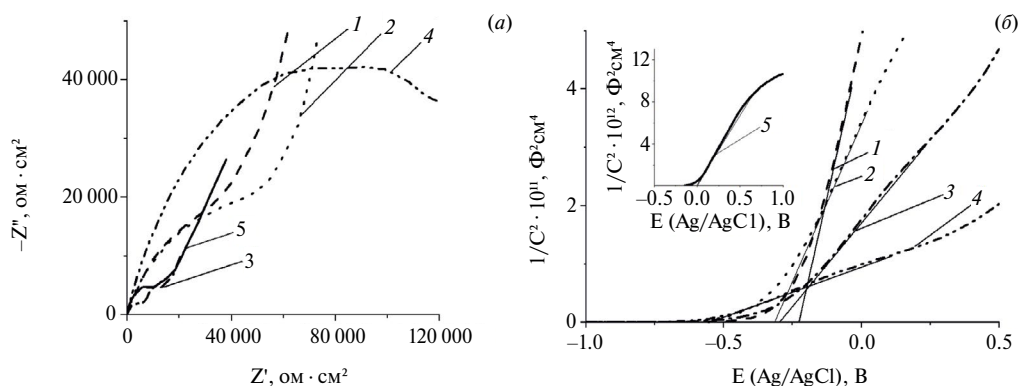


Рис. 3. Диаграммы Найквиста (а) и диаграммы Мотта–Шоттки (б) для образцов: 1 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,02)$, 2 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$, 3 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$, 4 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$, 5 – Ti/TiO_2

пература, К; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума Ф/м ; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость; N_d – концентрация доноров (для полупроводника n-типа).

Анализ диаграмм Мотта–Шоттки (см. рис. 3, б) показал, что все полученные покрытия являются полупроводниками n-типа, о чем свидетельствуют положительные наклоны линейных участков полученных зависимостей [13]. Из графиков видно, что для всех Ti-Bi/Si образцов E_{fb} смещены в катодную область по сравнению с Ti/TiO_2 , что указывает на формирование барьера Шоттки на границе металл–полупроводник. Число носителей заряда (N_d) возрастает при увеличении длительности импульса ПЭО, однако во всех случаях она ниже по сравнению с Ti/TiO_2 образцом.

Анализ профилей фототоков под действием видимого света (рис. 4) показывает, что наибольшие анодные фототоки генерирует $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$ образец, что, вероятно, обусловлено наиболее благоприятным соотношением между оптическими свойствами, элементным составом, структурой поверхности ПЭО покрытий и их электрохимическими свойствами. Это также подтверждается характерной формой профилей фототоков для Ti-Bi/Si образцов: быстрая генерация тока при облучении и относительно стабильное плато при прекращении облучения и с течением времени.

Несмотря на примерно равное содержание висмута в образцах $\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$ и $\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$, у первого число носителей заряда меньше. При этом образец $\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$ генерирует значительно большие анодные фототоки под действием видимого света, что подтверждает предположение о росте скорости рекомбинации заряда на висмутобогащенных структурах ПЭО покрытий при относительно высоких значениях N_d .

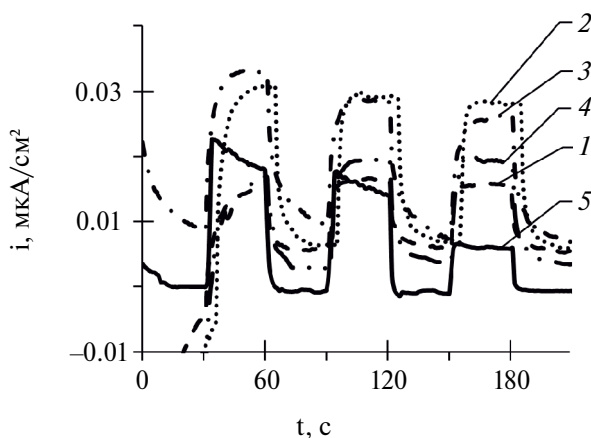


Рис. 4. Профили фототоков под действием видимого света, для образцов: 1 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,02)$, 2 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$, 3 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$, 4 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$, 5 – Ti/TiO_2

Заключение

В настоящей работе получены висмутсодержащие покрытия методом плазменно-электролитического оксидирования с различной длительностью импульса. Согласно данным энергодисперсионного анализа, содержание висмута в образцах составляет от 0,5 до 2,7 ат. %. На поверхности образцов Ti-Bi/Si(0,1) и Ti-Bi/Si(0,2) обнаружены обогащенные висмутом дендритные структуры. Рентгенофазовый анализ показал, что все ПЭО покрытия содержат металлический висмут и оксид титана в модификациях рутил и анатаз. Анализ диаграмм Найквиста позволяет сделать вывод о том, что минимальное сопротивление переноса заряда достигается у образца Ti-Bi/Si(0,1). Согласно диаграммам Мотта–Шоттки, все образцы являются полупроводниками n-типа, а N_d растет по мере роста длительности импульса. Анализ профилей фототоков свидетельствует, что модификация оксидно-титановых покрытий висмутом приводит к улучшению их фотоэлектрохимических свойств под действием видимого света. Таким образом, показано, что полученные материалы могут быть использованы в качестве фотоактивных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*. 1972. Vol. 238. P. 37–38. DOI: 10.1038/238037a0.
2. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. P. 253–278. DOI: 10.1039/B800489G.
3. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 2891–2959. DOI: 10.1021/cr0500535.
4. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis // *Surf. Sci. Rep.* 2011. Vol. 66. P. 185–297. DOI: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
5. Khan S.U.M., Al-Shahry M., Ingler W.B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂ // *Science*. 2002. Vol. 73. P. 349–361. DOI: 10.1126/science.1075035.
6. Charu N., Pankaj K., Jyoti R., Mohit S. Carbon-doped Titanium Dioxide Nanoparticles for Visible Light Driven Photocatalytic Activity // *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 554. P. 149553. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149553.
7. Liu G., Wang L., Yang H.G., Cheng H.-M., Lu G.Q. Titanium dioxide crystals with tailored facets // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 9559–9612. DOI: 10.1021/cr400621z.
8. Li X., Yu J., Low J., Fang Y. et al. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 6. P. 2485–2534. <https://doi.org/10.1039/C4TA04461D>
9. Wang Q., Domen K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies // *Chem. Rev.* 2020. Vol. 120. P. 919–985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>
10. Jiang C., Moniz S.J.A., Wang A. et al. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 15. P. 4645–4660. DOI: 10.1039/C6CS00306K.
11. Vasilyeva M.S., Lukiyanichuk I.V., Sergeev A.A. et al Plasma electrolytic synthesis and characterization of oxide coatings with MWO₄ (M = Co, Ni, Cu) as photo-Fenton heterogeneous catalysts // *Surf. Coatings. Technol.* 2021. Vol. 424. 127640. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127640.
12. Wang X., Li T.-T., Zheng Y.-Q. Co₃O₄ nanosheet arrays treated by defect engineering for enhanced electrocatalytic water oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. P. 2009–2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.023.
13. Rajbhandari A., Manandhar K., Pradhananga R.R. Mott–Schottky Analysis of Laboratory Prepared Ag₂S–AgI Membrane Electrode // *J. Nepal Chem. Soc.* 2013. Vol. 28. P. 89–93. DOI: 10.3126/jncs.v28i0.8113.

REFERENCES

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972;238:37–38. DOI: 10.1038/238037a0.
2. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 2009;38:253–278. DOI: 10.1039/B800489G.
3. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* 2007;107:2891–2959. DOI: 10.1021/cr0500535.
4. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* 2011;66:185–297. DOI: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
5. Khan S.U.M., Al-Shahry M., Ingler W.B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- TiO_2 . *Science*. 2002;73:349–361. DOI: 10.1126/science.1075035.
6. Charu N., Pankaj K., Jyoti R., Mohit S. Carbon-doped Titanium Dioxide Nanoparticles for Visible Light Driven Photocatalytic Activity. *Appl. Surf. Sci.* 2021;554:149553. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149553.
7. Liu G., Wang L., Yang H.G., Cheng H.-M., Lu G.Q. Titanium dioxide crystals with tailored facets. *Chem. Rev.* 2014;114:9559–9612. DOI: 10.1021/cr400621z.
8. Li X., Yu J., Low J., Fang Y., Xiao J., Chen X. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. *J. Mater. Chem. A*. 2015;6:2485–2534. <https://doi.org/10.1039/C4TA04461D>
9. Wang Q., Domen K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies. *Chem. Rev.* 2020;120:919–985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>
10. Jiang C., Moniz S.J.A., Wang A., Zhang T., Tang J. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges. *Chem. Soc. Rev.* 2017;15:4645–4660. DOI: 10.1039/C6CS00306K.
11. Vasilyeva M.S., Lukiyanichuk I. V., Sergeev A.A. et al. Plasma electrolytic synthesis and characterization of oxide coatings with MWO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) as photo-Fenton heterogeneous catalysts. *Surf. Coatings. Technol.* 2021;424. 127640. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127640.
12. Wang X., Li T.-T., Zheng Y.-Q. Co_3O_4 nanosheet arrays treated by defect engineering for enhanced electrocatalytic water oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018;43:2009–2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.023.
13. Rajbhandari A., Manandhar K., Pradhananga R.R. Mott–Schottky Analysis of Laboratory Prepared Ag_2S – AgI Membrane Electrode. *J. Nepal Chem. Soc.* 2013;28:89–93. DOI: 10.3126/jncs.v28i0.8113.