

УДК 541.145+541.138

## НАНОКОМПОЗИТЫ ZnO/ZnWO<sub>4</sub> ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА<sup>1</sup>

© 2023 г. А. А. Ульянкина<sup>а</sup>, \*, А. Д. Царенко<sup>а</sup>, Т. А. Молодцова<sup>а</sup>,  
М. В. Горшенков<sup>б</sup>, Н. В. Смирнова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,  
Новочеркасск, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

\*e-mail: anya-barbashova@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 01.04.2023 г.

Получена серия наноконпозитов ZnO/ZnWO<sub>4</sub> с различным содержанием фазы ZnWO<sub>4</sub> на основе нанопорошков ZnO и WO<sub>3</sub>, электрохимически синтезированных под действием переменного импульсного тока. Комплексом физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ) исследованы состав и структурные характеристики полученных материалов. Определен оптимальный состав наноконпозита с содержанием ZnWO<sub>4</sub> ~ 6% для использования в качестве фотоанодного материала проточного фототопливного элемента с сульфатным электролитом с добавлением органического и неорганического топлива. Максимальные значения  $E_{oc}$  и  $P_{max}$ , которые составили 850 мВ и 85.8 мкВт/см<sup>2</sup> соответственно, были достигнуты при использовании Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавлением глюкозы в качестве топлива.

**Ключевые слова:** ZnO/ZnWO<sub>4</sub>, наноконпозит, фотоэлектрохимическая активность, фототопливный элемент

**DOI:** 10.31857/S0424857023120149, **EDN:** VDTVFT

### ВВЕДЕНИЕ

В современном мире условия роста экономики в значительной степени обеспечиваются развитием энергетических технологий. Современная энергетика основана, главным образом, на использовании традиционных видов топлива, таких как уголь, нефть и природный газ. Такие энергетические источники считаются ограниченными и невозобновляемыми. Их эксплуатация приводит к увеличению концентрации диоксида углерода в атмосфере и, как следствие, к серьезным экологическим проблемам и изменению климата. В настоящее время в качестве перспективных процессов, направленных на преодоление энерго-экологического кризиса, рассматривают каталитические технологии с использованием возобновляемых топливно-сырьевых ресурсов, в частности солнечной энергии, так называемый фотоиндуцированный катализ, и биомассы. Основные их преимущества по сравнению с традиционными каталитическими процессами: экологическая безопасность,

доступность ресурсов и мягкие условия (комнатная температура, атмосферное давление, водные среды). Значительный прогресс в области фотоиндуцированного катализа обусловлен широким спектром его возможных применений, в том числе для фотоэлектрохимического разложения воды с целью получения водорода в качестве химического энергоносителя [1]. В последние годы представляется перспективной концепция прямого преобразования химической энергии различных видов топлив в электрическую энергию под действием света в фотокаталитическом топливном элементе (ФТЭ) [2, 3]. Одним из основных компонентов ФТЭ, определяющим его эффективность, является фотоактивный анод, на котором протекают процессы окисления топлива, в качестве которых могут быть использованы как различные загрязнители, так и компоненты биомассы [4].

Для изготовления фотоанодов ФТЭ главным образом используют полупроводниковые наноструктуры на основе оксидов металлов, обладающих *n*-типом проводимости, такие как TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и др. [5, 6]. Среди большого

<sup>1</sup> По материалам XX Всероссийского Сопещения “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

числа материалов оксид цинка (ZnO) остается одним из наиболее исследуемых и перспективных кандидатов для фотокаталитических приложений [7]. Однако к его главным недостаткам относят высокую скорость рекомбинации электронно-дырочных пар. Одним из подходов к повышению эффективности процессов разделения и переноса зарядов в полупроводниках является создание нанокomпозитных материалов [8]. Сообщается, что модификация ZnO различными оксидами металлов, такими как TiO<sub>2</sub> [9], WO<sub>3</sub> [10], SnO<sub>2</sub> [11], позволяет повысить его фотокаталитическую активность. В качестве компонента композитного фотокатализатора могут быть использованы вольфраматы ряда металлов MeWO<sub>4</sub> (Me = Pb, Ni, Cu, Zn), среди которых ZnWO<sub>4</sub> демонстрирует высокую эффективность и стабильность в различных экологических приложениях [12].

К наиболее распространенным методам получения композитов ZnO/ZnWO<sub>4</sub> относят жидкофазный синтез, в котором в качестве соединений-предшественников используют водные растворы солей соответствующих металлов [13]. Однако электрохимические методы получения каталитически активных материалов, в том числе и для процессов фотоиндуцируемого катализа, в последние годы привлекают большое внимание благодаря их простоте, экологичности и высокой производительности [14, 15].

В настоящей работе серия нанокomпозитов ZnO/ZnWO<sub>4</sub> была получена на основе нанопорошков ZnO и WO<sub>3</sub>, электрохимически синтезированных под действием переменного импульсного тока. Впервые была показана возможность применения ZnO/ZnWO<sub>4</sub> в качестве фотоанодного материала проточного фототопливного элемента с использованием сульфатного электролита с добавлением органического и неорганического топлива.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки ZnO получали путем электрохимического окисления цинковых электродов в водном растворе 1 М BaCl<sub>2</sub> под действием переменного импульсного тока (ПИТ) со средней плотностью 2.4 : 1.2 А/см<sup>2</sup> по методике, описанной ранее [16]. Синтез наночастиц WO<sub>3</sub> проводили в водном растворе 1 М NH<sub>4</sub>Cl под действием ПИТ со средней плотностью 3 : 3 А/см<sup>2</sup>, аналогично [6]. Для получения нанокomпозитов ZnO/ZnWO<sub>4</sub> различного состава порошок ZnO (200 мг) смешивали с порошком WO<sub>3</sub> (5; 15; 40; 60 мг) в бидистиллированной воде, диспергировали в ультразвуковой ванне и оставляли перемешиваться на всю ночь. Полученную суспензию помещали в реактор гидротермального синтеза и

нагревали до 140°C. Синтез проводили в течение 2 ч, затем суспензию охлаждали до комнатной температуры. После синтеза полученный порошок промывали дистиллированной водой, отделяли центрифугированием, сушили при температуре 80°C и прокаливали при 500°C в течение 3 ч.

Идентификацию фаз и кристаллической структуры материалов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре (CuK<sub>α</sub> излучение, λ = 0.15418 нм). Образцы обозначали ZnW0, ZnW2, ZnW6, ZnW16, ZnW22, где 0; 2; 6; 16; 22 – содержание фазы ZnWO<sub>4</sub> (%) в образце, которое определяли путем обработки полученных дифрактограмм по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения MAUD. Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на раман-спектрометре с длиной волны лазера 532 нм. Морфологические особенности исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием микроскопа JEOL JEM-2100 (ускоряющее напряжение 200 кВ). Энергодисперсионные спектры (ЭДС) записывали с помощью сканирующего электронного микроскопа, снабженного энергодисперсионным детектором EDAX Genesis 2000 XMS 30.

Фотоэлектрохимическое поведение нанокomпозитов ZnO/ZnWO<sub>4</sub> с различным соотношением фаз в качестве фотоанодных материалов было изучено с помощью метода линейной вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке в интервале потенциалов от 0.2 до 1.3 В (относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)) со скоростью развертки 10 мВ/с под действием прерывистого солнечного излучения (ксеноновая лампа, 100 мВт/см<sup>2</sup>) в водном растворе электролита 0.5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.25 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Фотоаноды на основе ZnO/ZnWO<sub>4</sub> готовили путем послойного нанесения на стеклянные подложки, покрытые оксидом олова с фтором (FTO), 100 мкл суспензии ZnO/ZnWO<sub>4</sub> (50 мг) в изопропанол (500 мкл) методом центрифугирования (SpinNXG-P1) со скоростью 3000 об./мин и последующего отжига в течение 30 мин при 300°C.

Нанокomпозит с оптимальным составом использовали в качестве материала фотоанода (геометрическая площадь 1 см<sup>2</sup>) фотокаталитического топливного элемента. Для изготовления катодной части Pt/C катализатор (5.7 мг, 40% Pt) суспендировали в ацетоне (17 мл), деионизированной воде (35 мл) и Nafion (16 мкл, 10 мас. %) в течение 30 мин. Затем суспензию равномерно наносили на газодиффузионный слой (Freudenberg H23C8, 4 см<sup>2</sup>), при этом загрузка Pt составляла 0.4 мг см<sup>-2</sup>. После этого ГДС с нанесенным катализатором сушили на воздухе до полного удаления растворителя. Протонпроводящая мембрана

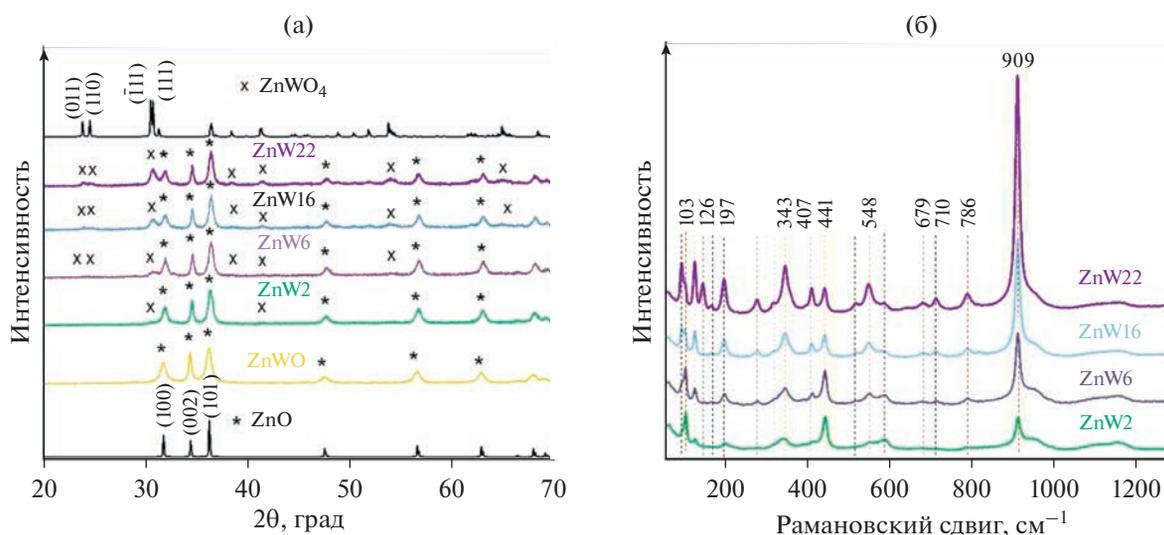


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и спектры комбинационного рассеяния (б) нанокompозитов с различным содержанием фазы ZnWO<sub>4</sub>.

Nafion (DuPont) размещалась между анодным и катодным пространством системы. Вольт-амперные ( $J-E$ ) и мощностные ( $J-P$ ) характеристики ФТЭ снимали с помощью потенциостата-гальваностата (P-45X, Electrochemical Instruments). В качестве анолита использовали водный раствор 0.5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавлением неорганического (0.25 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) или органического (5 мМ глюкозы) топлива. В качестве католита использовали водный раствор 0.5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Процесс проводили при постоянном барботировании азотом и кислородом анодного и катодного пространства, соответственно, в циркуляционном режиме (скорость циркуляции электролита 30 мл/мин). В качестве источника симулированного солнечного света использовали ксеноновую лампу (мощность излучения 100 мВт/см<sup>2</sup>).

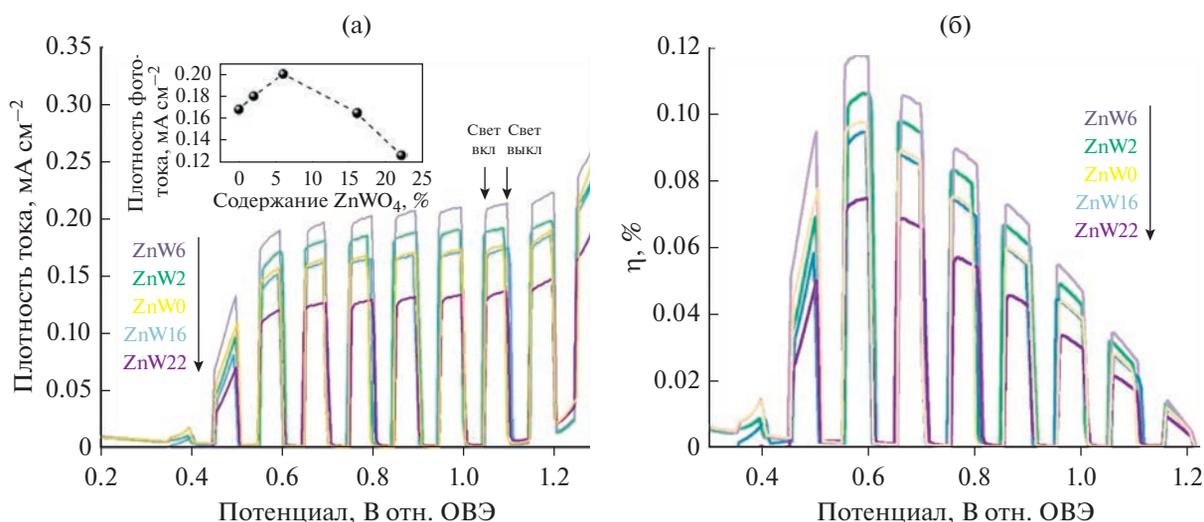
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 1а), образцы ZnW2, ZnW6, ZnW16, ZnW22 представляют собой бифазные материалы, основной фазой которых является гексагональный вюрцит ZnO (JCPDS 80-0075) с наиболее интенсивными отражениями от плоскостей (100), (002) и (101). Дополнительно присутствуют рефлексы, соответствующие фазе ZnWO<sub>4</sub> с моноклинной структурой вольфрамита (JCPDS 150774). Дифрактограмма образца ZnW2 содержит интенсивные дифракционные пики, характерные для чистого ZnO, наряду с достаточно слабыми отражениями от фазы ZnWO<sub>4</sub>, что связано с ее малым количеством (~2%) в композите. С увеличением содержания W в материалах интенсивность пиков ZnWO<sub>4</sub> возрастает. Для сравнения

приведена дифрактограмма исходного материала — однофазного ZnO (образец ZnW0).

Состав нанокompозитов дополнительно анализировали методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 1б). Все образцы характеризуются интенсивными пиками при 103 и 441 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют модам первого порядка ZnO с гексагональной структурой вюрцита (E<sub>2</sub><sup>Low</sup> и E<sub>2</sub><sup>High</sup>) [17]. При увеличении содержания вольфрама возрастает интенсивность пиков при 909 и 343 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют валентным колебаниям связей W—O в октаэдрах WO<sub>6</sub>. Полосы при 786, 548, 407, 197 и 126 см<sup>-1</sup> обусловлены симметричным растяжением октаэдров ZnO<sub>6</sub>. Полосы, расположенные при 710 и 679 см<sup>-1</sup> соответствуют движениям октаэдров WO<sub>6</sub> относительно Zn<sup>2+</sup> [18]. Положения мод КР для ZnO и ZnWO<sub>4</sub>, полученные в данной работе, согласуются с ранее представленными в литературе [17, 18]. Небольшие различия могут быть связаны с такими факторами, как средний размер нанокристаллов, изменение длины связи, взаимодействие между кластерами [ZnO<sub>6</sub>] и [WO<sub>6</sub>] и различной степени их искажения в кристаллической решетке в результате различных условий синтеза материалов. Таким образом, подтверждено, что синтезированные порошки являются нанокompозитами ZnO и ZnWO<sub>4</sub>.

На рис. 2а приведены линейные вольтамперограммы ZnO/ZnWO<sub>4</sub>/FTO с различным содержанием фазы ZnWO<sub>4</sub>, полученные при облучении симулированным солнечным светом в режиме вкл/выкл. Все фотоэлектроды в темноте продемонстрировали чрезвычайно низкую плотность фототока, близкую к нулю. При освещении све-



**Рис. 2.** Линейные вольтамперограммы (а) и квантовая эффективность (б) фотоэлектродов ZnO/FTO и ZnO/ZnWO<sub>4</sub>/FTO. Условия: электролит 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, скорость развертки потенциала 10 мВ/с, прерывистое солнечное излучение 100 мВт/см<sup>2</sup>.

том происходила генерация анодного фототока при потенциале начала фототока ( $E_{on}$ ) ~ 0.31 В (отн. ОВЭ). Аналогичное значение  $E_{on}$  ~ 0.38 В наблюдалось для ZnO, допированного иттрием [19]. При дальнейшем увеличении приложенного потенциала плотность фототока возрастает, что связано с эффективным протеканием процессов разделения и переноса фотогенерированных носителей заряда. Кроме того, с увеличением содержания ZnWO<sub>4</sub> фототок сначала увеличивается, а затем падает (вставка к рис. 2а).

По уравнению (1) [20] была рассчитана квантовая эффективность ( $\eta$ ) процесса фотоэлектрохимического разложения воды на фотоэлектродах ZnO/ZnWO<sub>4</sub>/FTO (рис. 2б):

$$\eta = \left[ \frac{J(1.23 - V_{bias})}{P} \right] \times 100\%, \quad (1)$$

где  $J$  – плотность фототока, mA/cm<sup>2</sup>;  $V_{bias}$  – приложенный потенциал, В;  $P$  – мощность светового потока, мВт/см<sup>2</sup>.

Полученные значения  $\eta$  как функция прикладываемого потенциала представлены на рис. 2б. Квантовая эффективность возрастала в ряду ZnW22, ZnW16, ZnW0, ZnW2, ZnW6 аналогично зависимости плотности фототока от состава нанокompозита. Таким образом, образец с содержанием ZnWO<sub>4</sub> ~ 6% продемонстрировал максимальные значения фототока (~0.2 mA/cm<sup>2</sup>) и квантовой эффективности (~0.12%).

ЭДС-спектры образца ZnW6 дополнительно подтверждают наличие вольфрама в составе нанокompозита (рис. 3а, 3б), равномерно распре-

ленного по его поверхности (рис. 3в). На ПЭМ-фотографии видно образование хорошо закристаллизованных наночастиц преимущественно вытянутой формы (рис. 3г). С помощью ПЭМ высокого разрешения (рис. 3д) были определены величины межплоскостных расстояний 0.363 и 0.261 нм, соответствующие плоскостям (011) и (002) в структуре ZnWO<sub>4</sub> и ZnO [21], что позволяет судить о наличии межфазных границ в синтезированном нанокompозите. Поверхность контакта между ZnO и ZnWO<sub>4</sub> может выступать в роли активного центра, предотвращающего быструю рекомбинацию электронно-дырочных пар [22]. Так, увеличение эффективности фоторазложения органических красителей и антибиотиков наблюдали в присутствии композитных фотокатализаторов на основе оксида цинка, таких как ZnO/ZnWO<sub>4</sub> и CoWO<sub>4</sub>/ZnO, вследствие синергетического эффекта их компонентов [22–24].

Фотоэлектрод ZnO/ZnWO<sub>4</sub>/FTO на основе ZnW6 был в дальнейшем использован в качестве фотоданоды ФТЭ (фоновый электролит – 0.5 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Для повышения эффективности процессов генерации электричества используют различные органические и неорганические “топлива” [25]. Добавление соединений, обладающих электронно-донорными свойствами, препятствует рекомбинации электронно-дырочных пар, образующихся в фотокаталитическом процессе. В качестве неорганического топлива часто используют сульфиты, в больших количествах образующихся в процессах мокрой сероочистки. Сульфит имеет небольшой стандартный восстановительный по-

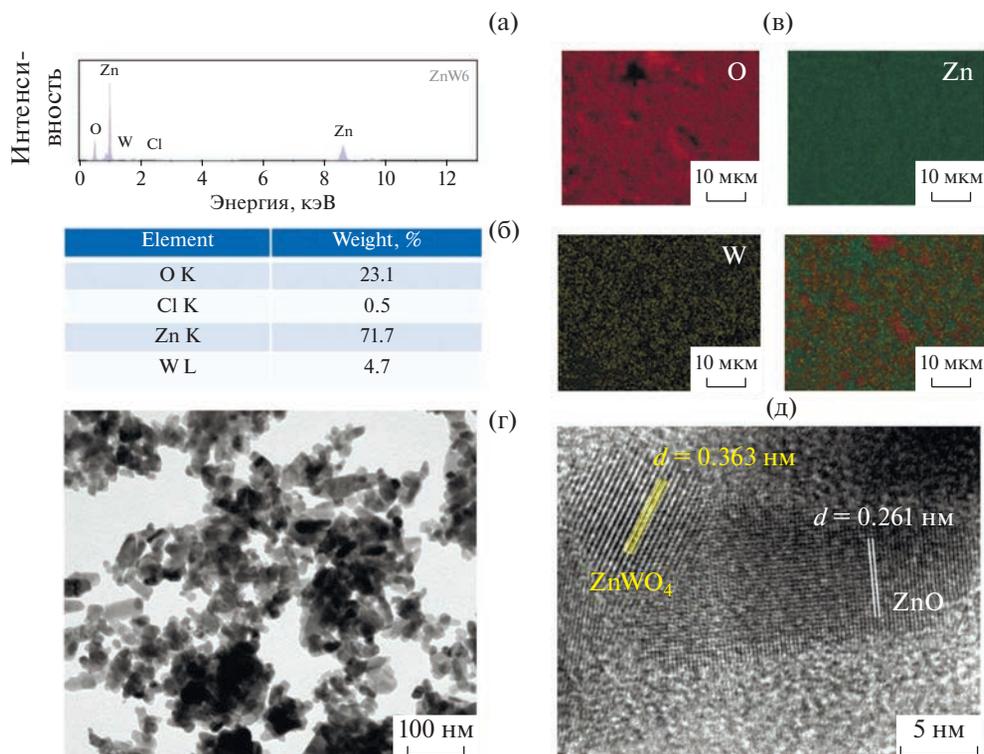


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр (а), элементный анализ (б), элементное картирование поверхности (в), ПЭМ (г) и ПЭМВР (д) фотографии образца ZnW6.

тенциал, что облегчает его фотоокисление [26]. С практической точки зрения, к важным органическим топливам относят биомассу и продукты ее переработки, в том числе крахмал, целлюлозу, лигнин и глюкозу [27]. На рис. 4 приведены вольт-амперные и мощностные зависимости ФТЭ, полученные под действием солнечного излучения. Значения напряжения разомкнутой цепи  $E_{oc}$  и максимальной мощности  $P_{max}$  составили 750 мВ и 41.3 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно, в присутствии фонового электролита Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 450 мВ и

51.8 мВт/см<sup>2</sup> при добавлении к нему Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Максимальные значения  $E_{oc}$  и  $P_{max}$ , которые составили 850 мВ и 85.8 мВт/см<sup>2</sup> соответственно, были достигнуты при использовании Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавлением глюкозы. Характеристики ZnO/ZnWO<sub>4</sub>/FTO, синтезированного в настоящей работе, не уступают характеристикам Zn-содержащих композитов и других полупроводниковых материалов, описанных в литературе в качестве фотоанодов ФТЭ (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение эффективности ФТЭ с использованием различных нанокompозитов на основе ZnO и других материалов в качестве фотоанода

Материал	Топливо	Электролит	$E_{oc}$ , мВ	$P_{max}$ , мВт/см <sup>2</sup>	Ссылка
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /ZnO	Сточные воды	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	414	2.7	[28]
WO <sub>3</sub> /ZnO/Zn	Фенол	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	759	57.4	[29]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Уксусная кислота	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	520	8.1	[30]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Фенол	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	350	3.1	[30]
BiVO <sub>4</sub>	Глюкоза	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	560	24.9	[27]
ZnO/ZnWO <sub>4</sub>	Глюкоза	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	850	85.8	Настоящая работа

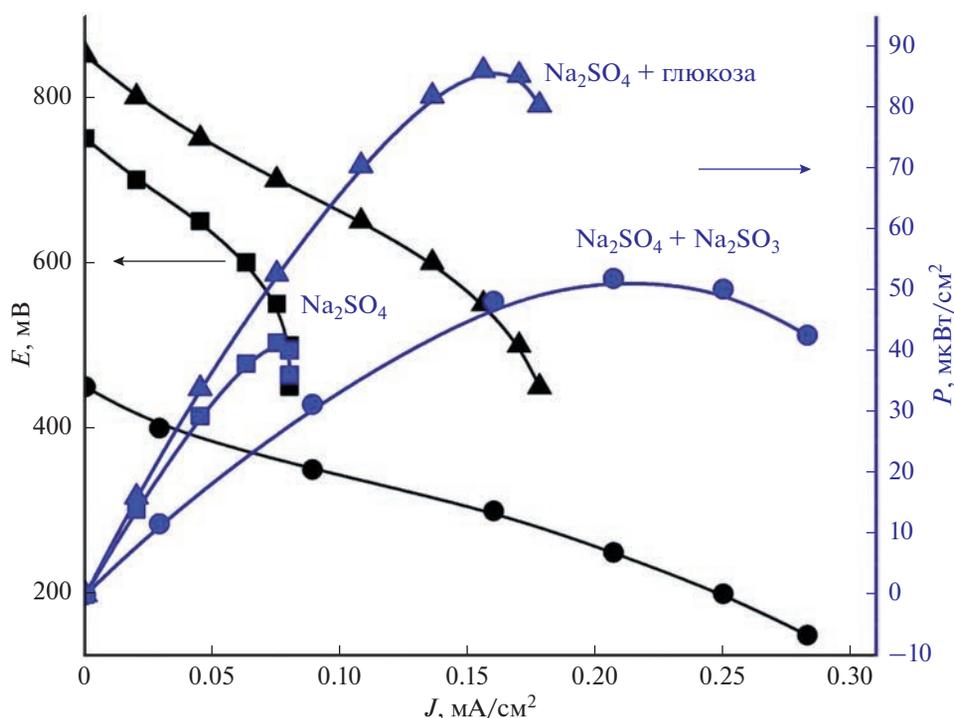


Рис. 4. Графики зависимости тока от напряжения и тока от мощности ФТЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе нанопорошков ZnO и WO<sub>3</sub>, электрохимически синтезированных под действием переменного импульсного тока, получена серия наноконпозитов ZnO/ZnWO<sub>4</sub> с различным содержанием фазы ZnWO<sub>4</sub>. Комплексом физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, энергодисперсионный микроанализ) доказано образование материала смешанного состава ZnO/ZnWO<sub>4</sub> с равномерным распределением элементов (Zn, W, O) по поверхности наноконпозита. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано формирование границы раздела фаз ZnO и ZnWO<sub>4</sub>, которая может выступать в роли активного центра, уменьшающего рекомбинацию электронно-дырочных пар. Определен оптимальный состав наноконпозита (94% ZnO, 6% ZnWO<sub>4</sub>), обеспечивающий генерацию максимального фототока (~0.2 mA cm<sup>-2</sup>) под действием солнечного излучения. ZnO/ZnWO<sub>4</sub>/FTO был использован в качестве фотоанодного материала проточного фото топливного элемента с использованием сульфатного электролита с добавлением органического (глюкоза) и неорганического (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) топлива. Максимальные значения  $E_{oc}$  и  $P_{max}$ , которые составили 850 мВ и 85.8 мкВт/см<sup>2</sup> соответственно, были достигнуты при использовании Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавлением глюкозы. Таким образом, синтези-

рованный наноконпозит ZnO/ZnWO<sub>4</sub> может быть перспективен для процессов переработки компонентов биомассы с одновременной генерацией электроэнергии в ФТЭ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00079, <https://rscf.ru/project/21-79-00079/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Isaev, A.B., Shabanov, N.S., Sobola, D., Kaviyarasu, K., Ismailov, A.M., and Omarov, G.M., ZnO/Chalcogenides Semiconductor Heterostructures for Photoelectrochemical Water Splitting, in *Nanomaterials for Energy Conversion, Biomedical and Environmental Applications*, Kasinathan, K., Elshikh, M.S., and Al Farraj, D.A.-A., Editors. 2022, Singapore: Springer Nature, p. 3-35. [https://doi.org/10.1007/978-981-19-2639-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-19-2639-6_1)
2. Grinberg, V.A., Emets, V.V., Maiorova, N.A., Maslov, D.A., Averin, A.A., Polyakov, S.N., Molchanov, S.P., Levin, I.S., and Tsodikov, M.V., Photoelectrochemical Activity of Nanosized Titania, Doped with Bismuth and Lead, in Visible Light Region, *Prot. Met.*

- Phys. Chem. Surf.*, 2019, vol 55, p. 55.  
<https://doi.org/10.1134/S207020511901012X>
3. Kageshima, Y., Wada, H., Teshima, K., and Nishikiori, H., Hydrogen evolution and electric power generation through photoelectrochemical oxidation of cellulose dissolved in aqueous solution, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2023, vol. 327, p. 122431.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122431>
  4. Ismael, M., Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review, *Fuel*, 2021, vol. 303, p. 121207.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121207>
  5. Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Kolesnikov, E., Leontyev, I., Kaichev, V., Zhigunov, D., Faddeev, N., Kuriganova, A., and Smirnova, N., Fabrication of nano-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase junction by pulse alternating current synthesis for enhanced photoelectrochemical performance: Unravelling the role of synthetic conditions, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 10986.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.293>
  6. Tsarenko, A., Gorshenkov, M., Yatsenko, A., Zhigunov, D., Butova, V., Kaichev, V., and Ulyankina, A., Electrochemical Synthesis-Dependent Photoelectrochemical Properties of Tungsten Oxide Powders, *Chem Engineering*, 2022, vol. 62, p. 31.  
<https://doi.org/10.3390/chemengineering6020031>
  7. Mika, K., Syrek, K., Uchacz, T., Sulka, G.D., and Zaraska, L., Dark nanostructured ZnO films formed by anodic oxidation as photoanodes in photoelectrochemical water splitting, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 414, p. 140176.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140176>
  8. Wannapop, S. and Somdee, A., Effect of citric acid on the synthesis of ZnWO<sub>4</sub>/ZnO nanorods for photoelectrochemical water splitting, *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, vol. 115, p. 107857.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107857>
  9. Navarro-Gázquez, P.J., Blasco-Tamarit, E., Muñoz-Portero, M.J., Solsona, B., Fernández-Domene, R.M., Sánchez-Tovar, R., and García-Antón, J., Influence of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> concentration during the ZnO electrodeposition on TiO<sub>2</sub> nanosponges used in photoelectrochemical applications, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, p. 14460.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.339>
  10. Chen, Y., Wang, L., Gao, R., Zhang, Y.-C., Pan, L., Huang, C., Liu, K., Chang, X.-Y., Zhang, X., and Zou, J.-J., Polarization-Enhanced direct Z-scheme ZnO-WO<sub>3-x</sub> nanorod arrays for efficient piezoelectric-photoelectrochemical Water splitting, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, vol. 259, p. 118079.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118079>
  11. Uchiyama, H., Nagao, R., and Kozuka, H., Photoelectrochemical properties of ZnO-SnO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel method, *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 554, p. 122.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.196>
  12. He, G., Mi, Y., Wang, D., Zhang, B., Zheng, D., Bai, Y., and Shi, Z., Synthesis Methods and Applications of Semiconductor Material ZnWO<sub>4</sub> with Multifunctions and Multiconstructions, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, p. 2100733.  
<https://doi.org/10.1002/ente.202100733>
  13. Jaramillo-Páez, C., Navío, J.A., Puga, F., and Hidalgo, M.C., Sol-gel synthesis of ZnWO<sub>4</sub>-(ZnO) composite materials. Characterization and photocatalytic properties, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2021, vol. 404, p. 112962.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112962>
  14. Gao, D., Li, H., Wei, P., Wang, Y., Wang, G., and Bao, X., Electrochemical synthesis of catalytic materials for energy catalysis, *Chinese J. Catal.*, 2022, vol. 43, p. 1001.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63940-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63940-2)
  15. Kromer, M.L., Monzó, J., Lawrence, M.J., Kolodziej, A., Gossage, Z.T., Simpson, B.H., Morandi, S., Yanson, A., Rodríguez-López, J., and Rodríguez, P., High-Throughput Preparation of Metal Oxide Nanocrystals by Cathodic Corrosion and Their Use as Active Photocatalysts, *Langmuir*, 2017, vol. 33, p. 13295.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02465>
  16. Ulyankina, A., Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Leontyev, I., Zhigunov, D., Konstantinova, E., Lastovina, T., Tolasz, J., Henych, J., Licciardello, N., Cuniberti, G., and Smirnova, N., Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water at nano-ZnO prepared by pulse alternating current electrochemical synthesis, *J. Water Process. Eng.*, 2021, vol. 40, p. 101809.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101809>
  17. Mediouni, N., Guillard, C., Dappozze, F., Khrouz, L., Parola, S., Colbeau-Justin, C., Amara, A.B.H., Rhaïem, H.B., Jaffrezic-Renault, N., and Namour, P., Impact of structural defects on the photocatalytic properties of ZnO, *J. Hazard. Mater. Adv.*, 2022, vol. 6, p. 100081.  
<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100081>
  18. Gonçalves, R.F., Longo, E., Marques, A.P.A., Silva, M.D.P., Cavalcante, L.S., Nogueira, I.C., Pinatti, I.M., Pereira, P.F.S., and Godinho, M.J., Structural investigation and photoluminescent properties of ZnWO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> nanocrystals, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2017, vol. 28, p. 15466.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7434-0>
  19. Wei, Y., Wang, L., and Chen, C., Yttrium doping enhances the photoelectrochemical water splitting performance of ZnO nanorod array films, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 896, p. 163144.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163144>
  20. Masoumi, Z., Tayebi, M., Kolaei, M., and Lee, B.-K., Improvement of surface light absorption of ZnO photoanode using a double heterojunction with α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite to enhance photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.*, 2023, vol. 608, p. 154915.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154915>
  21. Li, P., Zhao, X., Jia, C.-j., Sun, H., Sun, L., Cheng, X., Liu, L., and Fan, W., ZnWO<sub>4</sub>/BiOI heterostructures with highly efficient visible light photocatalytic activity: the case of interface lattice and energy level match, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 3421.  
<https://doi.org/10.1039/C3TA00442B>
  22. Hao, Y., Zhang, L., Zhang, Y., Zhao, L., and Zhang, B., Synthesis of pearl necklace-like ZnO-ZnWO<sub>4</sub> heterostructures with enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B, *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, p. 26179.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA28766B>

23. Savić, T.D., Validžić, I.L., Novaković, T.B., Vuković, Z.M., and Čomor, M.I., A Synergy of ZnO and ZnWO<sub>4</sub> in Composite Nanostructures Deduced from Optical Properties and Photocatalysis, *J. Clust. Sci.*, 2013, vol. 24, p. 679.  
<https://doi.org/10.1007/s10876-013-0562-7>
24. Leeladevi, K., Arunpandian, M., Vinoth Kumar, J., Chellapandi, T., Mathumitha, G., Lee, J.-W., and Nagarajan, E.R., CoWO<sub>4</sub> decorated ZnO nanocomposite: Efficient visible-light-activated photocatalyst for mitigation of noxious pollutants, *Physica B Condens. Matter*, 2022, vol. 626, p. 413493.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413493>
25. Kurenkova, A.Y., Yakovleva, A.Y., Saraev, A.A., Gerasimov, E.Y., Kozlova, E.A., and Kaichev, V.V., Copper-Modified Titania-Based Photocatalysts for the Efficient Hydrogen Production under UV and Visible Light from Aqueous Solutions of Glycerol, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, p. 3106.  
<https://doi.org/10.3390/nano12183106>
26. Sena, I.C., Sales, D.d.O., Andrade, T.S., Rodriguez, M., da Silva, A.C., Nogueira, F.G.E., Rodrigues, J.L., de Mesquita, J.P., and Pereira, M.C., Photoassisted chemical energy conversion into electricity using a sulfite-iron photocatalytic fuel cell, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 881, p. 114940.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114940>
27. He, L., Yang, Z., Gong, C., Liu, H., Zhong, F., Hu, F., Zhang, Y., Wang, G., and Zhang, B., The dual-function of photoelectrochemical glucose oxidation for sensor application and solar-to-electricity production, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 882, p. 114912.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114912>
28. Yong, Z.-J., Lam, S.-M., Sin, J.-C., Zeng, H., Mohamed, A.R., and Jaffari, Z.H., Boosting sunlight-powered photocatalytic fuel cell with S-scheme Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnO nanorod array composite photoanode, *Inorg. Chem. Commun.*, 2022, vol. 143, p. 109826.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109826>
29. Lam, S.-M., Sin, J.-C., Lin, H., Li, H., Lim, J.W., and Zeng, H., A Z-scheme WO<sub>3</sub> loaded-hexagonal rod-like ZnO/Zn photocatalytic fuel cell for chemical energy recuperation from food wastewater treatment, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 514, p. 145945.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145945>
30. Xie, S., Ouyang, K., and Shao, Y., A solar responsive photocatalytic fuel cell with a heterostructured Zn-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-NTs photoanode and an air-breathing cathode, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 29201.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.059>