

В.О.Смілик, С.С. Фоманюк, Г.Я.Колбасов, І.А.Русецький

## ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ВАНАДАТІВ ВІСМУТУ ТА МІДІ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

\*e-mail: [VitaliySmilyk@i.ua](mailto:VitaliySmilyk@i.ua)

Методом електрохімічного синтезу із застосуванням інтерферометричного контролю отримані плівки  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  та  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ . Показано, що вони поглинають світло у довгохвильовій ділянці сонячного спектру і мають хорошу адгезію з оптично прозорою підкладкою  $\text{SnO}_2$ . З аналізу спектрів фотоструму визначено, що фотоелектрохімічна ефективність кристалічних плівок  $\text{BiVO}_4$  залежить від їх товщини. Плівки  $\text{BiVO}_4$  товщиною 80–150 нм показали вищі величини квантового виходу фотоструму порівняно з плівками 0.5–1 мкм. З допомогою РФА знайдено, що після відпалу при 500 °С плівки  $\text{BiVO}_4$  та  $\text{WO}_3$  кристалізуються до структури моноклінного шеселіту. Встановлено, що шар  $\text{WO}_3$  у гетероструктурі  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  підвищує її загальну фотоелектрохімічну ефективність в ультрафіолетовій та ближній видимій областях спектру. Залежно від умов термообробки ширина забороненої зони отриманих плівок  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  становить від 1.4 до 2.2 eВ, що дозволяє їх використовувати в якості фотоанодів для фотоелектрохімічного розкладання води та виділення кисню та водню.

**К л ю ч о в і с л о в а:** електрохімічний синтез, кристалічні плівки, квантовий вихід фотоструму, гетероструктура.

*ВСТУП.* Актуальною задачею для отримання ефективних фотоелектрохімічних «сонячних» комірок є розробка простих методів одержання фотоелектродів з широким діапазоном фоточутливості, стійких до фотокорозії. У даній роботі нами досліджені фотоелектрохімічні характеристики ванадатів міді та вісмуту  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  і  $\text{BiVO}_4$ , які можуть поглинати видиме світло у довгохвильовій області сонячного спектру та працювати в парі як фотоанод ( $\text{BiVO}_4$ ) та фотокатод  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  у фотоелектрохімічній комірниці для отримання водню та кисню [1]. Теоретична ефективність конверсії сонячної енергії у хімічну енергію водню ванадату вісмуту наближається приблизно до 9.2 % з максимумом густини

струму  $7.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [2]. Однак генерація фотоструму  $\text{BiVO}_4$  фотоанодами зазвичай обмежена високою електронно-дірковою рекомбінацією та низькою ефективністю переносу заряду на міжфазній межі розділу, тому густина фотоструму значно нижча, ніж теоретично передбачене значення. Фотоелектрохімічні властивості  $\text{BiVO}_4$ , такі як густина носіїв заряду або рівень енергії (потенціалу) енергетичних зон, можуть бути залежними від рівня їх легування або створення різних композитивів, і це може поліпшити ефективність фотоперетворення за рахунок зниження рекомбінації та підвищення провідності. Слід також зазначити, що  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  завдяки вузькій ширині забороненої зони здатен поглинати

© В.О.Смілик, С.С. Фоманюк, Г.Я.Колбасов, І.А.Русецький, 2019

видиме світло в майже всій довгохвильовій області [3]. Але кількість літературних даних з дослідження фотоелектрохімічних властивостей  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  та  $\text{BiVO}_4$  є обмеженою [1, 3, 4], тому виникає необхідність у розробці методик синтезу fotocутливих плівок на їх основі та визначенні фотоелектрохімічних характеристик. Ванадат міді та вісмуту можна отримувати за простими і доступними методиками синтезу [3, 4], зокрема, електрохімічного синтезу [4]. Метод перспективний, оскільки дозволяє одержати напівпровідники заданого хімічного складу шляхом варіювання складом електроліту та параметрами синтезу. Крім того, застосування електрохімічного осадження є перспективним для отримання гетероструктур  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ , оскільки їх формування сприяє підвищенню швидкості фотоелектрохімічної реакції виділення кисню на фотоаноді за рахунок електрокаталітичних властивостей  $\text{WO}_3$  [5]. В основному такі гетероструктури синтезують методом «spin-coating» [6] або електрохімічним співосадженням  $\text{BiVO}_4$  та колоїдного розчину часток  $\text{WO}_3$  [5].

Метою роботи є дослідження впливу структури плівок на основі ванадатів міді та вісмуту, одержаних електрохімічним синтезом, на їх оптичні та фотоелектрохімічні властивості.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Електрохімічне осадження плівок  $\text{BiVO}_4$  та  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  проводили в гальваностатичному режимі з платиновим протилежним електродом. Для приготування розчинів використовували хімічні реактиви класу ч.д.а. Перед електроосадженням плівок підкладку  $\text{SnO}_2$  на склі знежирювали протягом 5 хв у розчині 2М  $\text{NaOH}$  та промивали дистильованою водою. Плівки  $\text{BiVO}_4$  отримували при анодному струмі  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  з кислого ( $\text{HNO}_3$ ) електроліту (рН 4.7) на основі 10 мМ  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  та 35 мМ  $\text{VOSO}_4$ . Плівки  $\text{WO}_3$  осаджували з перекисно-кислого розчину 0.1 моль/л  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 0.2 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН 1.1) катодним

струмом  $1.5 \text{ mA/cm}^2$ . Одержані плівки  $\text{BiVO}_4$  та  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  відпалювали на повітрі 3 години при  $500^\circ\text{C}$ . Плівки  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  отримували при катодному струмі  $1-0.5 \text{ mA/cm}^2$  з електроліту на основі лимонної кислоти – 20 г/л;  $\text{NaOH}$  – 40 ;  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$  – 4 ;  $\text{CuSO}_4$  – 2 г/л. Плівки відпалювали в аргоні 3 години при  $500^\circ\text{C}$ . Для вимірювання їх товщини під час росту застосовували метод двопробевої інтерферометрії (рис. 1, інтерферограми осадження  $\text{BiVO}_4$ ).

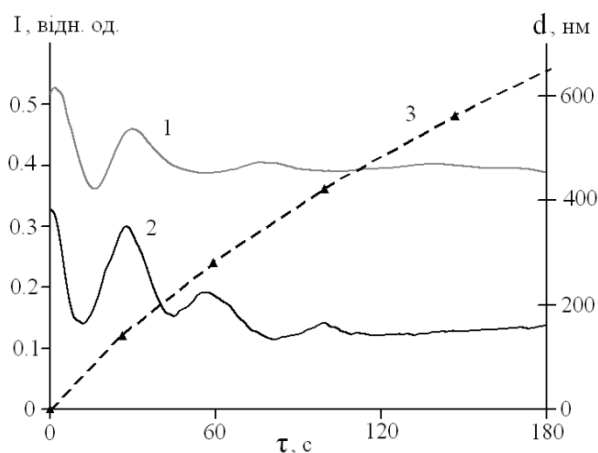


Рис. 1. Інтерферограми для двох променів ( $\lambda=500$  нм) з кутами падіння  $13$  (1) та  $60$  (2) градусів процесу осадження плівки струмом  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ . Пунктир (3) — залежність товщини зростаючої плівки від часу осадження в розчині на основі 10 мМ  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  та 35 мМ  $\text{VOSO}_4$ .

Метод заснований на реєстрації інтерферограм двох монохроматичних світлових променів з різними кутами відбиття від поверхні плівки, що осаджується, в процесі її зростання [6, 7]. Робочий електрод, яким є плівка на струмопровідній підкладці, розташований у двохелектродній комірці і поляризується від зовнішнього джерела струму. Для монохроматичного світлового променя з довжиною хвилі  $\lambda$  максимуми на інтерферограмі відповідають значенням товщини  $d$ , при яких оптична різниця ходу  $\Delta$  променів кратна цілому числу довжини хвилі, тобто  $\Delta = m \cdot \lambda$ , де

$m$  – порядок інтерференційних максимумів ( $m = 1, 2, 3\dots$ ). У цьому випадку значення  $d$  розраховували згідно з даними роботи [8]. Вимірювання електрохімічних та фотоелектрохімічних властивостей плівок проводили за допомогою потенціостату PGSTAT Elins (Росія). Платину використовували як протиелектрод, плівки — робочий електрод, а Ag/AgCl — електрод порівняння; властивості плівок досліджували в 0.1М розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Спектральні залежності фотоструму вимірювали в кварцевій комірці на установці, яка включала монохроматор МДР-2, а джерелом світла була ксенонова лампа ДКСШ-500 зі стабілізованим розрядним струмом. Оптичні спектри знімали на спектрофотометрі Perkin Elmer UV-Vis Lambda 35. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН 4. Стехіометрію плівок визначали із залученням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на основі скануючого електронного мікроскопа Philips cpx1 30.

Плівки ванадатів вісмуту отримували з кислих розчинів рН 4.8–5 на основі ванадил сульфату і нітрату вісмуту. Осадження плівок проводили при різних густинах струму, вимірюючи при цьому їх товщину методом однопроменевої інтерферометрії. З аналізу даних інтерферометричних досліджень було встановлено, що оптимальною густиною струму для осадження плівок є  $i = (0.5\text{--}1.0) \text{ mA/cm}^2$ . Розрахунок товщин плівки, що росте, від часу показав, що, незалежно від густини струму, спостерігається нелінійна залежність росту товщини плівки в часі (рис. 1).

У розчині ванадил сульфату (рис. 2, крива 1) спостерігається полицка струму в межах потенціалів 0.8–1.7 В, в розчині ванадил сульфату з нітратом вісмуту (крива 2) у межах цих потенціалів спостерігається хвиля струму з максимумом при 1.3 В. Згідно з діаграмою Пурбе, при потенціалах 0.4–1 В та рН 4.8–5 повинні утворюватись іони  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  [11, 16] (поличка на кривій 1 рис. 2). При потенціалах 0.8–1.3 В на аноді в розчині ва-

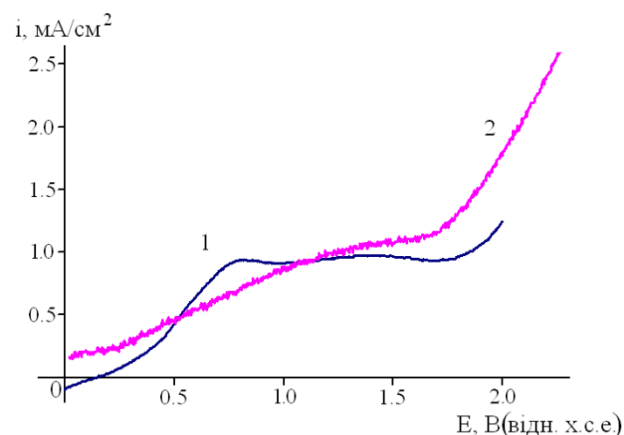


Рис. 2. Поляризаційні криві розчинів ванадил сульфату (1) та ванадил сульфату з нітратом вісмуту (2). Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с.

надил сульфату з нітратом вісмуту ми спостерігали утворення плівки  $\text{BiVO}_4$ , що відбувається, вірогідно, в результаті реакції іонів ванадієвої кислоти  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  з вісмутил іонами  $\text{BiO}^+$ , які існують при цих потенціалах [11, 16, 17].

Дослідження впливу товщини плівки  $\text{BiVO}_4$  на квантовий вихід фотоструму (рис. 3) показали, що товсті плівки 0.5–1 мкм мають нижчий квантовий вихід порівняно з плівками товщиною 80–150 нм. Цей факт можна пояснити фізичними властивостями полікристалічних плівок  $\text{BiVO}_4$ , а саме низькою провідністю [12, 13]. При чому на тонких плівках, як видно зі спектрів рис. 3, більший вклад у фотострум дає видиме світло у порівнянні з плівками товщиною більше 500 нм, де ділянка максимального квантового виходу фотоструму припадає на ближнє ультрафіолетове випромінювання.

Оптимальна товщина плівки  $\text{BiVO}_4$  лежить у межах 80–150 нм. При товщинах 0.5–1 мкм спостерігається зменшення величини квантового виходу фотоструму, оскільки частина енергії, що поглинається матеріалом, губиться, а саме, використовується на нагрів напіпровідника. При цьому має місце рекомбінація носіїв заряду, де повна енергія елек-

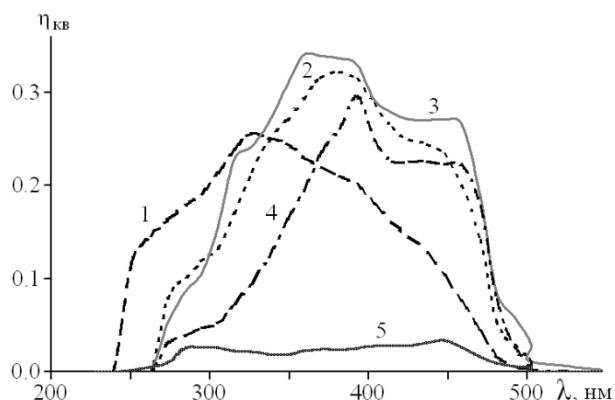


Рис. 3. Спектри квантового виходу фотоструму плівок  $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$  різної товщини: 1 – 40, 2 – 100, 3 – 280, 4 – 500, 5 – 1000 нм.

тронно-діркової пари ефективно розсіюється. В результаті рекомбінації енергія світла, яка була збережена при утворенні пари електрон-дірка, перетворюється у тепло і не може бути використана [15].

Завдяки аналізу рентгенограм порошків плівок  $\text{BiVO}_4$  та  $\text{BiVO}_4(\text{WO}_3)$  після термообробки при  $500^\circ\text{C}$  вдалось встановити, що вони складаються переважно з моноклінних  $\text{BiVO}_4$  та  $\text{WO}_3$  [14]. Відомо, що формування гетероструктури  $\text{BiVO}_4$  з  $\text{WO}_3$ , де обидві фази мають моноклінну модифікацію, сприяє підвищенню фотокаталітичної активності поверхні, поліпшує поділ зарядів і перешкоджає процесам рекомбінації, що приводить до росту фотопотенціалу і квантового виходу таких електродів [9, 10].

Дослідження спектральних характеристик показали (рис. 4), що моноклінні плівки  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  мають високі показники квантового виходу фотоструму (25–50 %) у широкій області спектру (300–500 нм), у той час як квантовий вихід фотоструму плівок  $\text{BiVO}_4$  в області 400–500 нм становить 25 %. Отже, за рахунок вкладу триоксиду вольфраму (рис. 4) можна збільшити загальний показник квантового виходу фотоструму, що сприятиме ефективному використанню таких плівок в якості фотоанодів. Оскільки триоксид вольфраму

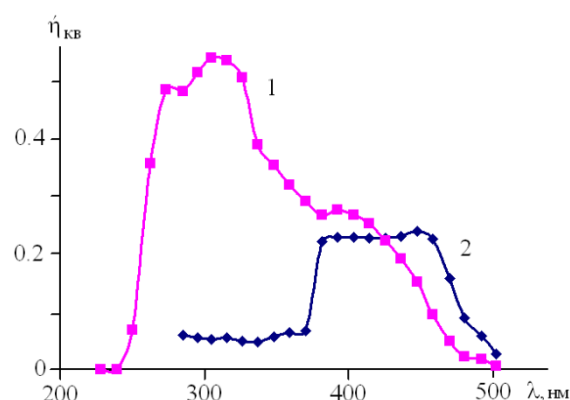


Рис. 4. Спектр квантового виходу фотоструму плівок:  $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  (1) та  $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$  (2).

має більше значення ширини забороненої зони, ніж у  $\text{BiVO}_4$ , то вільні електрони переходять із зони провідності  $\text{WO}_3$  у зону провідності  $\text{BiVO}_4$ , утворюючи позитивно заряджені дірки. Це сприяє ефективному поглинанню матеріалом квантів світла і високим показникам квантового виходу фотоструму в широкій області спектру. В свою чергу, вільні носії заряду переходять з валентної зони ванадату вісмуту у валентну зону триоксиду вольфраму, тим самим обумовлюючи домішкову провідність отриманої гетероструктури [15].

Ванадат міді одержували електрохімічним методом з лимоннокислих розчинів сульфату міді та ортованадату амонію. Аналіз діаграм Пурбе для іонів міді [18] та ванадію [11] та поляризаційних кривих у розчинах 1 (лимонна кислота – 20,  $\text{NaOH}$  – 40,  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$  – 4 г/л) та 2 (лимонна кислота – 20,  $\text{NaOH}$  – 40,  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$  – 4,  $\text{CuSO}_4$  – 2 г/л) дав змогу проаналізувати можливий склад катодного осаду (рис. 5). При потенціалах  $-0.6$ – $-0.8$  В у лужному середовищі в розчині 1 утворюються оксидні сполуки трьохвалентного ванадію [11]. В розчині 2 при цих потенціалах (крива 2) — оксид одновалентної міді  $\text{Cu}_2\text{O}$  [18] та оксидні сполуки трьохвалентного ванадію [11]. Відпал даних продуктів в аргоні, як було встановлено з аналізу енергодисперсійного рентгенівського спектру (EDAX) (рис. 6), дає змішаний

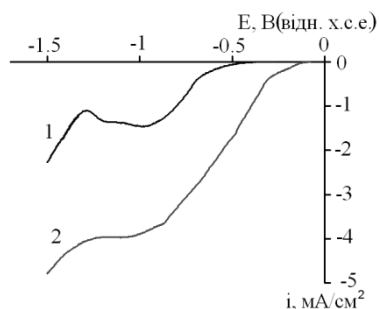


Рис. 6. Поляризаційні криві в розчинах 1(1) і 2(2).

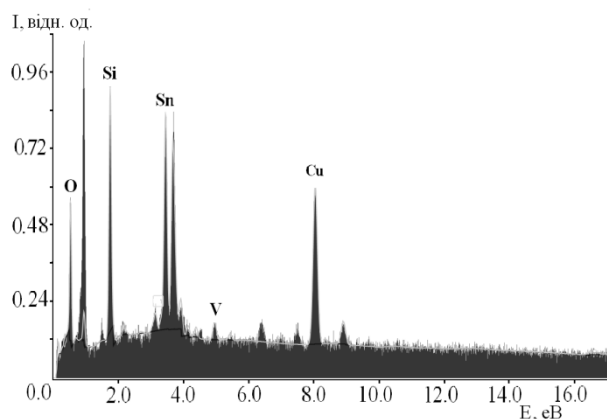


Рис. 5. EDAX-спектр елементів електрода  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ .

склад плівки, що містить  $\text{Cu}_2\text{O}$  і  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ .

З аналізу оптичних та фотоелектрохімічних досліджень (рис. 7, 8) встановлено, що плівки оксидів міді та ванадію фоточутливі в широкій ділянці видимого світла при катодному потенціалі  $-0.2$  В. З оптичних досліджень знайдено, що такі плівки мають непрямі переходи забороненої зони, оскільки, як видно з рис. 7, експериментальні криві добре спрямляються в координатах  $(\alpha h\nu)^{0.5} - (h\nu)$  для непрямих переходів [15].

Встановлено, що, залежно від умов термообробки, ширина забороненої зони отриманих плівок знаходиться в межах  $1.4-2.2$  еВ. З рис. 8 (крива 1) видно, що термообробка в аргоні сприяє зменшенню ширини забороненої зони порівняно з термообробкою на повітрі (крива 2).

Таким чином, порівнюючи спектри кван-

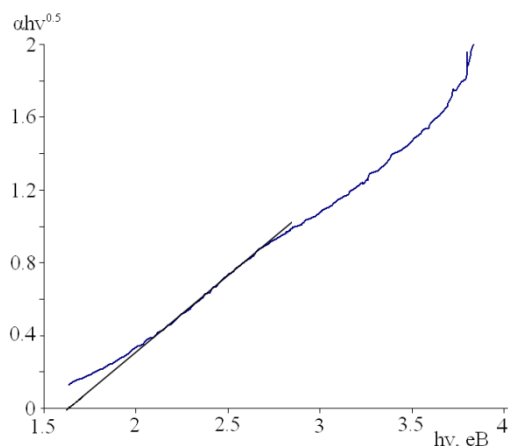


Рис. 7. Спектри оптичного поглинання плівок оксидів міді для непрямих переходів після 3 год термообробки при  $500$  °С на повітрі.

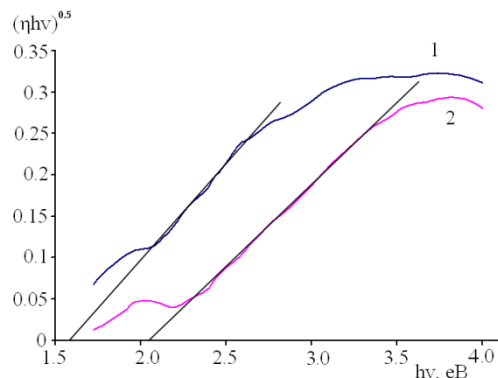


Рис. 8. Спектри квантового виходу плівок оксидів міді та ванадію, отриманих катодним електроосадженням з розчину на основі сульфату міді та ортованадату амонію після термообробки при  $500$  °С в аргоні (1) та на повітрі (2).

тового виходу фотоструму отриманих матеріалів (рис. 3, 8), можна зробити висновок, що ванадат вісмуту має більший показник квантового виходу фотоструму, на відміну від ванадату міді. Ванадат міді, в свою чергу, поглинає видиме світло у більш довгохвильовій ділянці спектру.

**ВИСНОВКИ.** Методом електрохімічного синтезу отримано плівки моноклінного  $\text{BiVO}_4$  та гетероструктури  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ . Встановлено, що формування такої гетероструктури сприяє загальному підвищенню кванто-

го виходу фотоструму в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектру.

Методом електрохімічного синтезу з лужного електроліту отримано композитні плівки ванадату міді та оксиду міді. З оптичних та фотоелектрохімічних досліджень випливає, що отримані плівки фоточутливі в широкій ділянці видимого світла. Встановлено, що залежно від умов термообробки ширина забороненої зони плівок становить ~1.4–2.2 еВ.

#### ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ ВИСМУТА И МЕДИ

В.О. Смильк\*, С.С. Фоманюк, Г.Я. Колбасов, И.А. Русецкий

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*  
\* e-mail: [VitaliySmilyk@i.ua](mailto:VitaliySmilyk@i.ua)

Методом електрохімічного синтезу з використанням інтерферометричного контролю товщини плінок при їх осажденні отримані плівки  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  і  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ . Показано, що плівки поглинають світло в довгохвильовій області сонячного спектра. Отримані матеріали також мають хорошу адгезію з оптично прозорою підложкою  $\text{SnO}_2$ . З аналізу спектрів фототока визначено, що фотоелектрохімічна ефективність кристалічних плінок  $\text{BiVO}_4$  залежить від їх товщини. Плівки  $\text{BiVO}_4$  товщиною 80–150 нм показали високі величини квантового виходу фототока порівняно з плівками товщиною 0,5–1 мкм. З допомогою РФА знайдено, що після отжига при 500 °С плівки  $\text{BiVO}_4$  і  $\text{WO}_3$  кристалізуються в структуру моноклінного шееліта. Встановлено, що шар  $\text{WO}_3$  в гетероструктурі  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  підвищує її загальну фотоелектрохімічну ефективність в ультрафіолетовій і ближній видимій областях спектра. В залежності від умов термообробки ширина забороненої зони отриманих плінок  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  становить від 1.4 до 2.2 еВ, що дозволяє використовувати їх як фотоаноди фотоелектрохімічних перетворювачів сонячної енергії.

К л ю ч е в ы е с л о в а: електрохімічний синтез, кристалічні плівки, квантовий вихід фототока, гетероструктура.

#### PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF FILMS BASED ON BISMUTH AND COPPER VANADATES

V.O. Smilyk\*, S.S. Fomaniyk, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskiy

*V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

\*e-mail: [VitaliySmilyk@i.ua](mailto:VitaliySmilyk@i.ua)

$\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  films were obtained by the method of electrochemical synthesis using interferometric control of the film thickness during their deposition. It is shown that films absorb light in the long-wave region of the solar spectrum. The materials obtained also have good adhesion with the optically transparent substrate  $\text{SnO}_2$ . From the analysis of the photocurrent spectra, it was determined that the photoelectrochemical efficiency of  $\text{BiVO}_4$  crystalline films depends on the thickness of such films.  $\text{BiVO}_4$  films with a thickness of 80–150 nm showed high values of the quantum yield of the photocurrent as compared with films with a thickness of 0.5–1  $\mu\text{m}$ . From XRD, it was established that after annealing at 500 °C, the films  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{WO}_3$  crystallize into the structure of monoclinic scheelite. It has been established that the  $\text{WO}_3$  layer in the  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  heterostructure increases its overall photoelectrochemical efficiency in the ultraviolet and near visible regions of the spectrum. It was established that, depending on the heat treatment conditions, the band gap of the obtained  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  films is from 1.4 to 2.2 eV, which allows them to be used as photoanodes for photoelectrochemical converters of solar energy. Due to the narrow width of the bandgap,  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  can absorb visible light in almost the entire long-wave region. But the literature data on photoelectrochemical properties of  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  and  $\text{BiVO}_4$  are limited, in this connection there is a need for the development of techniques for the synthesis of photosensitive films based on  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  and  $\text{BiVO}_4$  and their photoelectrochemical cha-

racteristics. In this paper we investigate the photoelectrochemical characteristics of  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  and  $\text{BiVO}_4$  which can absorb visible light in the long-wave region of the solar spectrum and work in pairs as a photoanode ( $\text{BiVO}_4$ ) and a photocathode of  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  in a photoelectrochemical cell for the production of hydrogen and oxygen.

**Key words:** electrochemical synthesis, crystalline films, quantum photocurrent yield, heterostructures.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Huang Z.-F., Pan L., Zou J.-J. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress // *Nanoscale*. -2014. -**6**, № 23. -P. 14044–14063.
2. Marchelek M., Diak M., Kozak M. et al. Some Unitary, Binary, and Ternary Non-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts // *Intech*. -2015. -**55**. -P. 240.
3. Sahoo S., Brandon Z., Maggard P. A. Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the *p*-type  $\text{Cu}_{3-x}\text{VO}_4$  semiconductor // *J. Mater. Chem. A*. -2016. -**18**. -P. 1.
4. Yang Y., Xu D., Wu Q., Diao P.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction // *Scientific Reports*. -2016. -**6**, № 1. -P. 10.
5. Cho S.K., Park H.S., Park C.L. et al. Metal Doping of  $\text{BiVO}_4$  by Composite Electrodeposition with Improved Photoelectrochemical Water Oxidation // *J. Phys. Chem. C*. -2013. -**117**. -P. 23048–23056.
6. Choi J., Sudhagar P., Kim J.H.  $\text{WO}_3/\text{W}:\text{BiVO}_4/\text{BiVO}_4$  graded photoabsorber electrode for enhanced photoelectrocatalytic solar light driven water oxidation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2017. -**6**. -P. 2–7.
7. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous  $\text{WO}_3$  // *Electrochim. Acta*. -2004. -**49**. -P. 2425.
8. Lerner L.S. *Physics for Scientists and Engineers*. -1996. -**2**. -P. 971.
9. Baek J.H., Kim B.J., Han G.S. et al.  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{SnO}_2$  Double-Heterojunction Photoanode with Enhanced Charge Separation and Visible-Transparency for Bias-Free Solar Water-Splitting with a Perovskite Solar Cell // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. -2017. -**9**. -P.1479.
10. Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K. et al. Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  nanorods with ultimate water splitting efficiency // *Scientific Reports*. -2015. -**5**. -P. 11141.
11. Povar I., Spinu O., Zinicovscaia I. et al. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium – water system // *J. Electrochem. Science*. – 2019. -**9**. – N. 2. –P. 78–81.
12. Ziwrtsch M., Müller S., Hempel H. et al.. Direct Time-Resolved Observation of Carrier Trapping and Polaron Conductivity in  $\text{BiVO}_4$  // *ACS Energy Lett*. -2016. -**1**, № 5. -P. 888.
13. Butler K.T., Dringoli B.J., Zhou L. et al. Ultrafast carrier dynamics in  $\text{BiVO}_4$  thin film photoanode material: interplay between free carriers, trapped carriers and low-frequency lattice vibrations // *J. Materials Chem. A*. -2016. -**4**. -P. 18516.
14. Smilyk V.O., Fomanyuk S.S., Kolbasov G.Y. et al. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  films // *Res. Chem. Intermed*. -2019. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03897-y>.
15. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоелектрохімія напівпровідників. -М: Наука, 1983.
16. Del E., Lino C., Carlos H et al. Vanadium: History, chemistry, interactions with  $\alpha$ -amino acids and potential therapeutic applications // *Coord. Chem. Rev.* -2018. -**372**. -P. 117.
17. Chen H.Y., Wu L., Ren C. et al. The effect and mechanism of bismuth doped lead oxide on the performance of lead-acid batteries // *J. Power Sourc.* – 2001. -**95**. N. 1. –P. 108.
18. Грува З.И., Коц В.А., Пуасиро В.Д. Справочник химика. -Л: Химия, 1964.

REFERENCES

1. Huang Z.-F. Pan L., Zou J.-J. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress. *Nanoscale*. 2014. **6**(23): 14044.
2. Marchelek M., Diak M., Kozak M., Zaleska-Medynska A., Grabowska E. Some Unitary, Binary, and Ternary Non-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Intech*. 2015. **55**: 240.
3. Sahoo S., Brandon Z., Maggard P.A. Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the *p*-type Cu<sub>3-x</sub>VO<sub>4</sub> semiconductor. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. **18**: 1.
4. Yang Y., Xu D., Wu Q., Diao P. Cu<sub>2</sub>O/CuO B-layered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Scientific Reports*. 2016. **6**(1): 10.
5. Cho S.K., Park H.S., Park C.L., Heung C.L., Ki M.N., Allen J.B. Metal Doping of BiVO<sub>4</sub> by Composite Electrodeposition with Improved Photoelectrochemical Water Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*. 2013. **117**: 23048.
6. Choi J., Sudhagar P., Kim J.H. WO<sub>3</sub>/W:BiVO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> graded photoabsorber electrode for enhanced photoelectrocatalytic solar light driven water oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. **6**: 2.
7. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO<sub>3</sub>. *Electrochim. Acta*. 2004. **49**: 2425.
8. Lerner L.S. *Physics for Scientists and Engineers*. 1996. **2**: 971.
9. Baek J.H., Kim B.J., Han G.S., Hwang S.W., Kim D.R., Cho I.S., Jung H.S. BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Double-Heterojunction Photoanode with Enhanced Charge Separation and Visible-Transparency for Bias-Free Solar Water-Splitting with a Perovskite Solar Cell. *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2017. **9**: 1479.
10. Pihosh Y., Turkevych I., Mawatari K. Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> nanorods with ultimate water splitting efficiency. *Scientific Reports*. 2015. **5**: 11141.
11. Povar I., Spinu O., Zinicovscaia I., Pintilie B., Ubaldini S. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium–water system. *Journal Electrochemistry Science*. 2019. **9**(2): 78.
12. Ziwrtsch M., Müller S., Hempel H. Direct Time-Resolved Observation of Carrier Trapping and Polaron Conductivity in BiVO<sub>4</sub>. *ACS Energy Letters*. 2016. **1**(5): 888.
13. Butler K.T., Dringoli B.J., Zhou L., Rao P.M., Walshe A., Titova L.V. Ultrafast carrier dynamics in BiVO<sub>4</sub> thin film photoanode material: interplay between free carriers, trapped carriers and low-frequency lattice vibrations // *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. **4**: 18516.
14. Smilyk V.O., Fomanyuk, S.S., Kolbasov G.Y. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO<sub>4</sub> and BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> films. *Res. Chem. Intermed.* 2019. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03897-y>.
15. Gurevich Yu.Y., Pleskov Yu.V. Photoelectrochemistry of semiconductors. (Moscow: Science, 1983).
16. Del E., Lino C., Carlos H. Vanadium: History, chemistry, interactions with  $\alpha$ -amino acids and potential therapeutic applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. **372**: 117.
17. Chen H.Y., Wu L., Ren C., Luo Q.Z. The effect and mechanism of bismuth doped lead oxide on the performance of lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2001. **95**(1): 108.
18. Griva Z.I., Kots V.A., Piasiro V.D. *Reference Chemist*. (Leningrad: Chemistry, 1964).

Надійшла 03.07.2019