

УДК 541.145+541.138;544.6:544.52

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ФОТОКАТАЛИЗА¹

© 2023 г. А. А. Ульянкина^а, *, А. Д. Царенко^а, Т. А. Молодцова^а, Л. Н. Фесенко^а, Н. В. Смирнова^а

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
Новочеркасск, Россия

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

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

Исследовано электрохимическое поведение вольфрама в хлоридных электролитах различного катионного состава (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) под действием переменного импульсного тока. Показано решающее влияние природы электролита на фазовый состав образующихся дисперсных продуктов. Использование NH_4Cl обеспечивает формирование чистого кристаллического WO_3 с размером частиц 30–35 нм. Исследована фотоэлектрохимическая активность синтезированного WO_3 в среде серной кислоты под действием симулированного солнечного излучения. Добавление глицерина к H_2SO_4 вызывает катодный сдвиг потенциала начала окисления на 0.25 В и увеличение максимальной плотности фототока в 3 раза. Показана возможность использования фотоанода WO_3/FTO в составе проточного фотокаталитического топливного элемента (топливо — глицерин, кислородный Pt/C-катод), характеризующегося отличной стабильностью в кислой среде и мощностью 64.0 мкВт см^{-2} .

Ключевые слова: WO_3 , электрохимический синтез, переменный импульсный ток, глицерин, фотоэлектрохимическая активность, фотоанод WO_3/FTO , фототопливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857023120150, **EDN:** QBXRWC

ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире использование ископаемых видов топлив для удовлетворения потребностей человечества в энергии и химических продуктах вносит значительный вклад в выбросы парниковых газов и загрязняющих веществ в окружающую среду, поэтому большое внимание уделяется разработке “зеленых” технологий, направленных на преодоление энерго-экологического кризиса.

Перспективным возобновляемым источником углерода, который может быть преобразован в устойчивое топливо и химические вещества, является биомасса. На основе биомассы получают значимые биотоплива, в том числе биодизель, на каждые 3 моль которого приходится 1 моль побочного продукта — глицерина. Таким образом, с увеличением масштабов производства биодизельного топлива прогнозируется образование значительного избытка глицерина [1, 2]. С другой стороны, он может быть переработан в ряд прак-

тически ценных продуктов или использован для получения электроэнергии [2–5].

В последние годы активно развиваются новые технологии преобразования энергии органических соединений, представляющих собой отходы различных производств, непосредственно в электрическую энергию [6]. Процесс получения электроэнергии протекает в фотокаталитическом топливном элементе (ФТЭ), в котором разложение субстрата происходит на полупроводниковом аноде в результате окисления фотогенерированными дырками. При этом на катоде протекает реакция электровосстановления кислорода.

Триоксид вольфрама WO_3 широко рассматривается в качестве перспективного материала для фотоиндуцированного катализа, в том числе для изготовления анодов ФТЭ [7]. WO_3 представляет собой полупроводник *n*-типа, обладающий чувствительностью к видимому свету и высокой стабильностью в кислых средах. Поскольку фотокаталитическая реакция протекает с участием активных центров на поверхности катализатора, то ее скорость в значительной степени определяется дисперсностью, составом, микроструктурой и

¹ Публикуется по материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” (ЭХОС-2022), Новочеркасск, Россия, 18–22 октября 2022 г.

морфологией каталитически активных частиц, которые в свою очередь зависят от способа их получения [8]. В связи с этим актуальной становится задача выбора и оптимизации метода синтеза WO_3 .

К наиболее распространенным способам получения нанодисперсных оксидов вольфрама относят жидкофазные подходы “снизу–вверх”, в которых в качестве соединений-предшественников используют водные растворы солей вольфрама, такие как золь–гель [9], сольвотермальный метод [10, 11] и другие. Такие жидкофазные методы зачастую характеризуются многостадийностью и низкой производительностью. К тому же, для получения катализаторов с желаемой структурой требуется применение органических растворителей и поверхностно-активных веществ, что снижает экологичность, усложняет и удорожает процесс, а также может приводить к блокированию активных центров и снижению каталитической активности [12]. Электрохимические методы в последние годы зарекомендовали себя как путь к малоотходному, малотоннажному, высокочистому производству каталитически активных материалов с уникальными свойствами [13]. При этом применение переменноточковой поляризации для создания сильно неравновесных условий в процессах синтеза таких материалов обеспечивает не только эффективное управление их структурно-морфологическими характеристиками без добавления поверхностно-активных веществ, но и создание дефектов, которые могут служить активными центрами для протекания фото- и электрокаталитических реакций [14]. Электрохимический подход к синтезу высокоактивных оксидных фото- и электрокатализаторов с варьируемым составом и морфологией под действием переменного импульсного тока (ПИТ) был ранее использован для окисления ряда металлов, таких как Zn [15], Fe [16] и In [17]. В работе [18] показано, что W активно окисляется с образованием дисперсных продуктов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в растворах кислот (серной, азотной и щавелевой) под действием ПИТ. Их последующая термообработка обеспечивала формирование фотоактивных наночастиц WO_3 .

В настоящей работе было исследовано электрохимическое поведение вольфрама в хлоридных электролитах различного катионного состава (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) под действием ПИТ и определены условия получения фотоактивных нанодисперсных оксидов вольфрама, которые могут быть перспективны в качестве анодных материалов фотокаталитического топливного элемента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое поведение вольфрама под действием ПИТ исследовали в водных растворах хлоридов различного катионного состава (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) с концентрацией 2 М. На вольфрамовые пластины (99.99%), погруженные в раствор электролита, подавали переменный импульсный ток со средней плотностью 3 : 3 А см⁻² [18]. Процесс проводили при постоянном перемешивании и водяном охлаждении. Полученные дисперсные продукты промывали, сушили и отжигали при температуре 500°C в течение 3 ч.

Идентификацию фаз и кристаллической структуры материалов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра (CuK_α -излучение ($\lambda = 0.15418$ нм)). Для расчета содержания фаз проводили обработку спектров по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения MAUD. Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали с использованием раман-спектрометра с длиной волны лазера 532 нм. Морфологические особенности исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ПЭМ высокого разрешения с использованием микроскопа JEOL JEM-2100 (ускоряющее напряжение 200 кВ).

Фотоэлектрохимические свойства фотоанода WO_3 изучали с помощью метода линейной вольт-амперометрии и хроноамперометрии в трехэлектродной ячейке (электрод сравнения – Ag/AgCl, относительно которого приведены все потенциалы, вспомогательный электрод – Pt-проволока) в интервале потенциалов от 0 до 1.6 В (отн. Ag/AgCl) со скоростью развертки 10 мВ с⁻¹ под действием прерывистого солнечного излучения (ксеноновая лампа, 1000 Вт/м²) в водном растворе 0.5 М H_2SO_4 без добавления и с добавлением глицерина различной концентрации (0.1, 2.0, 2.5 М). Фотоанод WO_3/FTO (FTO – fluorine doped tin oxide) готовили путем нанесения суспензии WO_3 в изопропанол на проводящее стекло FTO методом центрифугирования и последующего прокаливания при температуре 500°C в течение 30 мин.

Вольт-амперные ($J-E$) и мощностные ($J-P$) характеристики ФТЭ регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата (P-45X, Electrochemical Instruments) в электролите аналогичного состава с использованием WO_3/FTO с геометрической площадью 1 см² в качестве фотоанода. Катодом служил Pt/C-катализатор, нанесенный на газодиффузионный слой, представляющий собой углеродную бумагу (Freudenberg H23C8, 4 см²). Загрузка Pt составила 0.4 мг см⁻². Протонпроводящая мембрана Nafion (DuPont) размещалась между анодным и катодным пространством си-

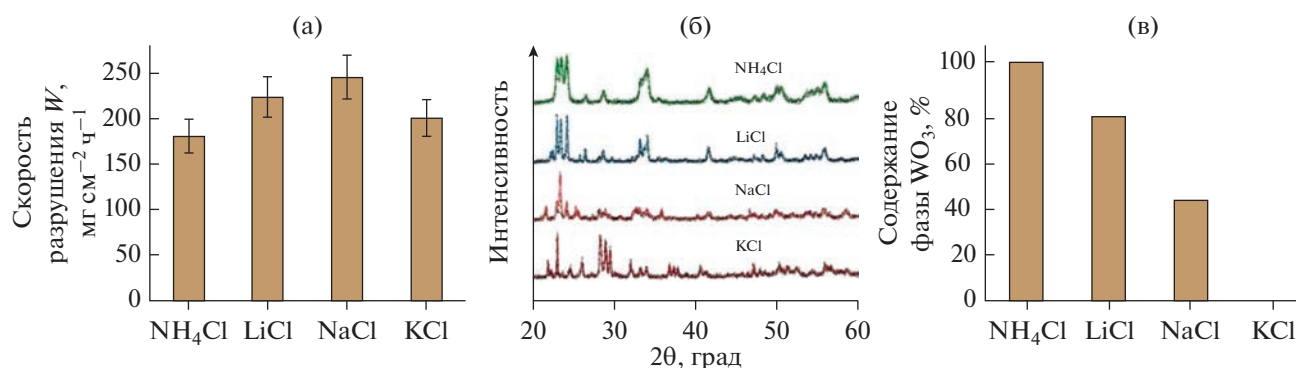


Рис. 1. Скорость разрушения вольфрама (а), дифрактограммы дисперсных продуктов (б) и содержание фазы WO_3 (мас. %) в их составе (в).

стемы. Процесс проводили при постоянном барботировании азотом и кислородом анодного и катодного пространства соответственно, в циркуляционном режиме (скорость циркуляции электролита 30 мл мин^{-1}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что окисление вольфрама в водных растворах хлоридов различного катионного состава (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) с образованием дисперсных продуктов происходит только под действием симметричного ПИТ со средними плотностями анодного и катодного импульса $j_a : j_c$, превышающими 3 : 3 A cm^{-2} . Скорость разрушения W незначительно зависела от электролита и варьировалась в интервале 180.0–245.0 $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (рис. 1а). Свежеполученные дисперсные продукты окисления вольфрама характеризовались низкой кристаллическостью, которая возрастала при их термообработке. Дифрактограммы продуктов, термообработанных при 500°C в течение 3 ч, представлены на рис. 1б. В зависимости от используемого электролита, формируются материалы различного фазового состава: $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$ в LiCl ; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + \text{WO}_3$ в NaCl ; $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ в KCl и WO_3 в NH_4Cl . Кристаллическая структура WO_3 представляет собой моноклинную модификацию WO_3 с пространственной группой симметрии $P2_1/n$ [19]. Для соединений $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$, относящихся к общему семейству поливольфраматов щелочных металлов, характерны структуры с вольфрамокислородными октаэдрами WO_6 и различными вариантами их сопряжения при изменении соотношения $\text{WO}_3 : \text{A}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [20–22]. Содержание фазы WO_3 в продуктах электрохимического окисления вольфрама возрастает в ряду электролитов $\text{KCl} \ll \text{NaCl} < \text{LiCl} < \text{NH}_4\text{Cl}$ (рис. 1в).

Таким образом, использование NH_4Cl позволяет получать дисперсный WO_3 без примесей, который в дальнейшем был исследован в качестве анодного материала фотокаталитического топливного элемента.

В спектре комбинационного рассеяния WO_3 , представленном на рис. 2а, преобладают полосы, соответствующие колебательным модам в решетке моноклинного $\gamma\text{-WO}_3$. Полосы при ~ 274 и 329 cm^{-1} относят к деформационным колебаниям, а полосы при ~ 717 и 807 cm^{-1} связаны с валентными колебаниями $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ [23]. Результаты, полученные с помощью спектроскопии КР, согласуются с данными РФА. Микроструктура WO_3 была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На микрофотографии (рис. 2б) присутствуют высокодисперсные частицы, характеризующиеся нерегулярной формой и средним размером в интервале 30–35 нм (рис. 2в). По данным ПЭМ высокого разрешения (рис. 2г) величины межплоскостных расстояний 0.36 и 0.31 нм соответствуют плоскостям (200) и (112) в кристалле WO_3 соответственно [24].

Фотоэлектрохимические характеристики WO_3 в качестве фотоанодного материала оценивали методом линейной вольтамперометрии под действием симулированного солнечного излучения в фоновом электролите H_2SO_4 без добавления и с добавлением глицерина в качестве жертвенного реагента. Линейные вольтамперограммы WO_3 представлены на рис. 3а. В темноте (штриховая линия) плотность тока близка к нулю в интервале потенциалов 0.3–1.6 В. Анодный пик в диапазоне 0–0.2 В, площадь которого не меняется в зависимости от условий освещения, связан с внедрением ионов H^+ в структуру WO_3 [25]. Под действием света на WO_3 в H_2SO_4 при потенциале $E_{\text{on}} \sim 0.3 \text{ В}$ начинает генерироваться анодный фототок, достигающий величины $J_{\text{max}} \sim 0.18 \text{ mA cm}^{-2}$. При до-

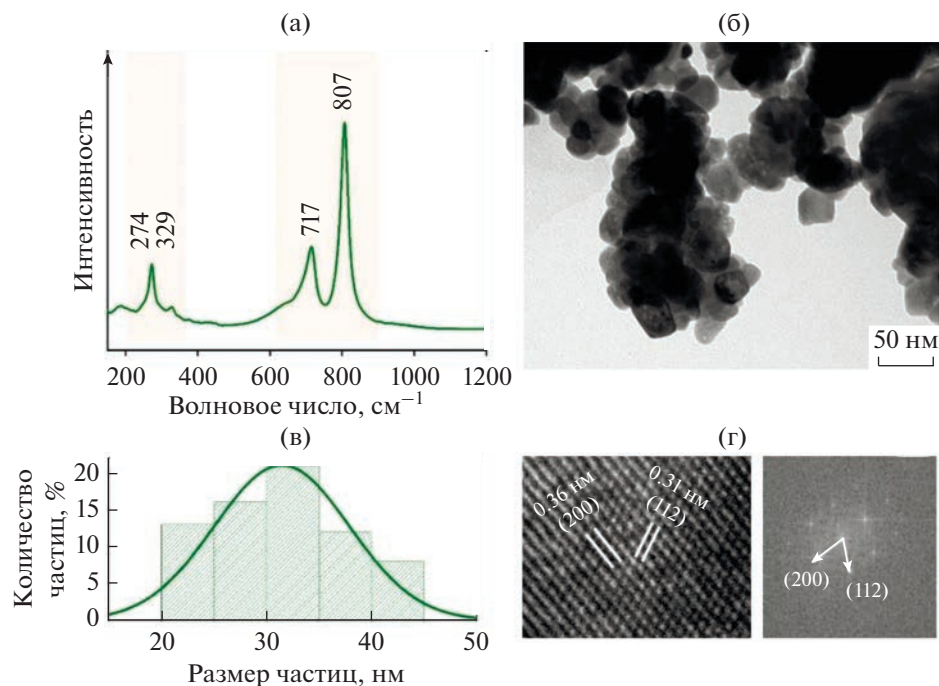


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния (а), ПЭМ-фотография (б), распределение частиц по размерам (в) и ПЭМ-фотография высокого разрешения (г) WO_3 , полученного в растворе NH_4Cl .

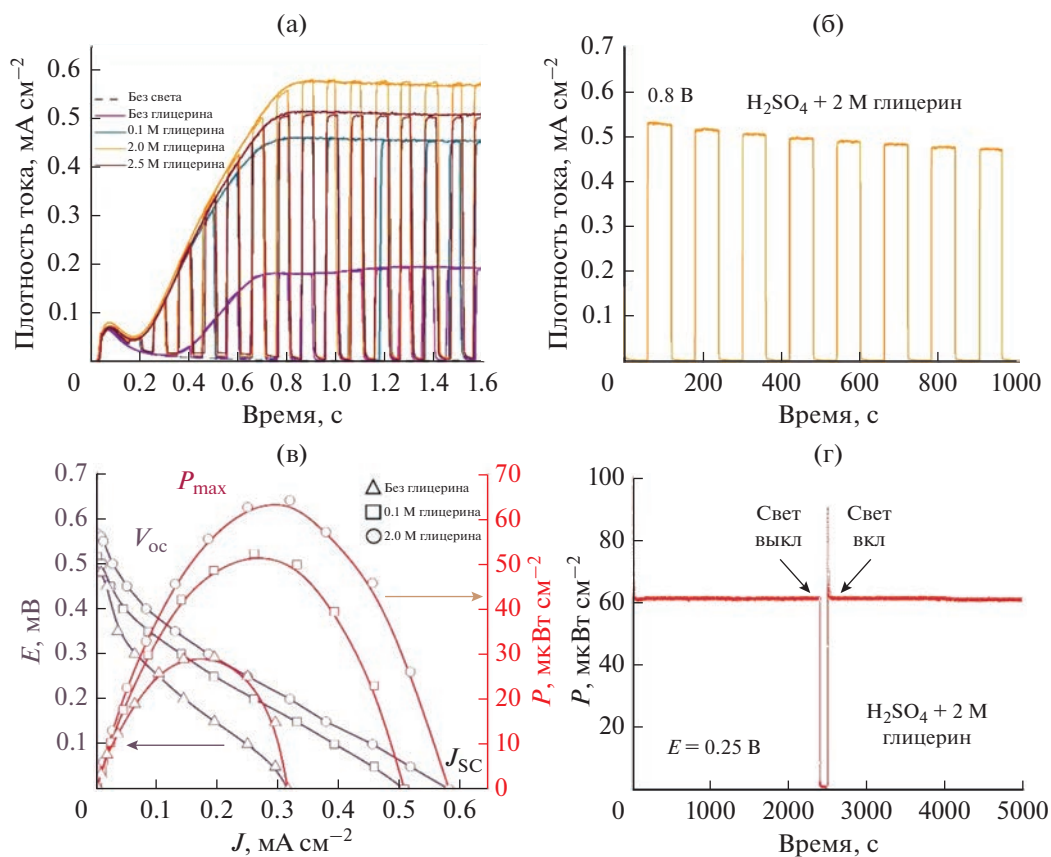


Рис. 3. Линейные вольтамперограммы (а), транзист фототока (б), кривые зависимости тока от напряжения и тока от мощности (в) и стабильность фотоанода WO_3 в ФТЭ.

Таблица 1. Характеристики электрохимически синтезированного WO_3 в составе проточного ФТЭ

Электролит	E_{oc} , В	P_{max} , мкВт см $^{-2}$	J_{sc} , мА см $^{-2}$	FF
0.5 М H_2SO_4	0.48	29.3	0.32	0.193
0.5 М H_2SO_4 + + 0.1 М глицерин	0.52	52.2	0.51	0.197
0.5 М H_2SO_4 + + 2.0 М глицерин	0.57	64.0	0.58	0.194

бавлении глицерина (0.1 М) к фоновому электролиту наблюдается катодный сдвиг потенциала $E_{\text{он}}$ до ~ 0.05 В и увеличение J_{max} в 2.5 раза до ~ 0.46 мА см $^{-2}$. Увеличение фототока связано с протеканием процесса окисления глицерина фотогенерированными дырками, что предотвращает рекомбинацию электронно-дырочных пар [26, 27].

При добавлении глицерина большей концентрации (2.0 М) ток возрастает до ~ 0.56 мА см $^{-2}$ (в 3 раза выше, чем в H_2SO_4) за счет увеличения количества реагента вблизи поверхности электрода WO_3 и, как следствие, скорости фотоиндуцируемой реакции его окисления [3]. Дальнейшее увеличение концентрации глицерина до 2.5 М приводит к уменьшению плотности фототока, что вероятно связано с ухудшением массопереноса в системе в связи с более высокой вязкостью раствора глицерина [3]. Таким образом, при введении глицерина наблюдается положительный эффект, обеспечивающий повышение характеристик и снижение энергопотребления фотоэлектрохимической (ФЭХ) ячейки. При этом транзистент фототока при 0.8 В свидетельствует о достаточной стабильности работы фотоанода в составе трехэлектродной ФЭХ-ячейки (рис. 3б).

Проточный фотокаталитический топливный элемент рассматривают в качестве перспективного устройства для получения электроэнергии из сточных вод или биомассы в непрерывном процессе [28]. Зависимости ток–напряжение (J – E) и ток–мощность (J – P), характеризующие эффективность работы фотоанода WO_3 в составе проточного ФТЭ, показаны на рис. 3в, а соответствующие значения напряжения разомкнутой цепи E_{oc} , максимальной мощности P_{max} , тока короткозамкнутой цепи J_{sc} и фактора заполнения топливного элемента FF приведены в табл. 1.

Максимальные значения E_{oc} 0.57 В, P_{max} 64.0 мкВт см $^{-2}$ и J_{sc} 0.58 мА см $^{-2}$ были достигнуты при использовании электролита состава 0.5 М H_2SO_4 + 2.0 М глицерин. Коэффициент заполнения FF топливного элемента, напрямую характе-

ризующий эффективность его работы [29], составил 0.194. WO_3 демонстрирует отличную стабильность в течение 5000 с в составе ФТЭ, что может быть связано с проточным режимом его работы (рис. 3в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вольфрам окисляется в водных растворах хлоридов различного катионного состава (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) со скоростью в интервале 180.0–245.0 мг см $^{-2}$ ч $^{-1}$ с образованием дисперсных продуктов под действием симметричного переменного импульсного тока со средними плотностями анодного и катодного импульса ($j_a : j_c$) 3 : 3 А см $^{-2}$. Природа электролита оказывает решающее влияние на фазовый состав полученных материалов. В водных растворах LiCl, NaCl, KCl и NH_4Cl формируются продукты следующего состава: $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + \text{WO}_3$; $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ и WO_3 соответственно. Содержание фазы WO_3 возрастает в ряду электролитов KCl, NaCl, LiCl, NH_4Cl . Дисперсный продукт электрохимического окисления вольфрама в хлориде аммония характеризуется кристаллической структурой WO_3 в моноклинной модификации со средним размером частиц 30–35 нм. WO_3 проявляет фотоэлектрохимическую активность в растворе H_2SO_4 под действием симулированного солнечного света ($E_{\text{он}} \sim 0.3$ В и $J_{\text{max}} \sim 0.18$ мА см $^{-2}$). Добавление глицерина (2.0 М) вызывает катодный сдвиг потенциала $E_{\text{он}}$ на 0.25 В и увеличение J_{max} в 3 раза, до ~ 0.56 мА см $^{-2}$. Максимальные значения E_{oc} , P_{max} и J_{sc} для WO_3 в составе фотокаталитического топливного элемента при использовании глицерина в качестве топлива составили 0.57 В, 64.0 мкВт см $^{-2}$ и 0.58 мА см $^{-2}$ соответственно.

Таким образом, электрохимический подход с использованием переменного импульсного тока может быть применен для получения наноразмерных частиц оксида вольфрама, перспективных в качестве анодного материала, стабильного в кислой среде, для фотоэлектрохимического окисления глицерина в фотокаталитическом топливном элементе.

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

- Pothu, R., Mameda, N., Boddula, R., Mitta, H., Perugopu, V., and Al-Qahtani, N., Sustainable conversion of biodiesel-waste glycerol to acrolein over Pd-modified mesoporous catalysts, *Mater. Sci. for Energy Technol.*, 2023, vol. 6, p. 226.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.12.012>
- Kozlova, E.A., Kurenkova, A.Y., Gerasimov, E.Y., Gromov, N.V., Medvedeva, T.B., Saraev, A.A., and Kaichev, V.V., Comparative study of photoreforming of glycerol on Pt/TiO₂ and CuO_x/TiO₂ photocatalysts under UV light, *Mater. Lett.*, 2021, vol. 283, p. 128901.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128901>
- Huang, L.-W., Vo, T.-G., and Chiang, C.-Y., Converting glycerol aqueous solution to hydrogen energy and dihydroxyacetone by the BiVO₄ photoelectrochemical cell, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 322, p. 134725.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134725>
- Tremouli, A., Vlassis, T., Antonopoulou, G., and Liberatos, G., Anaerobic Degradation of Pure Glycerol for Electricity Generation using a MFC: The Effect of Substrate Concentration, *Waste and Biomass Valorization*, 2016, vol. 7 (6), p. 1339.
<https://doi.org/10.1007/s12649-016-9498-0>
- Nascimento, L.L., Marinho, J.Z., dos Santos, A.L.R., de Faria, A.M., Souza, R.A.C., Wang, C., and Patrocinio, A.O.T., Photoelectrochemical reforming of glycerol by Bi₂WO₆ photoanodes: Role of the electrolyte pH on the H₂ evolution efficiency and product selectivity, *Appl. Catal. A: General*, 2022, vol. 646, p. 118867.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118867>
- Sui, M., Dong, Y., Bai, W., Ambuchi, J.J., and You, H., In-situ utilization of generated electricity in a photocatalytic fuel cell to enhance pollutant degradation, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 2017, vol. 343, p. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.017>
- Ye, F., Wang, T., Quan, X., Yu, H., and Chen, S., Constructing efficient WO₃-FPC system for photoelectrochemical H₂O₂ production and organic pollutants degradation, *Chem. Engineering J.*, 2020, vol. 389, p. 123427.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123427>
- Shandilya, P., Sambyal, S., Sharma, R., Mandyal, P., and Fang, B., Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO₃ based photocatalysts, *J. Hazardous Mater.*, 2022, vol. 428, p. 128218.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128218>
- Abbaspour, M., Aliannezhadi, M., and Tehrani, F.S., Effect of solution pH on as-synthesized and calcined WO₃ nanoparticles synthesized using sol-gel method, *Optical Mater.*, 2021, vol. 121, p. 111552.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111552>
- Karthikeyan, S., Selvapandiyan, M., Sasikumar, P., Parthibavaraman, M., Nithiyanantham, S., and Srisuvetha, V.T., Investigation on the properties of vanadium doping WO₃ nanostructures by hydrothermal method, *Mater. Sci. for Energy Technol.*, 2022, vol. 5, p. 411.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.10.002>
- Бхагьяшри, Б., Таваде, А.К., Камбл, П., Падави, М.Н., Шарма, К.К.К., Аджалкар, Б.Д., Тайаде, Ш.Н. Гидротермальный синтез WO₃ для электрохимического окисления парацетамола: микроструктурированный датчик парацетамола. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 844.
<https://doi.org/10.31857/S0424857020050047>
- 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 (46), p. 13295.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02465>
- Gao, D., Li, H., Wei, P., Wang, Y., Wang, G., and Bao, X., Electrochemical synthesis of catalytic materials for energy catalysis, *Chinese J. Catalysis*, 2022, vol. 43 (4), p. 1001.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63940-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63940-2)
- Lawrence, M.J., Kolodziej, A., and Rodriguez, P., Controllable synthesis of nanostructured metal oxide and oxyhydroxide materials via electrochemical methods, *Current Opinion in Electrochem.*, 2018, vol. 10, p. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.014>
- 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 Engineering*, 2021, vol. 40, p. 101809.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101809>
- Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Kubrin, S., Saraev, A., Ulyankina, A., and Smirnova, N., One-step access to bifunctional γ-Fe₂O₃/δ-FeOOH electrocatalyst for oxygen reduction reaction and acetaminophen sensing, *J. Taiwan Institute of Chem. Engineers*, 2022, vol. 140, p. 104569.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104569>
- Molodtsova, T., Gorshenkov, M., Kolesnikov, E., Leontyev, I., Kaichev, V., Zhigunov, D., Faddeev, N., Kuriganova, A., and Smirnova, N., Fabrication of nano-In₂O₃ phase junction by pulse alternating current synthesis for enhanced photoelectrochemical performance: Unravelling the role of synthetic conditions, *Ceram. Intern.*, 2023, vol. 49 (7), p. 10986.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.293>
- Tsarenko, A., Gorshenkov, M., Yatsenko, A., Zhigunov, D., Butova, V., Kaichev, V., and Ulyankina, A., Electrochemical Synthesis-Dependent Photoelectrochemical Properties of Tungsten Oxide Powders, *ChemEngineering*, 2022, vol. 6 (2), p. 31.
- Bourdin, M., Gaudon, M., Weill, F., Duttine, M., Gayot, M., Messaddeq, Y., and Cardinal, T., Nanoparticles (NPs) of WO_(3-x) Compounds by Polyol Route with Enhanced Photochromic Properties, *Nanomaterials (Basel)*, 2019, vol. 9 (11).
<https://doi.org/10.3390/nano9111555>
- Xu, J., Xu, X., Yi, H., Lv, Y., Xu, N., He, L., Chen, J., Kuang, X., and Huang, K., Electrical Properties, Defect Structures, and Ionic Conducting Mechanisms in Alkali Tungstate Li₂W₂O₇, *Inorganic Chem.*, 2021, vol. 60 (12), p. 8631.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00609>

21. Akihiko, K. and Hideki, K., Photocatalytic Activities of $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ with Layered Structure, *Chem. Lett.*, 1997, vol. 26 (5), p. 421.
<https://doi.org/10.1246/cl.1997.421>
22. Lee, S., Teshima, K., Fujisawa, M., Fujii, S., Endo, M., and Oishi, S., Fabrication of highly ordered, macroporous $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ arrays by spray pyrolysis using polystyrene colloidal crystals as templates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11 (19), p. 3628.
<https://doi.org/10.1039/B821209K>
23. Kumar, P., Singh, M., and Reddy, G.B., Core–Shell WO_3 – WS_2 Nanostructured Thin Films via Plasma Assisted Sublimation and Sulfurization, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, vol. 2 (3), p. 1691.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00136>
24. Hu, Z., Zhang, H., Zhang, L., Cheng, C., and Man, J., Rapid and highly sensitive detection of formaldehyde at room temperature using rGO/ WO_3 nanocomposite, *Appl. Phys. A*, 2023, vol. 129 (2), p. 89.
<https://doi.org/10.1007/s00339-022-06375-2>
25. Ng, C., Ng, Y.H., Iwase, A., and Amal, R., Influence of Annealing Temperature of WO_3 in Photoelectrochemical Conversion and Energy Storage for Water Splitting, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2013, vol. 5 (11), p. 5269.
<https://doi.org/10.1021/am401112q>
26. Kalamaras, E. and Lianos, P., Current Doubling effect revisited: Current multiplication in a PhotoFuelCell, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 751, p. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.05.029>
27. Ibadurrohman, M. and Hellgardt, K., Photoelectrochemical performance of graphene-modified TiO_2 photoanodes in the presence of glycerol as a hole scavenger, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39 (32), p. 18204.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.142>
28. Lui, G., Jiang, G., Fowler, M., Yu, A., and Chen, Z., A high performance wastewater-fed flow-photocatalytic fuel cell, *J. Power Sources*, 2019, vol. 425, p. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.091>
29. Pan, D., Xiao, S., Chen, X., Li, R., Cao, Y., Zhang, D., Pu, S., Li, Z., Li, G., and Li, H., Efficient Photocatalytic Fuel Cell via Simultaneous Visible-Photoelectrocatalytic Degradation and Electricity Generation on a Porous Coral-like WO_3/W Photoelectrode, *Environmental Sci. & Technol.*, 2019, vol. 53 (7), p. 3697.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05685>