



МРНТИ 29.15.01

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2025-152-3-67-84>

Научная статья

## Стабильное формирование $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ гетероструктуры методом мягкого осаждения

Ж. Кули<sup>1,2</sup>, Н.Б. Бакранов<sup>1</sup>, Б.Ж. Сейтов<sup>3</sup>, Ф.Р. Капсаламова<sup>4</sup>, Д.И. Бакранова<sup>5\*</sup>, С.А. Пазылбек<sup>6</sup>

<sup>1</sup>«Research Group altAir nanolab», Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Satbayev University, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Международный казахско-турецкий университет имени Х.А. Ясави, Туркестан, Казахстан

<sup>4</sup>Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

<sup>5</sup>SDU University, Каскелен, Казахстан

<sup>6</sup>Университет имени Ж.А. Ташенева, Шымкент, Казахстан

(E-mail: [dinabakranova@gmail.com](mailto:dinabakranova@gmail.com))

**Аннотация.** В этой работе представлены результаты мягкого двухступенчатого послойного (layer-by layer) осаждения ванадата висмута ( $\text{BiVO}_4$ ) на синтезированные гидротермальным методом наностержни оксида цинка ( $\text{ZnO}$ ) методом spin coating. Контроль вязкости, концентрации прекурсоров играет ключевую роль в регулировке толщины, однородности и стабильности сформированных пленок  $\text{BV}$  на  $\text{ZnO}$ . Характеризация полученных образцов проводилась с помощью комплекса методов. Сначала использовалась UV-Vis спектроскопия, которая позволила определить спектр поглощения в видимой области после нанесения  $\text{BiVO}_4$ . Далее методом рентгеноструктурного анализа (XRD) было подтверждено наличие моноклинной фазы  $\text{BiVO}_4$  и вюрцитной фазы  $\text{ZnO}$ , а также оценен уровень кристалличности образцов. Наконец, сканирующая электронная микроскопия (SEM) показала морфологию  $\text{ZnO}$  и стабильное покрытие их слоем  $\text{BiVO}_4$ . Для оценки практических качеств гетероструктур  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  было проведено фотоэлектрохимическое измерение с линейным вольтамперным сканированием в полевых естественных условиях, демонстрирующие работоспособность пленок в реальных условиях. Полученные в ходе проведённых экспериментов результаты наглядно подтвердили, что предложенный нами метод двухступенчатого spin coating с оптимизированной вязкостью растворов позволяет создавать стабильные гетероструктуры, пригодные для применения в фотоэлектрохимических устройствах.

**Ключевые слова:** оксид цинка, ванадат висмута, гидротермальный синтез, фотоэлектрохимия, этиленгликоль, мягкое осаждение.

## Введение

Оксид цинка ( $ZnO$ ) является признанным фотокатализатором, который привлекает внимание исследователей благодаря совокупности уникальных свойств, включая высокую фотокаталитическую активность, нетоксичность, хорошую химическую стабильность и высокую подвижность электронов [1-3].  $ZnO$  относится к полупроводниковым материалам с широкой прямой запрещённой зоной (около 3,3 эВ), что обеспечивает его высокую фоточувствительность в ультрафиолетовом диапазоне [4,5]. Эти характеристики делают  $ZnO$  одним из наиболее широко изучаемых материалов для фотоэлектрохимических приложений, таких, как деградация органических загрязнителей, фотосенсибилизированные солнечные элементы и расщепление воды. Однако основным ограничением применения  $ZnO$  является его неэффективное поглощение в видимой области солнечного спектра и склонность к рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар, что снижает эффективность процессов преобразования солнечной энергии.

Ванадат висмута ( $BiVO_4$ ) представляет собой перспективный полупроводниковый оксид n-типа, который на сегодняшний день активно исследуется в качестве эффективного фотоанодного материала [6].  $BiVO_4$  обладает относительно узкой шириной запрещённой зоны (около 2,4-2,8 эВ), благодаря чему способен поглощать значительную часть видимого света солнечного спектра. Дополнительно он характеризуется высокой химической и фотостабильностью, нетоксичностью, а также хорошей устойчивостью к коррозии в водных средах. Известно, что  $BiVO_4$  может кристаллизоваться в трёх различных модификациях: тетрагональной цирконоподобной, моноклинной шефферитовой и тетрагональной шефферитовой фазах [7]. Среди них именно моноклинная фаза проявляет наибольшую активность в фотоэлектрохимических процессах.

Создание гетероструктур на основе  $ZnO$  и  $BiVO_4$  представляет собой один из наиболее эффективных подходов к повышению фотокаталитической и фотоэлектрохимической активности материалов за счёт комбинации их свойств и эффективного пространственного разделения фотогенерированных носителей заряда [8-10]. Благодаря различным ширинам запрещённых зон и выравниванию энергетических уровней, гетероструктуры типа  $BiVO_4/ZnO$  демонстрируют расширенное спектральное поглощение в ультрафиолетовой и видимой областях, а также улучшенное разделение электронов и дыр на границе раздела фаз. Это снижает вероятность рекомбинации и способствует повышению квантового выхода процессов фоторазложения воды.

В последние годы гетероструктуры  $BiVO_4/ZnO$  активно исследуются в контексте фотоэлектрохимического расщепления воды для получения водорода, где они демонстрируют значительные преимущества по сравнению с индивидуальными компонентами. Так, в работе Jinglin Li были синтезированы наноструктуры  $BiVO_4/ZnO$  в виде квантовых точек. В процессе кальцинации образовались прочные химические связи между  $BiVO_4$  и  $ZnO$  (Bi-O-Zn мостики), что согласуется с нашими результатами, подтверждающими синергетическую эффективность данной гетероструктуры [11]. Кроме того, перспективным направлением является использование дополнительных

материалов в качестве кокатализаторов, как это показали Jih-Sheng Yang и Jih-Jen Wu [12], применив Со-Pi(фосфат кобальта). Данный подход может быть в дальнейшем адаптирован и модифицирован в нашей работе. Гетероструктуры  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  обладают высоким потенциалом для производства водорода путём фотоэлектрохимического расщепления воды [13-14]. В частности, комбинация высокой светопоглощающей способности  $\text{BiVO}_4$  и высокой подвижности электронов в  $\text{ZnO}$  обеспечивает эффективный перенос заряда и устойчивую фотокаталитическую активность при освещении солнечным светом.

Таким образом, формирование нанокомпозитных гетероструктур  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  является перспективным направлением в разработке новых материалов для солнечного водородного топлива и других фотоэлектрохимических приложений.

## Материалы и методы

### *Синтез наностержней $\text{ZnO}$*

Для обеспечения ориентированного роста наностержней  $\text{ZnO}$  на подложках из фторсодержащего оксида олова (FTO) предварительно наносился тонкий затравочный слой. Подложки очищали последовательно в ультразвуковой ванне: сначала в ацетоне, затем в изопропаноле, после чего ополаскивали дистиллированной водой. Раствор для формирования затравочного слоя готовили путём растворения 0.1 г ацетата цинка дигидрата  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ZnAC) в 10 мл изопропаноле при температуре 70 °C с перемешиванием на магнитной мешалке, при необходимости добавляли 0.005-0.02 мл 70%-ой уксусной кислоты для достижения прозрачности раствора. Нанесение производили методом spin-coating, дозируя по 0,05 мл раствора на каждый цикл при скорости 3000 об/мин в течение 10 секунд. Процедуру повторяли 4-6 раза для достижения равномерного покрытия с промежуточной сушкой каждого слоя при 100 °C. После нанесения подложки подвергали термическому отжигу при температуре 350 °C в течение 1 часов на воздухе.

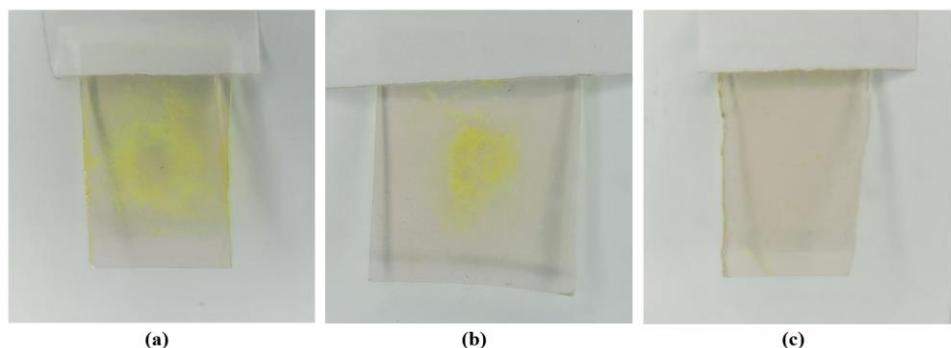
Формирование наностержней  $\text{ZnO}$  проводилось методом гидротермального синтеза. В 50 мл дистиллированной воды растворяли 0.439 г ZnAC и 0.280 г гексаметилентетрамина (НМТА). Подложку с нанесённым затравочным слоем помещали в реакционный стакан таким образом, чтобы она находилась в подвешенном положении. Стакан устанавливали на магнитную мешалку с функцией нагрева и контролем температуры. Процесс синтеза проводили при температуре 90 °C в течение 90 минут при скорости перемешивания 150-200 об/мин. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары, погруженной непосредственно в раствор.

### *Синтез нанослоев $\text{BiVO}_4$*

Было принято решение разработать метод синтеза, который не оказывал бы агрессивного воздействия на структуру  $\text{ZnO}$ . В своей работе Lu Yan, Wei Zha, Zhifeng Liu [15] использовали этиленгликоль метиловый эфир в качестве растворителя прекурсоров для получения  $\text{BiVO}_4$ . В настоящем исследовании выбор был сделан в пользу этиленгликоля (EG), поскольку он является менее токсичным по сравнению с этиленгликолем метилом

и характеризуется слабокислой реакцией среды. Следует отметить, что значение pH чистого этиленгликоля невозможно определить классическими методами, так как он относится к неводным растворителям. По этой причине pH и  $pK'$  таких систем, как правило, устанавливаются косвенными титриметрическими методами и рассматриваются как условные [16]. В проведённых экспериментах pH приготовленных растворов с добавлением EG находился в диапазоне около 6-7. Растворимость ZnO существенно зависит от кислотности среды. Известно, что материал хорошо растворяется в условиях кислой реакции с  $pH < 2,7$ , а также в некоторых органических растворителях [17-19].

В ходе настоящего эксперимента была протестирована методика двухэтапного синтеза тонкой плёнки  $\text{BiVO}_4$ . На первом этапе (I) был приготовлен раствор висмута: 0.094 г  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (далее  $\text{BiN}_5\text{W}$ ) было растворено в 6 мл EG. Отдельно был приготовлен раствор ванадия: 0.0227 г метаванадата аммония ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , далее NHV) растворили в 6 мл горячей дистиллированной воды (DiW) (70-80 °C). Для оценки поведения растворов при контакте была проведена проба: сначала на подложку нанесли каплю раствора  $\text{Bi}^{3+}$ , затем на ту же область добавили каплю  $\text{VO}_4^{3-}$ . В результате практически мгновенно произошло изменение цвета на насыщенно оранжевый, что свидетельствует о быстрой инициации реакции между ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{VO}_4^{3-}$  с образованием предварительных комплексов или геля  $\text{BiVO}_4$ .

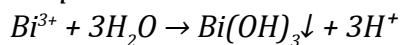


**Рисунок 1. Синтез  $\text{BiVO}_4$  с использованием EG и дистилированной воды**  
**(а) Образец, полученный на Iом этапе синтеза, (б) на IIом этапе синтеза,**  
**(с) на IIIом этапе синтеза**

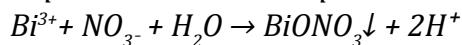
Полученная после пяти повторных циклов структура  $\text{BiVO}_4$  демонстрирует неравномерное распределение материала на подложке, с выраженной зоной агломерации в центральной части, что показано на рисунке 1(а). На изображении наблюдается кольцевидное пожелтение, указывающее на то, что в ходе капельного нанесения растворов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{VO}_4^{3-}$  образование фазы  $\text{BiVO}_4$  происходило преимущественно в месте начального контакта и смешивания ионов. Это подтверждает, что реакция между прекурсорами протекает быстро и локализованно, что приводит к агрегированию в области максимальной концентрации. Такой эффект может негативно сказаться на оптической и электронной однородности плёнки. Следовательно, для получения равномерного покрытия необходимо применять поэтапное послойное нанесение (layer-by-layer spin coating) с промежуточной сушкой.

На втором этапе (II) эксперимента для улучшения растворимости, текучести и равномерности нанесения в раствор висмута был добавлен сополярный спиртовой компонент. В частности, 0.094 г  $BiN_5W$  было растворено в смеси 6 мл EG и 3 мл изопропанола. Отдельно был приготовлен раствор ванадия: 0.0224 г NHV было растворено в 9 мл горячей DiW при температуре  $\sim 70-80$  °C. Растворы были нанесены послойно методом drop casting на подложку с промежуточной сушкой, с повторением цикла  $Bi^{3+}/VO_4^{3-}$  пять раз. Несмотря на разбавление раствора в смеси EG и изопропанола, наблюдалась выраженная агломерация продукта в центре нанесённой капли после последовательного добавления раствора  $VO_4^{3-}$ . Вероятной причиной такого поведения является гидролиз ионов  $Bi^{3+}$  в присутствии изопропанола, особенно при наличии следов воды. Из-за слабой полярности изопропанола и отсутствия стабилизирующих агентов,  $Bi^{3+}$  ионы теряют устойчивость и образуют гидроксо- или оксинитратные осадки, что приводит к преждевременной и локализованной реакции с NHV:

*Гидролиз  $Bi^{3+}$ :*

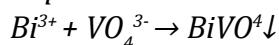


*Образование оксинитрата висмута:*

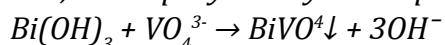


При контакте с раствором ванадата аммония происходит быстрая реакция ионов  $Bi^{3+}$  или гидроксидных форм с ванадатом:

*Образование ванадата висмута:*



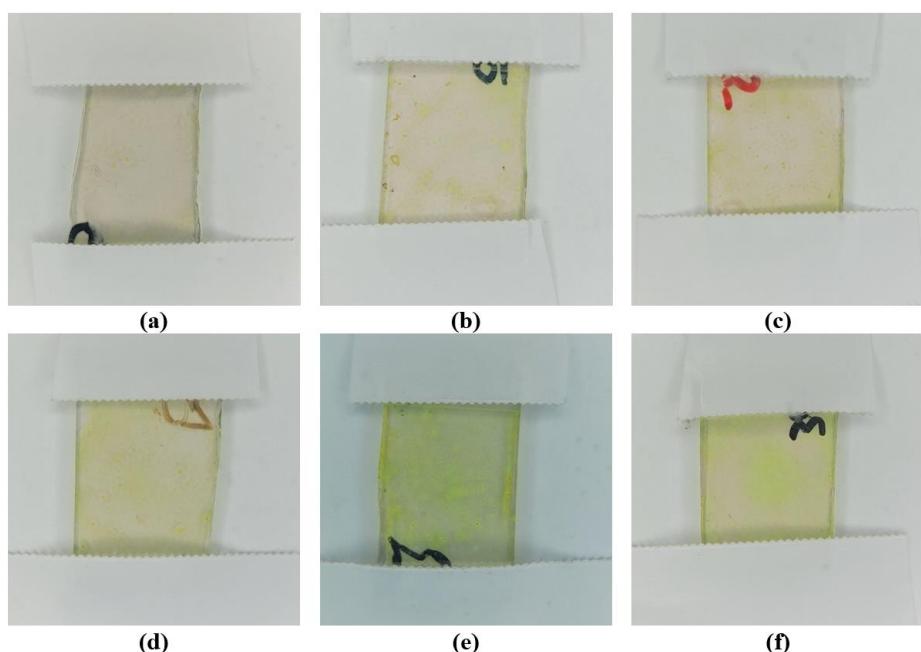
*или, если присутствует гидроксид:*



В результате при нанесении растворов реакция между  $Bi^{3+}$  и  $VO_4^{3-}$  протекает локализованно и преимущественно в центре капли, где концентрация ионов максимальна. Это сопровождается образованием характерного жёлтого осадка  $BiVO_4$  в виде агломератов, наглядно показано на рисунке 1(b).

На третьем этапе (III) в рамках оптимизации метода послойного нанесения  $BiVO_4$  на подложку с наноструктурированным оксидом цинка был разработан новый двухступенчатый протокол с использованием смешанных растворителей. Раствор A готовили путём растворения 0.094 г.  $BiN_5W$  в смеси 6 мл EG в ультразвуковой ванне, только после полного растворения добавляли 3 мл DiW, что обеспечивало снижение вязкости. Раствор B получали следующим образом: 0.0227 г. NHV растворяли в 6 мл DiW при температуре 90 °C с перемешиванием до полного растворения, после чего добавляли 3 мл EG. Нанесение осуществлялось пошагово: на подложку сначала наносилась капля (100-500 мкл) раствора A, затем проводилось вращение при 3000 об/мин на 10

секунд, после чего добавлялась капля раствора В и повторное вращение с такими же параметрами вращения. Такой цикл повторялся пять раз, после чего подложка сушилась при температуре 100 °C 5 минут, что продемонстрировано на рисунке 1(с). В общей сложности были подготовлены шесть образцов с количеством полных циклов (слоёв) от 5 до 30: 5, 10, 15, 20, 25 и 30. Готовый образец с нанесённым слоем  $\text{BiVO}_4$  на подложку сnanostructuredированным оксидом цинка дополнительно подвергали термическому отжигу в воздушной среде при температуре 350 °C в течение 1,5 часа. Предложенный подход позволил достичь контролируемого наращивания толщины плёнки  $\text{BiVO}_4$  и более равномерного распределения материала по поверхности. Молярность раствора  $\text{BiN5W} \approx 0.0216 \text{ M}$  в 6 мл EG и 3 мл воды. Молярность NHV в 6 мл воды и 3 мл EG  $\approx 0.0216$ . Это значит, что молярное соотношение ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{VO}_4^{3-}$  примерно 1:1, что идеально подходит для формирования стехиометрически сбалансированного  $\text{BiVO}_4$ . Результаты циклов нанесения слоев продемонстрированы на рисунке 2. По мере увеличения числа подходов наблюдается постепенное утолщение и усиление окраски покрытия – от бледно-жёлтого слоя (5 циклов) к насыщенному зеленовато-жёлтому при максимальном количестве слоёв (30 циклов).



**Рисунок 2. Фото ITO подложек после послойного (layer-by-layer) нанесения растворов А и В методом spin-coating с различным числом циклов нанесения: (a) 5 циклов, (b) 10 циклов, (c) 15 циклов, (d) 20 циклов, (e) 25 циклов, (f) 30 циклов.**

При нанесении растворов А и В в 30 циклов была получена гетероструктура  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ , визуально характеризующаяся равномерной жёлтой окраской поверхности (рисунок 3). В ходе экспериментов установлено, что процесс формирования плёнки на предварительно синтезированном nanostructuredированном слое  $\text{ZnO}$  существенно отличается от нанесения на чистое стекло FTO.

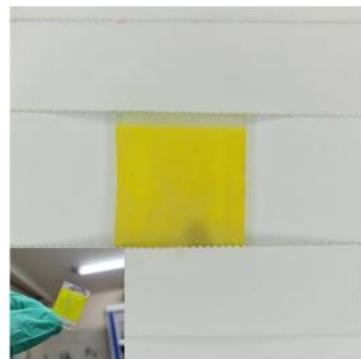


Рисунок 3. Гетероструктура  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$

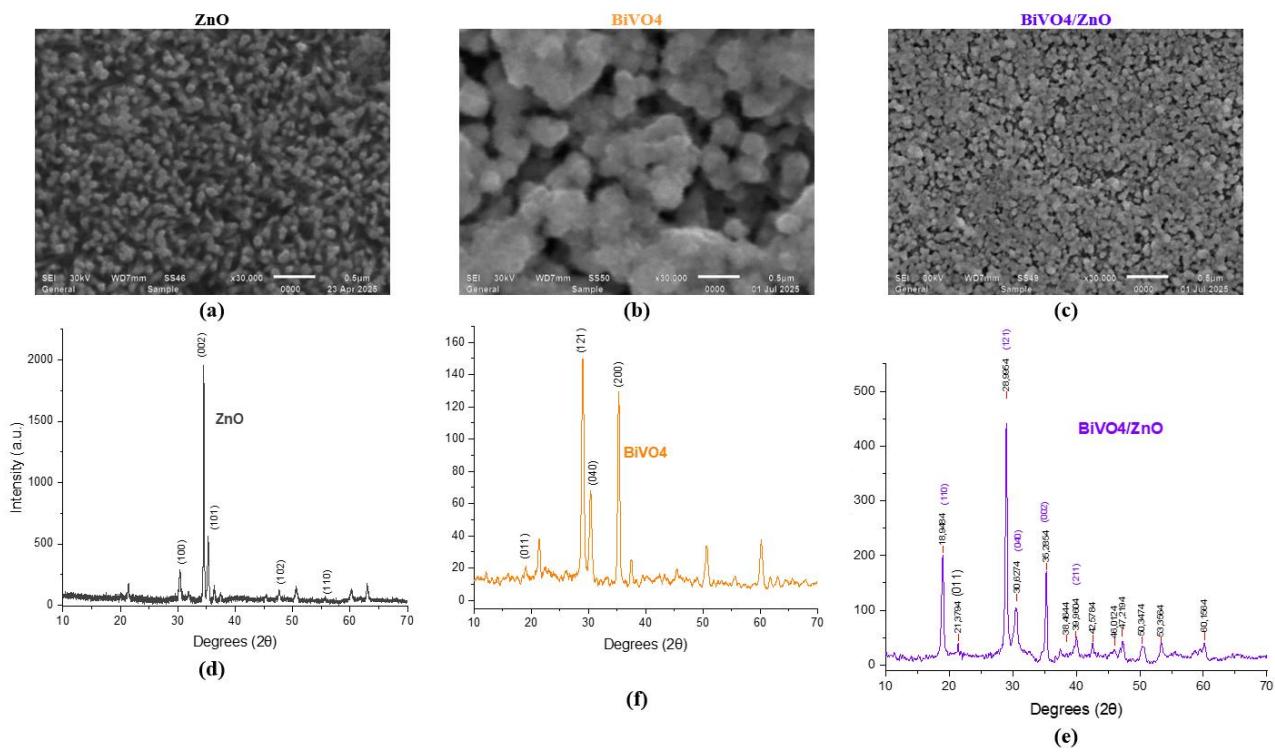
Это связано с различиями в смачиваемости и гидрофильности подложек: поверхность  $\text{ZnO}$  обладает более выраженной гидрофильной природой и обеспечивает лучшее распределение растворов по подложке [20-22]. В результате формируется более плотное и толстое покрытие  $\text{BiVO}_4$  по сравнению с аналогичным количеством циклов, нанесённых на FTO-стекло. Таким образом, наличие наноструктурированного  $\text{ZnO}$  способствует увеличению конечной толщины и равномерности плёнки  $\text{BiVO}_4$  за счёт улучшенного смачивания и адгезии растворов прекурсоров. Это окажет влияние и на результаты электрохимических измерений, что будет описано в соответствующей главе.

## Результаты и обсуждение

Все полученные образцы были всесторонне охарактеризованы с использованием набора аналитических методов. Рентгеноструктурный анализ (XRD) проводился с использованием дифрактометра Malvern PANalytical X'Pert Pro MPD (излучение  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , напряжение 30 кВ, ток 10 мА) в диапазоне от 5-70 градусов ( $2\theta$ ). Микроструктура и морфология наностержней дополнительно подтверждены методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), выполненной на микроскопе JEOL JSM-6510LA и JEOL JSM-6490LA. Оптические свойства образцов изучены с применением спектрофотометра Peak Instruments C-7200 UV-Vis в диапазоне длин волн 300-700 нм. Полученные спектры демонстрировали выраженное поглощение в ультрафиолетовой области и высокую прозрачность в видимом диапазоне.

### Анализ SEM снимков

На рисунке 4a, 4b и 4c продемонстрированы SEM снимки. На рисунке 4a наблюдается плотный массив упорядоченных наностержней  $\text{ZnO}$ . Структуры имеют высокую степень ориентации, близкую к перпендикулярной подложке, и однородный размерный ряд. Такая морфология характерна для гидротермального синтеза. Размер отдельных наностержней, судя по масштабу, порядка  $\sim 100\text{-}200$  нм в поперечном сечении. На рисунке 4b показан чистый  $\text{BiVO}_4$ . Видны рыхлые агломераты частиц неправильной формы, образующие сравнительно пористую плёнку. Частицы имеют размеры порядка 200-400 нм и располагаются хаотично, без выраженной текстурированной ориентации. Такая структура типична для осаждения из раствора с последующей термообработкой. Изображения материалов, полученных в нашей работе, согласуются с изображениями  $\text{BiVO}_4$ , синтезированные Zhang, L., Herrmann, L.O., & Baumberg, J. J.[23].



**Рисунок 4. Морфологическая и структурная характеристика исходного ZnO, чистого  $\text{BiVO}_4$  и гетероструктуры  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ . SEM изображения крупного плана: (a) ZnO наностержни, (b) нанослой  $\text{BiVO}_4$ , (c) покрытие  $\text{BiVO}_4$  на ZnO наностержнях. Соответствующие рентгенограммы: (d) ZnO, (f)  $\text{BiVO}_4$ , (e) объединённый спектр гетероструктуры  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ .**

На рисунке 4c показана гетероструктура  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ . После послойного нанесения  $\text{BiVO}_4$  на ZnO поверхность покрыта более плотным слоем частиц. Наностержневая подложка частично сохраняется, но перекрыта равномерным покровом более мелких зерен  $\text{BiVO}_4$ , что создаёт сплошной композитный слой. По сравнению с чистым  $\text{BiVO}_4$ , покрытие выглядит более однородным и равномерно распределённым по поверхности.

#### Рентгеноструктурный анализ

На рисунке 4d, 4f и 4e продемонстрированы рентгеновские дифрактограммы чистого ZnO, чистого  $\text{BiVO}_4$ , гетероструктура  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  соответственно. На рисунке 4d отчётливо видны интенсивные пики рентгенограммы при  $2\theta \approx 31.7^\circ$ ,  $34.4^\circ$  и  $36.2^\circ$ , соответствующие плоскостям (100), (002) и (101) гексагональной структуры вюрцита ZnO (JCPDS 36 1451). Самый интенсивный пик (002) указывает на предпочтительную ориентацию кристаллов по оси с, характерную для наностержней, выросших перпендикулярно подложке. Дополнительно фиксируются менее интенсивные сигналы от плоскостей (102), (110) и других высокоиндексных граней.

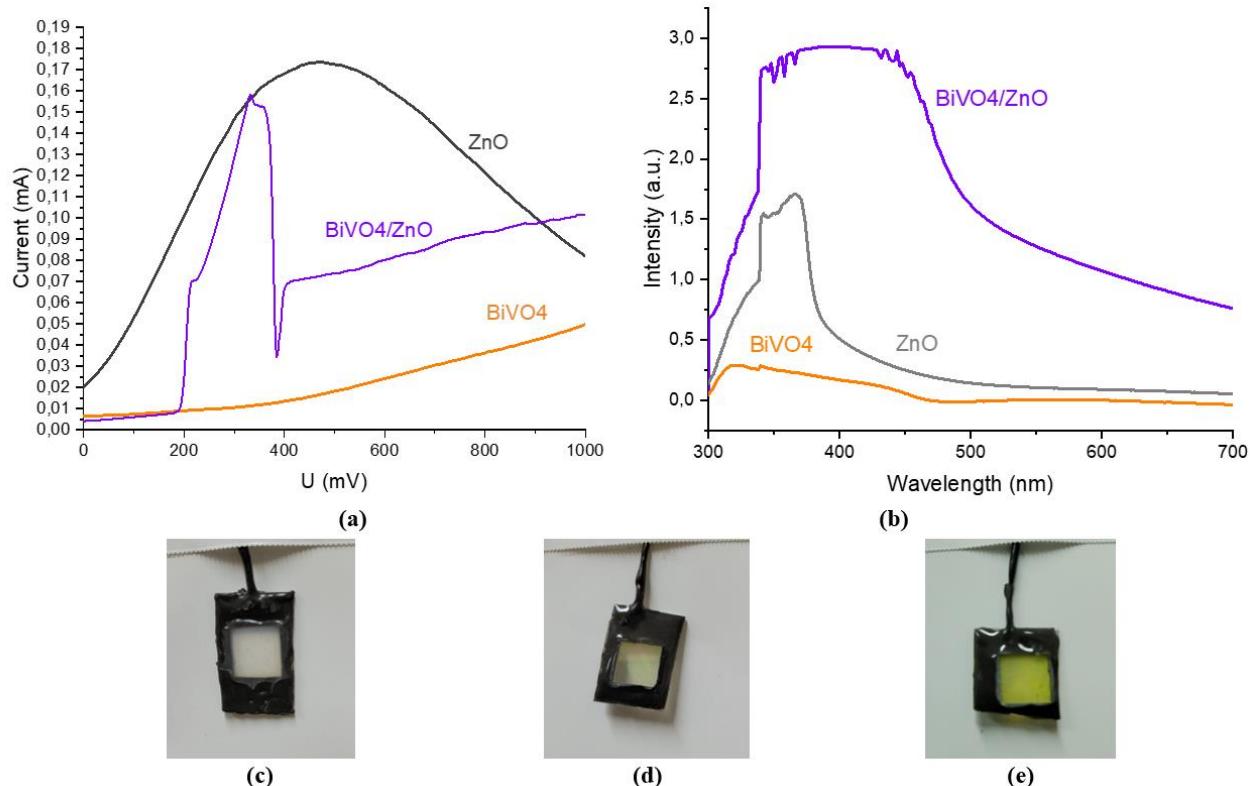
На следующей дифрактограмме (рисунок 4f) продемонстрированы характерные пики моноклинной фазы  $\text{BiVO}_4$  (пространственная группа I2/b). Основные рефлексы наблюдаются в области  $2\theta \approx 28.9^\circ$  (плоскость (121)),  $30.5^\circ$  ((040)), а также  $\sim 34.5^\circ$  ((200)).

Эти пики однозначно указывают на формирование кристаллической фазы  $\text{BiVO}_4$  без значительных примесей.

На последней рентгенограмме (рисунок 4е) фиксируются дифракционные пики обеих фаз. Сохраняются сигналы  $\text{ZnO}$  при  $\sim 31.7^\circ$ ,  $34.4^\circ$ ,  $36.2^\circ$ , а также основные пики  $\text{BiVO}_4$  при  $\sim 28.9^\circ$ ,  $\sim 30.5^\circ$  и  $\sim 34.5^\circ$ ). Их одновременное присутствие подтверждает успешное формирование гетероструктуры  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  без появления новых фаз или аморфизации компонентов.

#### Оптический анализ образцов

На рисунке 5а и 5б представлены спектры поглощения в диапазоне 300-700 нм для образцов  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BiVO}_4$  и их гетероструктуры  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ , полученные методом УФ-видимой спектроскопии.



**Рисунок 5. (а) Фототок для  $\text{ZnO}$  нанострекней, чистого  $\text{BiVO}_4$  и гетероструктуры  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  при наружном освещении. (б) UV-Vis спектры поглощения пленок  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BiVO}_4$  и  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ . (с) Подготовленный для фотоэлектрохимического эксперимента с активной площадью  $1\text{cm}^2$   $\text{ZnO}$ , (д)  $1\text{ cm}^2 \text{BiVO}_4$ , (е)  $1\text{ cm}^2 \text{BiVO}_4/\text{ZnO}$**

Чистый  $\text{ZnO}$  демонстрирует интенсивное поглощение преимущественно в ультрафиолетовой области с максимумом около 360-380 нм, что связано с широкой запрещённой зоной ( $\sim 3.2$ - $3.3$  эВ) и ограниченной фоточувствительностью в видимом диапазоне. В отличие от него,  $\text{BiVO}_4$  характеризуется более широким спектром поглощения, распространяющимся до области 520-550 нм, что обусловлено меньшей шириной запрещённой зоны ( $\sim 2.4$ - $2.5$  эВ) и способностью эффективно использовать видимую часть солнечного излучения. Гетероструктура  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  демонстрирует

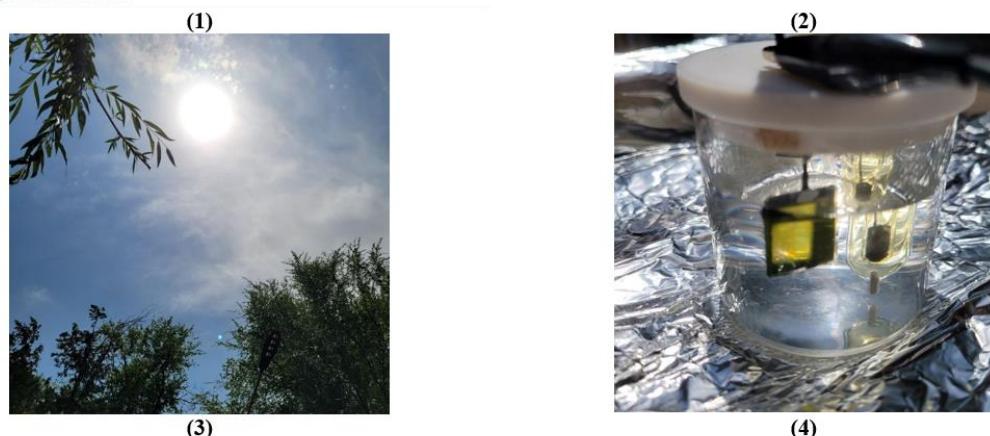
комбинированные характеристики спектрального поглощения обоих компонентов: высокая интенсивность в ультрафиолетовой области сочетается с заметным расширением поглощения в сторону видимого диапазона. При этом суммарное поглощение в области 400-500 нм значительно превышает таковое для индивидуальных компонентов, что свидетельствует о синергетическом эффекте при формировании гетероструктуры и высокой толщине гетероструктуры. Полученные результаты подтверждают, что интеграция  $\text{BiVO}_4$  и  $\text{ZnO}$  позволяет значительно повысить эффективность использования солнечного света за счёт расширения диапазона поглощения и, следовательно, делает такие гетероструктуры перспективными материалами для фотоэлектрохимического расщепления воды и других фотокаталитических приложений.

#### *Фотоэлектрохимическое измерение с линейным вольтамперным сканированием*

Измерения проводились под естественным солнечным освещением в полевых условиях на открытом воздухе по координатам 43,2363533 N, 76,9318693 E (г. Алматы, Казахстан) 29 июня и 1 июля 2025. В качестве электролита использовался 0.5 М раствор сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) в объеме 80 мл, поскольку данный электролит является химически инертным и неагрессивным по отношению кnanoструктурам  $\text{ZnO}$  и показал высокую функциональность в ряде научных работ [24]. На рисунке 6 продемонстрированы погодные условия (1,2,3) во время проведения анализов, а также снимок самой электрохимической ячейки (4)

29 июня 2025						1 июля 2025													
	Атмосферные явления	Температура °C	Ощущается как °C	Давление	мм рт. ст.	Скорость	ветра м/с	Влажность	воздуха		Атмосферные явления	Температура °C	Ощущается как °C	Давление	мм рт. ст.	Скорость	ветра м/с	Влажность	воздуха
Ночь	🌙 +23°	+23°	682	↗ 0.6	47%	Ночь	🌙 +25°	+25°	683	↗ 0.6	43%								
Утро	☀️ +27°	+27°	683	↗ 0.7	45%	Утро	☀️ +24°	+24°	684	↗ 0.7	40%								
День	☀️ +33°	+33°	683	↖ 1.3	25%	День	☀️ +32°	+32°	685	↖ 1.3	26%								
Вечер	🌙 +31°	+31°	682	↖ 1.0	34%	Вечер	🌙 +30°	+30°	685	↖ 1.0	29%								

Почасовой прогноз на 29.06.2025



**Рисунок 6. Условия полевых РЕС экспериментов: (1) погодные условия 29 июня и (2) 1 июля 2025 года – температура, влажность, ветер и облачность; (3) реальное солнечное освещение в момент измерений; (4) экспериментальная установка – гетероструктура  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  в электролите под естественным освещением**

Фотоэлектрохимические измерения проводились методом линейного вольтамперного сканирования (PEC-LSV) в диапазоне потенциалов от 0 до +1,0 В относительно электрода сравнения  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , используя потенциостат/гальваностат в стандартной трёхэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовались 3 образца:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ , изолированные эпоксидной смолой с открытой рабочей областью площадью 1  $\text{cm}^2$  (рисунок 5с-5е). В качестве противоэлектрода применялась платиновая пластина размером 0.5×0.5 см, а электрод сравнения представлял собой электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  с насыщенным раствором  $\text{KCl}$ . На рисунке 5а представлены вольтамперные характеристики трех систем:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BiVO}_4$  и гетероструктуры  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ . Наибольший фототок продемонстрировал  $\text{ZnO}$ , для которого максимальное значение тока составило около 0.18 мА при потенциале порядка 350-400 мВ. Для  $\text{BiVO}_4$  наблюдается наиболее низкий ток, монотонно возрастающий с увеличением напряжения, что связано с его относительно низкой проводимостью и особенностями зонной структуры. Гетероструктура  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  демонстрирует комбинированное поведение: на низких потенциалах ток невысокий, но начиная с ~400 мВ он возрастает и выходит на устойчивый рост при напряжении до 1000 мВ, и показывает наибольший ток, равный 0.101 мА/см<sup>2</sup> по сравнению с остальными  $\text{ZnO}$  – 0.08 мА/см<sup>2</sup>,  $\text{BiVO}_4$  – 0.049 мА/см<sup>2</sup>. Характерной особенностью является выраженный спад тока в области 350–400 мВ, который может быть связан с перестройкой зонных уровней и выравниванием потенциалов Ферми на границе раздела фаз. При дальнейшем увеличении потенциала фототок постепенно восстанавливается, что указывает на формирование более стабильного гетероперехода и повышение эффективности пространственного разделения носителей заряда. Полученные результаты подтверждают перспективность применения гетероструктур  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  в фотоэлектрохимических системах. Следует отметить, что даже при сравнительно большой толщине слоя  $\text{BiVO}_4$  образцы демонстрируют возрастающий фототок, что подчёркивает вклад гетероперехода в улучшение характеристик. В перспективе рекомендуется провести дополнительные исследования с образцами, синтезированными посредством 15-20 циклов осаждения  $\text{BiVO}_4$ , чтобы более детально изучить влияние толщины активного слоя на фотоэлектрохимическую активность. В исследованиях часто указывают, что оптимальная толщина для РЕС измерений у  $\text{BiVO}_4$  равна 300-330 нм [25-26].

## Заключение

В настоящей работе был предложен и реализован мягкий двухступенчатый метод послойного нанесения ванадата висмута на наностержни оксида цинка с использованием этиленгликоля и водных растворов, что позволило получить равномерные и стабильные гетероструктуры  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ . Проведённые структурные и морфологические исследования (XRD, SEM) подтвердили формирование моноклинной кристаллической фазы  $\text{BiVO}_4$  и сохранение гексагональной структуры  $\text{ZnO}$  без появления посторонних фаз, а также демонстрировали полное перекрытие наностержней плотным слоем  $\text{BiVO}_4$ . Оптический анализ показал, что интеграция двух компонентов обеспечивает

комбинированное поглощение в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, что подтверждает синергетический эффект гетероструктуры. Фотоэлектрохимические измерения, проведённые под естественным освещением, показали, что гетероструктура  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  превосходит по фототоку как индивидуальные  $\text{ZnO}$ , так и  $\text{BiVO}_4$ , достигая значения  $0.101 \text{ mA/cm}^2$  при  $1.0 \text{ В}$ , что указывает на перспективность предлагаемого метода синтеза и полученных материалов для использования в фотоэлектрохимическом расщеплении воды и солнечных энергетических приложениях.

### **Благодарность, конфликт интересов**

Авторы заявляют, что получили финансовую поддержку для проведения исследования, написания и/или публикации данной статьи. Исследование было профинансирано Комитетом науки Министерства высшего образования и науки Республики Казахстан (Грант № AP23490626 «Исследование и разработка фотоэлектродов  $\text{ZnO}/\text{BiVO}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  для создания высокоэффективных tandemных систем производства водорода под действием света»).

### **Вклад авторов**

**Кули Ж.** – проведение экспериментов, сбор и первичная обработка экспериментальных данных, участие в подготовке иллюстративного материала, написание текста статьи.

**Бакранов Н.Б.** – разработка концепции исследования, постановка задачи, участие в интерпретации результатов, редактирование рукописи.

**Сейтов Б.Ж.** – синтез и структурная характеристика образцов, участие в интерпретации данных XRD и SEM, согласование окончательной версии статьи.

**Капсаламова Ф.Р.** – участие в анализе фотоэлектрохимических данных, участие в интерпретации результатов, редактирование рукописи.

**Бакранова Д.И.** – критический анализ и редактирование содержания, координация работы авторского коллектива, редактирование рукописи, подача статьи в журнал.

**Пазылбек С.А.** – участие в дизайне экспериментов, анализ данных, согласование окончательной версии статьи, проверка достоверности всех полученных результатов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательную версию статьи и несут ответственность за все её содержание.

### **Список литературы**

1. Sharma, D. K., Shukla, S., Sharma, K. K., & Kumar, V. A review on  $\text{ZnO}$ : Fundamental properties and applications, Materials Today: Proceedings 49, c. 3028-3035, (2022). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>
2. Raha, S., & Ahmaruzzaman, M..  $\text{ZnO}$  nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives, Nanoscale Advances 4(8), c. 1868-1925, (2022). <https://doi.org/10.1039/D1NA00880C>
3. Noman, M. T., Amor, N., & Petru, M.. Synthesis and applications of  $\text{ZnO}$  nanostructures (ZONSs): A review, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 47(2), c. 99-141, (2022). <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2021.1886041>

4. Goktas, S., & Goktas, A. A comparative study on recent progress in efficient  $\text{ZnO}$  based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review, *Journal of Alloys and Compounds* 863, 158734, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>
5. Ahmad, I., Bousbih, R., Mahal, A., Khan, W. Q., Aljohani, M., Amin, M. A., ... & Bayahia, H. Recent progress in  $\text{ZnO}$ -based heterostructured photocatalysts: A review, *Materials Science in Semiconductor Processing* 180(4), 108578, (2024). <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108578>
6. Kim, J. H., & Lee, J. S. Elaborately modified  $\text{BiVO}_4$  photoanodes for solar water splitting, *Advanced Materials* 31(20), 1806938, (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201806938>
7. Lopes, O. F., Carvalho, K. T., Nogueira, A. E., Avansi Jr, W., & Ribeiro, C. Controlled synthesis of  $\text{BiVO}_4$  photocatalysts: evidence of the role of heterojunctions in their catalytic performance driven by visible-light, *Applied catalysis B: environmental* 188, 87-97, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.065>
8. Feng, J., Cheng, L., Zhang, J., Okoth, O. K., & Chen, F. Preparation of  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  composite film with enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity, *Ceramics International* 44(4), 3672-3677, (2018), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.124>
9. Balachandran, S., Prakash, N., Thirumalai, K., Muruganandham, M., Sillanpää, M., & Swaminathan, M. Facile construction of heterostructured  $\text{BiVO}_4$ - $\text{ZnO}$  and its dual application of greater solar photocatalytic activity and self-cleaning property, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(20), 8346-8356, (2014). <https://doi.org/10.1021/ie404287m>
10. Alhaddad, M., Amin, M. S., & Zaki, Z. I. Novel  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  heterojunction for amended photoreduction of mercury (II) ions, *Optical Materials* 127, 112251, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112251>
11. Li, J., Yuan, H., Li, J., Zhang, W., Liu, Y., Liu, N., ... & Jiao, Z. The significant role of the chemically bonded interfaces in  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  heterostructures for photoelectrochemical water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental* 285, 119833, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119833>
12. Yang, J. S., & Wu, J. J. Low-potential driven fully-depleted  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  heterojunction nanodendrite array photoanodes for photoelectrochemical water splitting, *Nano Energy* 32, 232-240, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.039>
13. Hou, H., Liu, H., Gao, F., Shang, M., Wang, L., Xu, L., ... & Yang, W. Packaging  $\text{BiVO}_4$  nanoparticles in  $\text{ZnO}$  microbelts for efficient photoelectrochemical hydrogen production, *Electrochimica Acta* 283, 497-508, (2018). <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.148>
14. He, X., Tian, W., Bai, Z., Yang, L., & Li, L. Decoration of  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  Photoanodes with Fe-ZIF-8 to Simultaneously Enhance Charge Separation and Hole Transportation for Efficient Solar Water Splitting, *ChemPhotoChem* 6(12), e202200113, (2022). <https://doi.org/10.1002/cptc.202200113>
15. Yan, L., Zhao, W., & Liu, Z. 1D  $\text{ZnO}/\text{BiVO}_4$  heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting, *Dalton Transactions* 45(28), 11346-11352, (2016). <https://doi.org/10.1039/C6DT02027E>
16. Yin, H., Lee, E. S., Kim, D., Lee, K. H., Oh, K. T., & Bae, Y. H. Physicochemical characteristics of pH-sensitive poly (L-histidine)-b-poly (ethylene glycol)/poly (L-lactide)-b-poly (ethylene glycol) mixed micelles, *Journal of controlled release* 126(2), 130-138, (2008). <https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2007.11.014>
17. Reed, R. B., Ladner, D. A., Higgins, C. P., Westerhoff, P., & Ranville, J. F. Solubility of nano-zinc oxide in environmentally and biologically important matrices, *Environmental Toxicology and Chemistry* 31(1), 93-99, (2012). <https://doi.org/10.1002/etc.708>

18. Copur, M. Optimization of dissolution of Zn and Cd metals from Waelz sintering waste by in aqueous (NH4) 2SO4 solution, Energy Educ. Sci. Technol. Part A Energy Sci. Res 25, 17-19, (2010).
19. Wesolowski, D. J., Bénézeth, P., & Palmer, D. A. ZnO solubility and Zn2 complexation by chloride and sulfate in acidic solutions to 290 C with in-situ pH measurement, Geochimica et Cosmochimica Acta 62(6), 971-984, (1998).
20. Han, J., Gao, W. Surface Wettability of Nanostructured Zinc Oxide Films, J. Electron. Mater. 38, 601-608 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0615-0>
21. Hu, H., Ji, H. F., & Sun, Y. The effect of oxygen vacancies on water wettability of a ZnO surface, Physical Chemistry Chemical Physics 15(39), 16557-16565, (2013). <https://doi.org/10.1039/C3CP51848E>
22. Lee, M., Kwak, G., & Yong, K. Wettability control of ZnO nanoparticles for universal applications, ACS Applied materials & interfaces 3(9), 3350-3356, (2011). <https://doi.org/10.1021/am2004762>
23. Zhang, L., Herrmann, L. & Baumberg, J. Size Dependent Plasmonic Effect on BiVO4 Photoanodes for Solar Water Splitting, Sci Rep 5, 16660, (2015). <https://doi.org/10.1038/srep16660>
24. Kong, H., Gupta, S., Pérez-Torres, A. F., Höhn, C., Bogdanoff, P., Mayer, M. T., & Abdi, F. F. Electrolyte selection toward efficient photoelectrochemical glycerol oxidation on BiVO4, Chemical Science 15(27), 10425-10435, (2024). <https://doi.org/10.1039/D4SC01651C>
25. Mohamed, N. A., Arzaee, N. A., Noh, M. F. M., Ismail, A. F., Safaei, J., Sagu, J. S., ... & Teridi, M. A. M. Electrodeposition of BiVO4 with needle-like flower architecture for high performance photoelectrochemical splitting of water, Ceramics International 47(17), 24227-24239, (2021). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.134>
26. Li, C., Chen, M., Xie, Y., Jian, J., Wang, H., & Jia, L. Boosting the solar water oxidation performance of BiVO4 photoanode via non-stoichiometric ratio driven surface reconstruction, Journal of Power Sources 528, 231242, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231242>

**Ж. Кули<sup>1,2</sup>, Н.Б. Бакранов<sup>1</sup>, Б.Ж. Сейтов<sup>3</sup>, Ф.Р. Капсаламова<sup>4</sup>, Д.И. Бакранова<sup>5\*</sup> С.А. Пазылбек<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>«Research Group altAir nanolab», Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Қожа Ахмет Ясави атындағы Халықаралық қазақ-түркік университеті, Түркістан, Қазақстан

<sup>4</sup>Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>5</sup>SDU University, Қаскелен, Қазақстан

<sup>6</sup>Ж.А. Тәшенев атындағы Университет, Шымкент, Қазақстан

(E-mail: [dinabakranova@gmail.com](mailto:dinabakranova@gmail.com))

**Жұмсақ тұндыру әдісі арқылы BiVO<sub>4</sub>/ZnO гетероқұрылымын орнықты қалыптастыру**

**Анната.** Бұл жұмыста гидротермиялық әдіспен синтезделген мырыш оксидінің (ZnO) наноөзектерінің бетінен spin coating әдісі арқылы (BiVO<sub>4</sub>) висмут ванадатын жұмсақ екі сатылы қабаттап (layer-by layer) тұндыру нәтижелері көлтірілген. Тұтқырлықты, прекурсорлардың концентрациясын бақылау ZnO-да қалыптасқан BV пленкаларының қалыңдығын, біркелкілігін және орнықтылығын реттеуде шешуші рөл атқарады. Алынған үлгілерді сипаттау әдістер кешенінің көмегімен жүргізілді. Алдымен UV-Vis спектроскопиясы қолданылды, бұл BiVO<sub>4</sub>

тұндырғаннан кейін көрінетін аймақтағы жұту спектрін анықтауға мүмкіндік берді. Әрі қарай, рентгендік құрылымдық талдау (XRD) әдісімен  $\text{BiVO}_4$  моноклиндік фазасының және  $\text{ZnO}$  вюрциттік фазасының бар екендігі расталды, сонымен қатар үлгілердің кристалдық деңгейі бағаланды. Ақырында, сканерлеуші электронды микроскопия (SEM)  $\text{ZnO}$  морфологиясын және олардың  $\text{BiVO}_4$  қабатымен орнықты қапталғанын көрсетті.  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  гетероқұрылымдарының практикалық қасиеттерін бағалау үшін далалық табиғи жағдайларда сыйықтық вольтамперлік сканерлеуге ие фотоэлектрохимиялық өлшеу жүргізілді, бұл нақты жағдайларда пленкалардың өнімділігін көрсетеді. Жүргізілген эксперименттер барысында алынған нәтижелер, ерітінділердің тұтқырлығы оңтайландырылған екі сатылы spin coating әдісі фотоэлектрохимиялық құрылымдарда қолдануға жарамды тұрақты гетероқұрылымдарды құруға мүмкіндік беретінін раstadtы.

**Түйін сөздер:** мырыш тотығы, висмут ванадаты, гидротермалды синтез, фотоэлектрохимия, этиленгликоль, жұмсақ тұндыру.

**Zh. Kuli<sup>1,2</sup>, N.B.Bakranov<sup>1</sup>, B.Zh. Seitov<sup>3</sup>, F.R. Kapsalamova<sup>4</sup>, D.I. Bakranova<sup>5\*</sup>, S.A. Pazylbek<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>«Research Group altAir nanolab», Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Ahmet Yassawi University, Turkestan, Kazakhstan

<sup>4</sup>Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

<sup>5</sup>SDU University, Kaskelen, Kazakhstan

<sup>6</sup>Tashenev University, Shymkent, Kazakhstan

(E-mail: dinabakranova@gmail.com)

## Stable Formation of $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$ Heterostructure via a Soft Deposition Method

**Abstract.** This work presents the results of a mild two-step layer-by-layer deposition of bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) onto hydrothermally synthesized zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) nanorods using the spin-coating method. Controlling the viscosity and precursor concentration plays a key role in tuning the thickness, uniformity, and stability of the  $\text{BiVO}_4$  films formed on  $\text{ZnO}$ . The synthesized samples were characterized using a range of analytical techniques. First, UV-Vis spectroscopy was used to determine the absorption spectrum in the visible range after  $\text{BiVO}_4$  deposition. Next, X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of the monoclinic phase of  $\text{BiVO}_4$  and the wurtzite phase of  $\text{ZnO}$ , as well as the degree of crystallinity of the samples. Finally, scanning electron microscopy (SEM) revealed the morphology of  $\text{ZnO}$  nanorods and the stable coating of their surface with a  $\text{BiVO}_4$  layer. To evaluate the practical performance of the  $\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$  heterostructures, photoelectrochemical (PEC) measurements were conducted under natural outdoor conditions using linear sweep voltammetry, demonstrating the operability of the films in real environments. The results obtained during the experiments clearly confirmed that our proposed two-stage spin-coating method with optimized viscosity of solutions makes it possible to create stable heterostructures suitable for use in photoelectrochemical devices.

**Keywords:** zinc oxide, bismuth vanadate, hydrothermal synthesis, photoelectrochemistry, ethylene glycol, soft deposition.

## References

1. Sharma, D.K., Shukla, S., Sharma, K.K., & Kumar, V. A review on ZnO: Fundamental properties and applications, *Materials Today: Proceedings* 49, c. 3028-3035, (2022). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>
2. Raha, S., & Ahmaruzzaman, M.. ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives, *Nanoscale Advances* 4(8), c. 1868-1925, (2022). <https://doi.org/10.1039/D1NA00880C>
3. Noman, M. T., Amor, N., & Petru, M.. Synthesis and applications of ZnO nanostructures (ZONSs): A review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 47(2), c. 99-141, (2022). <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2021.1886041>
4. Goktas, S., & Goktas, A. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review, *Journal of Alloys and Compounds* 863, 158734, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>
5. Ahmad, I., Bousbih, R., Mahal, A., Khan, W. Q., Aljohani, M., Amin, M. A., ... & Bayahia, H. Recent progress in ZnO-based heterostructured photocatalysts: A review, *Materials Science in Semiconductor Processing* 180(4), 108578, (2024). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msspp.2024.108578>
6. Kim, J. H., & Lee, J. S. Elaborately modified BiVO<sub>4</sub> photoanodes for solar water splitting, *Advanced Materials* 31(20), 1806938, (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201806938>
7. Lopes, O. F., Carvalho, K. T., Nogueira, A. E., Avansi Jr, W., & Ribeiro, C. Controlled synthesis of BiVO<sub>4</sub> photocatalysts: evidence of the role of heterojunctions in their catalytic performance driven by visible-light, *Applied catalysis B: environmental* 188, 87-97, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.065>
8. Feng, J., Cheng, L., Zhang, J., Okoth, O. K., & Chen, F. Preparation of BiVO<sub>4</sub>/ZnO composite film with enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity, *Ceramics International* 44(4), 3672-3677, (2018), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.124>
9. Balachandran, S., Prakash, N., Thirumalai, K., Muruganandham, M., Sillanpää, M., & Swaminathan, M. Facile construction of heterostructured BiVO<sub>4</sub>-ZnO and its dual application of greater solar photocatalytic activity and self-cleaning property, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(20), 8346-8356, (2014). <https://doi.org/10.1021/ie404287m>
10. Alhaddad, M., Amin, M. S., & Zaki, Z. I. Novel BiVO<sub>4</sub>/ZnO heterojunction for amended photoreduction of mercury(II) ions, *Optical Materials* 127, 112251, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112251>
11. Li, J., Yuan, H., Li, J., Zhang, W., Liu, Y., Liu, N., ... & Jiao, Z. The significant role of the chemically bonded interfaces in BiVO<sub>4</sub>/ZnO heterostructures for photoelectrochemical water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental* 285, 119833, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119833>
12. Yang, J.S., & Wu, J.J. Low-potential driven fully-depleted BiVO<sub>4</sub>/ZnO heterojunction nanodendrite array photoanodes for photoelectrochemical water splitting, *Nano Energy* 32, 232-240, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.039>
13. Hou, H., Liu, H., Gao, F., Shang, M., Wang, L., Xu, L., ... & Yang, W. Packaging BiVO<sub>4</sub> nanoparticles in ZnO microbelts for efficient photoelectrochemical hydrogen production, *Electrochimica Acta* 283, 497-508, (2018). <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.148>
14. He, X., Tian, W., Bai, Z., Yang, L., & Li, L. Decoration of BiVO<sub>4</sub>/ZnO Photoanodes with Fe-ZIF-8 to Simultaneously Enhance Charge Separation and Hole Transportation for Efficient Solar Water Splitting, *ChemPhotoChem* 6(12), e202200113, (2022). <https://doi.org/10.1002/cptc.202200113>

15. Yan, L., Zhao, W., & Liu, Z. 1D  $ZnO/BiVO_4$  heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting, *Dalton Transactions* 45(28), 11346-11352, (2016). <https://doi.org/10.1039/C6DT02027E>
16. Yin, H., Lee, E.S., Kim, D., Lee, K. H., Oh, K. T., & Bae, Y.H. Physicochemical characteristics of pH-sensitive poly (L-histidine)-b-poly (ethylene glycol)/poly (L-lactide)-b-poly (ethylene glycol) mixed micelles, *Journal of controlled release* 126(2), 130-138, (2008). <https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2007.11.014>
17. Reed, R. B., Ladner, D. A., Higgins, C. P., Westerhoff, P., & Ranville, J. F. Solubility of nano-zinc oxide in environmentally and biologically important matrices, *Environmental Toxicology and Chemistry* 31(1), 93-99, (2012). <https://doi.org/10.1002/etc.708>
18. Copur, M. Optimization of dissolution of Zn and Cd metals from Waelz sintering waste by in aqueous  $(NH_4)_2SO_4$  solution, *Energy Educ. Sci. Technol. Part A Energy Sci. Res* 25, 17-19, (2010).
19. Wesolowski, D.J., Bénézeth, P., & Palmer, D.A.  $ZnO$  solubility and  $Zn^{2+}$  complexation by chloride and sulfate in acidic solutions to 290 C with in-situ pH measurement, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(6), 971-984, (1998).
20. Han, J., Gao, W. Surface Wettability of Nanostructured Zinc Oxide Films, *J. Electron. Mater.* 38, 601-608 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0615-0>
21. Hu, H., Ji, H. F., & Sun, Y. The effect of oxygen vacancies on water wettability of a  $ZnO$  surface, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15(39), 16557-16565, (2013). <https://doi.org/10.1039/C3CP51848E>
22. Lee, M., Kwak, G., & Yong, K. Wettability control of  $ZnO$  nanoparticles for universal applications, *ACS Applied Materials & Interfaces* 3(9), 3350-3356, (2011). <https://doi.org/10.1021/am2004762>
23. Zhang, L., Herrmann, L. & Baumberg, J. Size Dependent Plasmonic Effect on  $BiVO_4$  Photoanodes for Solar Water Splitting, *Sci Rep* 5, 16660, (2015). <https://doi.org/10.1038/srep16660>
24. Kong, H., Gupta, S., Pérez-Torres, A. F., Höhn, C., Bogdanoff, P., Mayer, M. T., & Abdi, F. F. Electrolyte selection toward efficient photoelectrochemical glycerol oxidation on  $BiVO_4$ , *Chemical Science* 15(27), 10425-10435, (2024). <https://doi.org/10.1039/D4SC01651C>
25. Mohamed, N.A., Arzaee, N.A., Noh, M.F. M., Ismail, A. F., Safaei, J., Sagu, J. S., ... & Teridi, M.A. M. Electrodeposition of  $BiVO_4$  with needle-like flower architecture for high performance photoelectrochemical splitting of water, *Ceramics International* 47(17), 24227-24239, (2021). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.134>
26. Li, C., Chen, M., Xie, Y., Jian, J., Wang, H., & Jia, L. Boosting the solar water oxidation performance of  $BiVO_4$  photoanode via non-stoichiometric ratio driven surface reconstruction, *Journal of Power Sources* 528, 231242, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231242>

#### Сведения об авторах:

**Кули Ж.Т.** – PhD докторант по специальности «Наноматериалы и нанотехнологии», Сатпаев университет, главный специалист Лаборатории инженерного профиля, 050013, Алматы, Казахстан

**Бакранов Н.Б.** – PhD, главный научный сотрудник «Research Group altAir nanolab», ул.Навои, 208, 050043, Алматы, Казахстан

**Сейтов Б.Ж.** – PhD, заведующий кафедрой физики, Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмета Яссави, 161200, Туркестан, Казахстан

**Капсаламова Ф.Р.** – PhD, ассистент-профессор, Казахстанско-Британский технический университет, Школа материаловедения и зеленых технологий, ул. Толе би, 59, 050000, Алматы, Казахстан

**Бакранова Д.И.** – PhD, ассоциированный профессор SDU University, факультет инженерии и естественных наук, ул. Абылай хана, 1/1, 040900, Каскелен, Казахстан

**Пазылбек С.А.** – доктор философии (PhD), ассоциированный профессор кафедры «Математика и информатика», Университет имени Ж.А. Ташенева, проспект Кунаева, 21, 160012, Шымкент, Казахстан

**Кули Ж.Т.** – PhD докторанты, Сәтбаев университеті, инженерлік бейіндегі зертхананың бас маманы, "Наноматериалдар және нанотехнологиялар" мамандығы бойынша PhD докторант, 050013, Алматы, Қазақстан

**Бакранов Н.Б.** – PhD, "research Group altAir nanolab" бас ғылыми қызметкері, Навои қ-си, 208, 050043, Алматы, Қазақстан

**Сейтов Б.Ж.** – PhD, физика кафедрасының менгерушісі, Қожа Ахмет Яссави атындағы Халықаралық қазақ-турік университеті, 161200, Түркістан, Қазақстан

**Капсаламова Ф.Р.** – PhD, ассистент-профессор, Қазақстан-Британ техникалық университеті, материалтану және жасыл технологиялар мектебі, Төле би көшесі, 59, 050000, Алматы, Қазақстан

**Бакранова Д.И.** – PhD, SDU University қауымдастырылған профессоры, инженерия және жаратылыстану ғылымдары факультеті, Абылай хан көшесі 1/1, 040900, Қаскелен, Қазақстан

**Пазылбек С.А.** – PhD докторы, "математика және информатика" кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Ж. А. Тәшенев атындағы Университет, Қонаев даңғылы 21, 160012, Шымкент, Қазақстан

**Kuli Zh. T.** – doctoral student in the specialty "Nanomaterials and Nanotechnology, Satpayev University, Chief Specialist of the Laboratory of Engineering, 050013, Almaty, Kazakhstan

**Bakranov N.B.** – PhD, Chief Researcher, Research Group altAir nanolab, Navoi St. 208, 050043, Almaty, Kazakhstan

**Seitov B.Zh.** – PhD, Head of the Department of Physics, Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, 161200 Turkestan, Kazakhstan

**Kapsalamova F.R.** – PhD, Assistant Professor, Kazakh-British Technical University, School of Materials Science and Green Technologies, 59 Tole bi str., 050000, Almaty, Kazakhstan

**Bakranova D.I.** – PhD, Associate Professor, SDU University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, 1/1 Abylai Khan str., 040900, Kaskelen, Kazakhstan

**Pazylbek S.A.** – PhD, Associate Professor, Department of Mathematics and Computer Science, Zh.A. Tashenev University, 21 Kunaev Avenue, 160012, Shymkent, Kazakhstan



Copyright: © 2025 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).