

Powder Metallurgy and Composite Materials
Порошковая металлургия
и композиционные материалы

EDN: BGKNDF

УДК 544.527.5.022.56–022.532

**Investigation of WS₂-SnO₂ Photoelectrochemical
Nanoheterostructures Obtained
by the Method of Electric Spark Erosion**

**Kakhramon Anvar Ugli Rakhimbekov^a,
Vladimir V. An^{*a}, Darya A. Molochkova^a,
Anna A. Blinova^b, Natalya V. Usoltseva^a,
Aleksey V. Pustovalov^a and Bair B. Damdinov^c**

*^aTomsk Polytechnic University
Tomsk, Russian Federation*

*^bTomsk Oil and Gas Research and Design Institute
Tomsk, Russian Federation*

*^cSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 15.08.2024, received in revised form 24.09.2024, accepted 01.11.2024

Abstract. This paper presents the results of studies of physicochemical and photoelectrochemical properties of WS₂-SnO₂ nanoheterostructures obtained by electrospark erosion. The X-ray phase analysis data showed the presence of hexagonal WS₂ (JCPDS-ICDD 87–2417) and orthorhombic SnO₂ (JCPDS-ICDD 78–1063) phases in the final synthesis products, which agrees well with the results of electron diffraction study in the selected region. Using transmission electron microscopy and energy dispersive spectroscopy, it was found that the obtained materials were WS₂ nanoparticles with 40–60 nm particle size adhered to the surface of SnO₂ nanoparticles with 10–20 nm particle size.

Keywords: WS₂-SnO₂ nanoheterostructures, self-propagating high-temperature synthesis, electrospark erosion, photocatalytic activity.

Acknowledgement. The work used the equipment of the Central Research and Development Center of the NMNT TPU, supported by the project of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 075–15–2021–710.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: an_vladimir@tpu.ru

Citation: Rakhimbekov K. Anvar Ugli, An V. V., Molochkova D. A., Blinova A. A., Usoltseva N. V., Pustovalov A. V., Damdinov B. B. Investigation of WS₂-SnO₂ photoelectrochemical nanoheterostructures obtained by the method of electric spark erosion. J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2024, 17(7), 918–928. EDN: BGKNDF



Исследование наногетероструктур WS₂-SnO₂ фотоэлектрохимического назначения, полученных методом электроискровой эрозии

К. А. Рахимбеков^а, В. В. Ан^а, Д. А. Молочкова^а,
А. А. Блинова^в, Н. В. Усольцева^а,
А. В. Пустовалов^а, Б. Б. Дамдинов^в
^аНациональный исследовательский
Томский политехнический университет
Российская Федерация, Томск
^бТомский научно-исследовательский
и проектный институт нефти и газа
Российская Федерация, Томск
^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследований физико-химических и фотоэлектрохимических свойств наногетероструктур WS₂-SnO₂, полученных методом электроискровой эрозии. Данные рентгенофазового анализа показали наличие в конечных продуктах синтеза фаз гексагонального WS₂ (JCPDS-ICDD 87–2417) и орторомбического SnO₂ (JCPDS-ICDD 78–1063), что хорошо согласуется с результатами исследования дифракции электронов в выбранной области. С помощью просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии было установлено, что полученные материалы представляют собой наночастицы WS₂ с размерами 40–60 нм, адгезировавшие к поверхности наночастиц SnO₂ с размерами 10–20 нм.

Ключевые слова: наногетероструктуры WS₂-SnO₂, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электроискровая эрозия, фотокаталитическая активность.

Благодарность. В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанное проектом Минобрнауки России № 075–15–2021–710.

Цитирование: Рахимбеков К. А. Исследование наногетероструктур WS₂-SnO₂ фотоэлектрохимического назначения, полученных методом электроискровой эрозии / К. А. Рахимбеков, В. В. Ан, Д. А. Молочкова, А. А. Блинова, Н. В. Усольцева, А. В. Пустовалов, Б. Б. Дамдинов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2024, 17(7). С. 918–928. EDN: BGKNDF

1. Введение

В последнее время наблюдается значительный прогресс в области получения фотокатализаторов для расщепления воды под воздействием солнечного излучения. Благодаря интересным и уникальным свойствам перспективными фотокатализаторами являются слоистые дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ), такие как MoSe₂, MoS₂, WS₂, TaS₂, WSe₂ и TiS₂ [1, 2].

Однокомпонентные фотокатализаторы ДХПМ обладают низкой эффективностью в реакции фотокаталитического расщепления воды вследствие узкого диапазона поглощения света, быстрой рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок [3–5] и ограниченных краевых активных центров [6]. Синтез нанокompозитов путем комбинирования различных материалов является одним из наиболее перспективных подходов в преодолении ограничений однокомпонентных фотокатализаторов и повышении их эффективности при фотокаталитическом расщеплении воды [7, 8]. Также благодаря переходу к многокомпонентности дихалькогениды переходных металлов могут более широко применяться в области разработок детекторов газов. На их основе уже разработаны и исследованы множество газовых датчиков для определения таких газов, как угарный газ, аммиак и диоксид азота.

Обладая узкой запрещенной зоной 1,8 эВ, WS_2 привлекает внимание как катализатор для фотокаталитического расщепления воды с сильным поглощением в видимой области света в диапазоне 400–700 нм, [9–16] и может иметь прямую запрещенную зону при уменьшении до монослоя [17]. Однако из-за плохой генерации электронно-дырочных пар в видимой области он имеет ограниченное применение в качестве фотокатализатора. Таким образом, использование полупроводников, комбинируя WS_2 с подходящей энергией запрещенной зоны, является эффективным подходом для улучшения разделения зарядов и, таким образом, повышения фотокаталитической активности. Например, Чжун и его коллеги [18], основываясь на эффекте квантового размера и изменении энергии запрещенной зоны в зависимости от размера квантовых точек, объединили квантовые точки селенида кадмия ($CdSe$) разных размеров с нанолитами WS_2 для оптимизации энергии запрещенной зоны. Полученный нанокompозит продемонстрировал хорошую стабильность и высокую эффективность выделения H_2 при длине волны $\lambda=420$ нм.

Кроме того, Зу и его коллеги [19] впервые разработали гетероструктуру из двумерного WS_2 и двухмерного графитового нитрида углерода (CN)-нанолитов, покрытых квантовыми точками сульфида кадмия (CdS). Полученный продукт $CdS/WS_2/CN$ показал улучшенную фотокаталитическую скорость выделения H_2 , которая почти в 67 раз выше, чем у чистых нанолитов CN при облучении видимым светом ($\lambda>420$ нм). Улучшенная фотокаталитическая активность может быть в первую очередь объяснена высокоэффективными путями переноса заряда между тремя компонентами, которые эффективно ускоряют разделение и перенос фотогенерированных электронов и дырок и, таким образом, ингибируют их рекомбинацию.

Для повышения фотокаталитической активности дисульфида вольфрама WS_2 можно синтезировать его гетероструктуры с оксидом олова SnO_2 . В последние годы SnO_2 – полупроводник с широкой запрещенной зоной (3,5 эВ), обладающий уникальными электрическими свойствами, высокой фотоактивностью, отличной стойкостью к фотокоррозии и низкой стоимостью, привлекает широкое внимание в качестве катализатора в датчиках влажности, а также в качестве идеального основного материала для фотоэлектродов [20–27]. Однако из-за относительно большой ширины запрещенной зоны его фотоотклик ограничен, и, кроме того, он обладает быстрой рекомбинацией электронно-дырочных пар.

В данной работе методом электроискровой эрозии были синтезированы наногетероструктуры WS_2-SnO_2 фотокаталитического назначения. Необходимые нанопорошки WS_2 и W были получены в Томском политехническом университете. Порошок W был получен с помощью ме-

тогда электрического взрыва проводников в аргоне. Использовалась вольфрамовая проволока диаметром 0,25 мм (99,96 %, ООО “ГК “СММ”, Москва, Россия). Применялись следующие параметры электрического взрыва: напряжение – 28 кВ, расстояние между электродами с взрывающей проволокой – 100 мм, давление аргона – 1 атм. Далее методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза был получен наноструктурированный WS_2 . Наноструктурированный WS_2 синтезировался с использованием сверхстехиометрических смесей электровзрывного нанопорошка вольфрама и чистой элементарной серы (99,90 %, ЗАО “Союзхимпром”, Новосибирск, Россия). Также были проведены электрохимические исследования с применением фотоанодов, приготовленных на основе наноструктур WS_2-SnO_2 , в реакциях разложения воды для генерации H_2 в условиях искусственного и естественного освещения. Высокая производительность объясняется наличием активных центров и более низкими барьерами активации для окислительно-восстановительных реакций WS_2 . Кроме того, это связано с возникновением тесного контакта между двумя фотоактивными материалами SnO_2 и WS_2 , что облегчает транспорт фотовозбужденных носителей на границе WS_2-SnO_2 . Эти особенности делают WS_2 перспективными сокатализаторами, не содержащими благородных металлов, в сочетании с фотокатализаторами SnO_2 для эффективного фотокаталитического получения H_2 .

2. Экспериментальная часть

Процесс получения наногетероструктур WS_2-SnO_2 проводился в два этапа. На первом этапе синтезировался дисульфид вольфрама, на втором этапе электроискровым методом были получены сульфид-оксидные наногетероструктуры.

2.1. Синтез дисульфида вольфрама

При синтезе наноструктурированного WS_2 использовались сверхстехиометрические смеси нанопорошка вольфрама и чистой элементарной серы. Затем их прессовали в цилиндрические таблетки диаметром 30 мм и высотой 10 мм и помещали в специальный реактор высокого давления. Процесс самораспространяющегося синтеза инициировался точечным нагревом верхней части таблеток с помощью нихромовой проволоки, подключенной к источнику питания постоянного тока. После инициирования волна экзотермической самораспространяющейся реакции проходит через весь материал таблетки. Температуру процесса контролировали с помощью вольфрам-рениевой термопары BP5/BP20, подключенной к осциллографу, используемому для регистрации термоЭДС-сигнала. После завершения реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) конечные продукты охлаждали в реакционной камере.

2.2. Синтез наногетероструктур WS_2-SnO_2

Наногетероструктуры WS_2-SnO_2 были синтезированы методом электроискровой эрозии гранул олова (сорт “Ч”, ООО “ХимТраст”, г. Верхняя Пышма, Россия) в растворе перекиси водорода (ООО “ИННОВАЦИЯ”, Воронеж, Россия) в дистиллированной воде и одновременного добавления наноструктурированного порошка WS_2 в зону реакции. На рис. 1 показана схема эксперимента по электроискровой эрозии для изготовления гетероструктур WS_2-SnO_2 . Реактор представляет собой фарфоровый сосуд, устойчивый к воздействию импульсов электрического тока. В реактор помещали 185 г гранул олова, а затем заливали 200 мл раствора перекиси

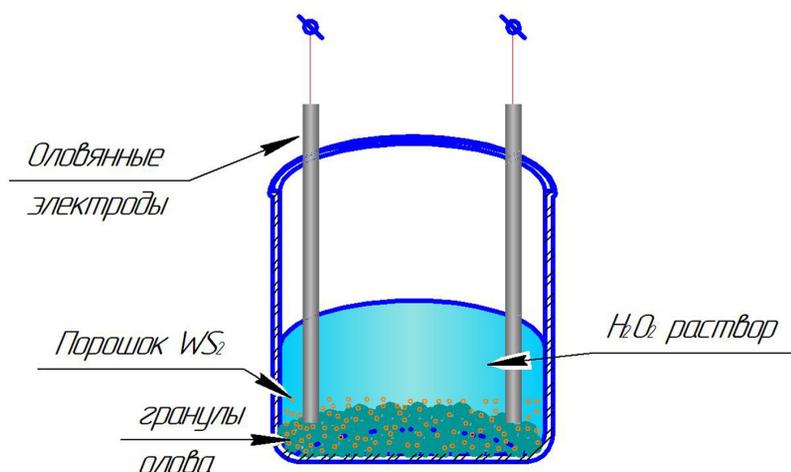


Рис. 1. Схема реактора электроискровой эрозии для изготовления наноструктуры WS_2-SnO_2

Fig. 1. Diagram of an electric spark erosion reactor for the manufacture of a nanostructure WS_2-SnO_2

водорода. Два оловянных электрода погружали в раствор перекиси водорода до полного электрического контакта с гранулами олова. После этой процедуры к электродам прикладывался импульсный электрический ток от источника питания в течение 60 секунд для каждого эксперимента. После эксперимента приготовленную суспензию разделяли на крупную и мелкую фракции путем декантации. Затем обе фракции выдерживали при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сушильном шкафу в течение 4 часов.

Эксперименты проводили для четырех различных концентраций растворов перекиси водорода. В табл. 1 приведены обозначения полученных продуктов и концентрации исходной перекиси водорода в растворе.

Таблица 1

Table 1

Наименование	Концентрация исходной 38 % H_2O_2 , %.
WSO-1L	100
WSO-1S	
WSO-2L	75
WSO-2S	
WSO-3L	50
WSO-3S	
WSO-4L	25
WSO-4S	

Маркировка полученных образцов выглядит следующим образом: WSO – WS_2-SnO_2 , l – номер эксперимента, L/S – Large/Small – крупные/мелкие фракции.

2.3. Методы определения характеристик

Измерения методом рентгеновской дифрактометрии проводились с использованием дифрактометра Shimadzu-7000S (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Shimadzu, Киото, Япония). Были определены фазовый состав и размеры кристаллитов (размеры областей когерентного рассеяния) полученных структур.

Исследования морфологии и элементного состава полученных наногетероструктур методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились на микроскопе JEM-2100F (JEOL Ltd., Токио, Япония), оборудованном приставкой энергодисперсионного анализа.

Фотоэлектрохимические исследования полученных образцов проводили на потенциостате – гальваностате Р-40Х (Electrochemical Instruments, г. Черноголовка, Россия). Проводились измерения циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса при естественном и искусственном освещении. Искусственное освещение создавалось в видимом диапазоне с помощью осветителя с ксеноновой лампой ОЛКс-150М (Оптотехника, г. Санкт-Петербург, Россия). Для измерений использовалась электрохимическая ячейка с 0,1 М раствором NaOH в качестве электролита, с рабочим электродом, изготовленным на основе полученных наногетероструктур $\text{WS}_2\text{-SnO}_2$, графитовым противоз электродом (С) и электродом сравнения Ag/AgCl через электрохимический мостик. Рабочие электроды изготавливались путем нанесения на рабочую поверхность графитовых электродов смеси полученных наногетероструктур в токопроводящей полимерной матрице.

3. Результаты исследований

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав готовых наногетероструктур $\text{WS}_2\text{-SnO}_2$ определялся при обработке и интерпретации рентгеновских дифрактограмм, одна из которых представлена на рис. 2. Все диф-

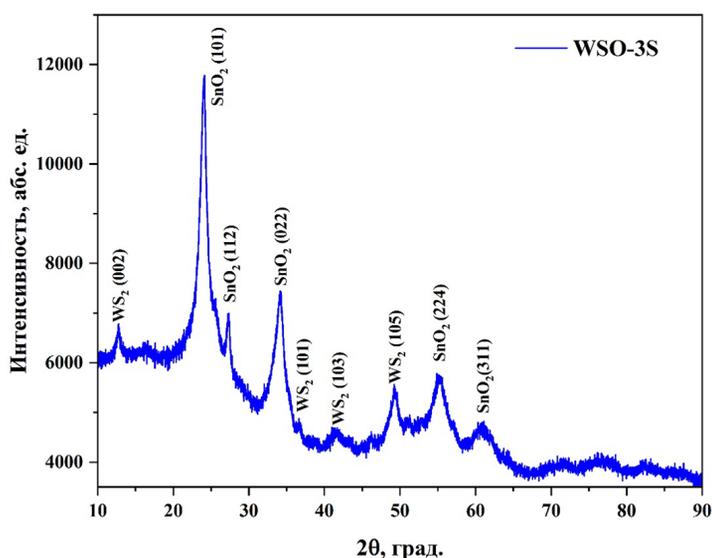


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца WSO-3S

Fig. 2. X-ray diffractogram of the sample WSO-3S

рационные пики наноструктур относятся либо к гексагональному дисульфиду вольфрама WS_2 (JCPDS-ICDD 87–2417), либо к орторомбическому оксиду олова SnO_2 (JCPDS-ICDD 78–1063).

Дифракционные пики наногетероструктуры WS_2 - SnO_2 при 24.0° , 27.3° , 34.0° , 55.2° и 60.9° относятся к плоскостям отражения (111), (112), (114), (224) и (029) в структуре орторомбического SnO_2 . Дифракционные пики при 12.8° , 34.3° , 41.5° и 49.3° были точно проиндексированы в плоскости (003), (012), (015) и (018) гексагонального WS_2 .

*Изучение морфологии и размеров частиц
с помощью просвечивающей электронной микроскопии*

Основной характеристикой WSO является уникальное структурное связывание. В этой работе структурные системы и распределение различных частиц исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 3А и 3В видна сформированная гетероструктура: WS_2 на поверхности SnO_2 . Более темные и крупные частицы на рисунке – это WS_2 , более светлые и мелкие – SnO_2 . При более высоком разрешении (рис. 3С) можно наблюдать взаимную адгезию частиц дисульфида вольфрама и оксида олова.

На рис. 3D показаны результаты анализа дифракции электронов в выбранной области (SAED) наногетероструктур WSO-2S. Дифракционные кольца SnO_2 относятся к плоскостям (111), (112), (114), (224) и (029), в то время как дифракционные кольца WS_2 – плоскостям (003), (012), (015) и (018), что согласуется с результатами рентгеновской дифрактометрии. Согласно рис. 3А, В, С, Е диапазон размеров частиц составляет приблизительно 10–20 нм для SnO_2 и 40–60 нм – для WS_2 . Микрофотография наногетероструктуры WSO-2S, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, представлена на рис. 3F. Для плоскостей (110) и (101) SnO_2 значения межплоскостных расстояний $d = 0,33$ и $0,26$ нм, а для плоскостей (110) и (002) WS_2 – $0,27$ и $0,68$ нм соответственно. На рис. 3G показана карта распределения элементов, полученная с помощью EDS-анализа. Было обнаружено, что SnO_2 и WS_2 распределены в полученном наноструктурном массиве.

Фотоэлектрохимические исследования

Графические результаты, полученные с использованием методов циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии для наногетероструктур WSO-1L, представлены на рис. 4–5. Для фотоэлектродов на основе всех образцов наногетероструктур WSO характерны циклические вольтамперограммы, описывающие увеличение плотности тока в зависимости от условий освещения – искусственное (light) или естественное (dark).

В табл. 2 представлены данные о величинах фототока, индуцированного в фотоэлектрохимической ячейке с WSO-фотоанодом в условиях искусственного (light) и естественного (dark) освещения. В таблице также представлены значения ΔJ – разность в плотностях тока при light и dark условиях. Наибольшее значение ΔJ обнаружено для фотоэлектрода на основе наногетероструктуры WSO-3L и составило $4,8$ mA/cm^2 .

Таким образом, для всех наногетероструктур в системе WS_2 - SnO_2 фотоэлектрохимические исследования показали возникновение фототока в фотоэлектрохимической ячейке в условиях искусственного и естественного освещения при протекании электрохимической реакции с выделением молекулярного водорода и кислорода.

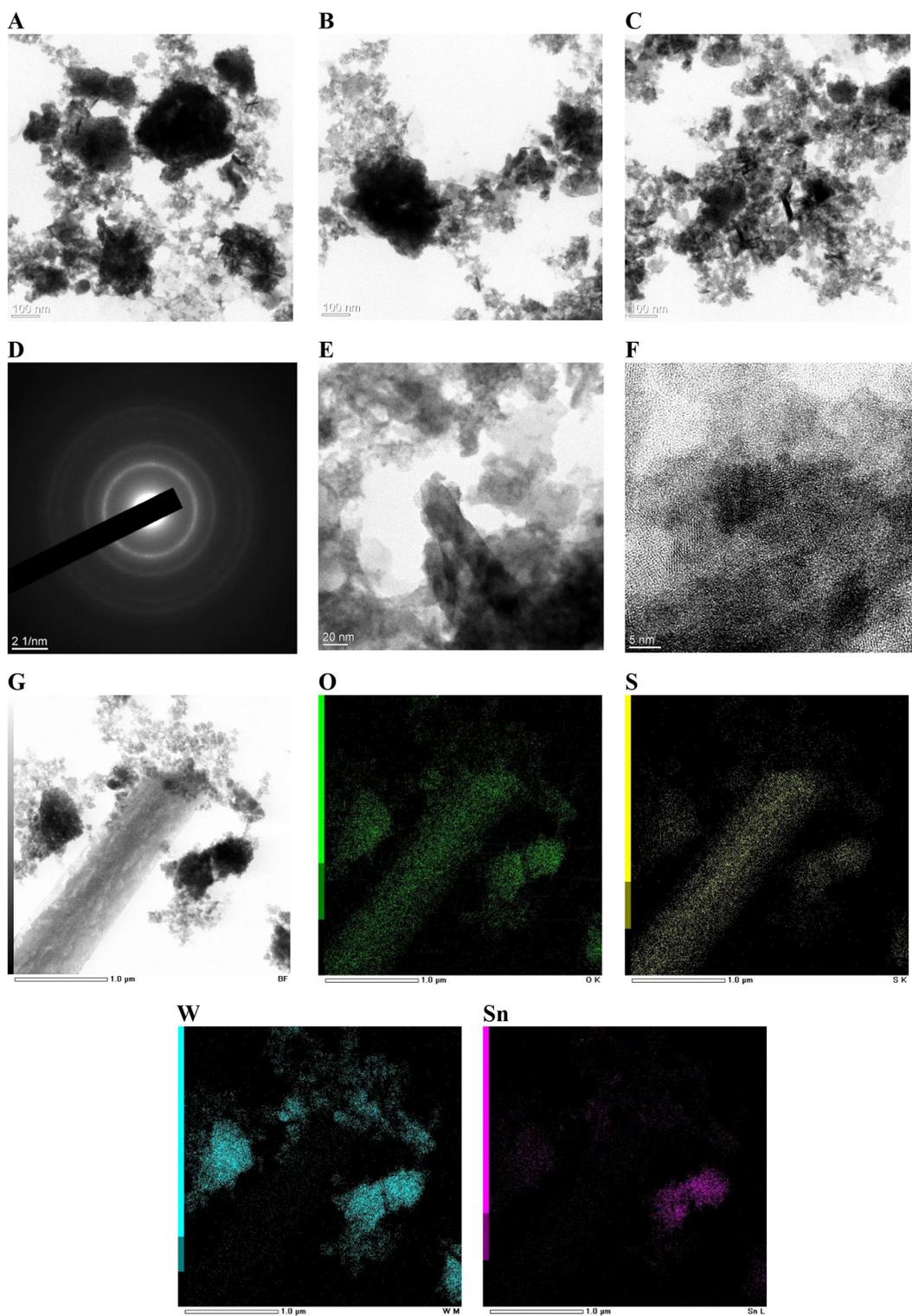


Рис. 3. А, В, С, Е – ПЭМ-изображения наногетероструктуры WSO-2S; D – диаграмма SAED; F – ПЭМВР-изображение; G – EDS-карты наногетероструктуры WSO-2S

Fig. 3. A, B, C, E – TEM images of the SI-2S nanoheterostructure; D is the SAED diagram; F is the PMVR image; G – EDS maps of the WSO-2S nanoheterostructure

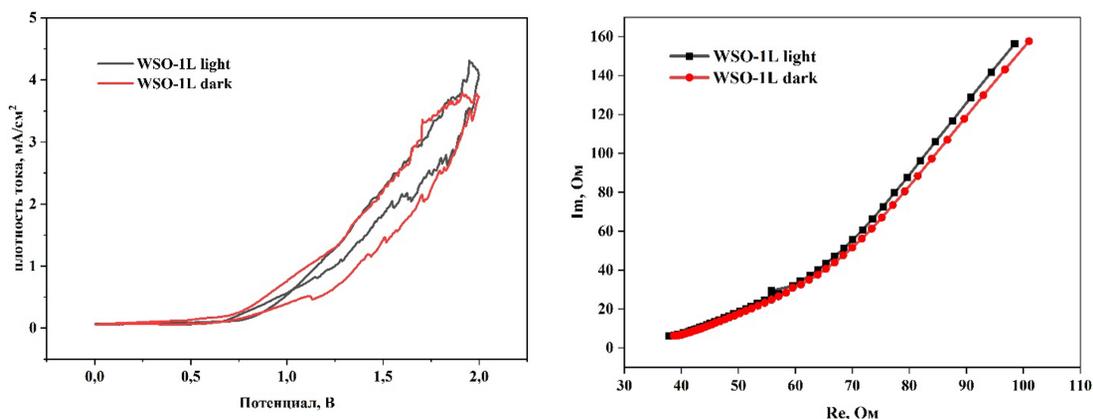


Рис. 4 и 5. Циклическая вольтамперограмма (слева) и диаграмма Найквиста (справа) для фотоанода на основе наногетероструктуры WZO-1L

Fig. 4 and 5. Cyclic voltammogram (left) and Nyquist diagram (right) for a photoanode based on the WZO-1L nanostructure

Таблица 2. Плотности фототока для фотоанодов на основе наногетероструктур WSO

Table 2. Photocurrent densities for photoanodes based on WSO nanostructures

Образец	Плотность фототока, mA/cm ²		ΔJ , mA/cm ²
	Light	Dark	
WSO-1S	10,9	10,7	0,2
WSO-1L	4,3	3,8	0,5
WSO-2S	16,2	12,5	3,7
WSO-2L	20,6	18,9	1,7
WSO-3S	15,6	13,6	2,0
WSO-3L	14,7	9,9	4,8
WSO-4S	15,6	13,3	2,3
WSO-4L	31,8	31,3	0,5

4. Заключение

В данной работе представлена эффективная методика электроискрового получения наногетероструктур WS_2-SnO_2 фотокаталитического назначения. На первой стадии методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза был получен дисульфид вольфрама, а на второй стадии – наногетероструктуры WS_2-SnO_2 путем добавления полученного порошка WS_2 в процессе электроискровой эрозии гранул олова в водных растворах пероксида водорода.

По данным рентгенофазового анализа в полученных наногетероструктурах WS_2-SnO_2 обнаружены только самостоятельные фазы гексагонального дисульфида вольфрама WS_2 и орторомбического оксида олова SnO_2 .

Исследования методом циклической вольтамперометрии для фотоэлектрохимической ячейки с фотоанодом на основе наногетероструктур WSO в условиях искусственного (light) и естественного освещения (dark) показали: на пиковых значениях потенциала (2 В) более вы-

сокие значения фототока характерны для искусственно освещаемого WSO-фотоанода. Максимальная разность в плотностях тока ΔJ для условий light и dark составила 4,8 мА/см².

Список литературы / References

- [1] Zeng Z., Tan, C., Huang, X., Bao, S., Zhang H. Growth of Noble Metal Nanoparticles on Single-Layer TiS₂ and TaS₂ Nanosheets for Hydrogen Evolution Reaction. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 797–803.
- [2] Hasani A., Tekalgne M., Le, Q. V., Jang H.W., Kim S.Y. Two-Dimensional Materials as Catalysts for Solar Fuels: Hydrogen Evolution Reaction and CO₂ Reduction. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 430–454.
- [3] Maeda K., Domen K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 2655–2661
- [4] Abe R. Recent Progress on Photocatalytic and Photo-electrochemical Water Splitting under Visible Light Irradiation. *J. Photochem. Photobiol., C* 2010, 11, 179–209.
- [5] Qu Y., Duan, X. Progress, Challenge and Perspective of Heterogeneous Photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 2568–2580.
- [6] Lu Q., Yu Y., Ma Q., Chen B., Zhang H. 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions. *Adv. Mater.* 2016, 28, 1917–1933.
- [7] Geim A. K., Grigorieva, I. V. Van Der Waals Heterostructures. *Nature* 2013, 499, 419–425.
- [8] Kim K., Yankowitz M., Fallahzad B., Kang S., Movva H.C. P., Huang S., Larentis S., Corbet C.M., Taniguchi T., Watanabe K., Banerjee S.K., LeRoy B. J., Tutuc E. Van Der Waals Heterostructures with High Accuracy Rotational Alignment. *Nano Lett.* 2016, 16, 1989–1995.
- [9] Zhong Y., Zhao G., Ma F., Wu Y., Hao X. Utilizing Photocorrosion-Recrystallization to Prepare a Highly Stable and Efficient CdS/WS₂ Nanocomposite Photocatalyst for Hydrogen Evolution. *Appl. Catal., B* 2016, 199, 466–472.
- [10] Zong X., Han J., Ma G., Yan H., Wu G., Li C. Photocatalytic H₂ Evolution on CdS Loaded with WS₂ as Cocatalyst under Visible Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 12202–12208
- [11] Gopannagari M., Kumar D.P., Reddy D.A., Hong S., Song M.I., Kim T.K. In Situ Preparation of Few-Layered WS₂ Nanosheets and Exfoliation into Bilayers on CdS Nanorods for Ultrafast Charge Carrier Migrations toward Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Catal.* 2017, 351, 153–160.
- [12] Akple M. S., Low J., Wageh S., Al-Ghamdi A. A., Yu J., Zhang J. Enhanced Visible Light Photocatalytic H₂ – Production of G-C₃N₄/WS₂ Composite Heterostructures. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 358, 196–203.
- [13] Cao S., Liu T., Hussain S., Zeng W., Peng X., Pan F. Hydrothermal Synthesis, Characterization and Optical Absorption Property of Nanoscale WS₂/TiO₂ Composites. *Phys. E* 2015, 68, 171–175
- [14] Tekalgne M., Hasani A., Le Q V., Nguyen T.P., Choi K.S., Lee T.H., Jang H.W., Luo Z., Kim S.Y. Cdse Quantum Dots Doped WS₂ Nanoflowers for Enhanced Solar Hydrogen Production. *Phys. Status Solidi A* 2019, 216, 1800853
- [15] Hasani A., Nguyen T.P., Tekalgne M., Van Le Q., Choi K. S., Lee T. H., Park T. J., Jang H. W., Kim S. Y. The Role of Metal Dopants in WS₂ Nanoflowers in Enhancing the Hydrogen Evolution Reaction. *Appl. Catal., A* 2018, 567, 73–79.

- [16] Kwon K. C., Choi S., Hong K., Andoshe D.M., Suh J.M., Kim C., Choi K.S., Oh J.H., Kim S.Y., Jang H.W. Tungsten Disulfide Thin Film/P-Type Si Heterojunction Photocathode for Efficient Photochemical Hydrogen Production. *MRS Commun.* 2017, 7, 272–279.
- [17] Li S., Wang S., Tang D.-M., Zhao W., Xu H., Chu L., Bando Y., Golberg D., Eda G. Halide-Assisted Atmospheric Pressure Growth of Large WSe₂ and WS₂ Monolayer Crystals. *Appl. Mater. Today* 2015, 1, 60–66.
- [18] Zhong Y., Shao Y., Ma F., Wu Y., Huang B., Hao X. Band-Gap-Matched CdSe Qd/WS₂ Nanosheet Composite: Size-Controlled Photocatalyst for High-Efficiency Water Splitting. *Nano Energy* 2017, 31, 84–89.
- [19] Zou Y., Shi J.W., Ma D., Fan Z., Cheng L., Sun D., Wang Z., Niu C. WS₂/Graphitic Carbon Nitride Heterojunction Nanosheets Decorated with Cds Quantum Dots for Photocatalytic Hydrogen Production. *ChemSusChem* 2018, 11, 1187–1197.
- [20] Chen J. S., Lou X. W.D. SnO₂-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries. *Small* 2013, 9, 1877–1893.
- [21] Khan M. M., Ansari S.A., Ansari M.O., Lee J., Cho M.H. Visible Light-Driven Photocatalytic and Photoelectrochemical Studies of Ag-SnO₂ Nanocomposites Synthesized Using an Electrochemically Active Biofilm. *RSC Adv* 2014, 4, 26013–26021.
- [22] Zhang D., Sun Y., Li P., Zhang Y. Facile Fabrication of MoS₂-Modified SnO₂ Hybrid Nanocomposite for Ultrasensitive Humidity Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 14142–14149.
- [23] Yun G., Balamurugan M., Kim H.-S., Ahn K.-S., Kang S.H. Role of WO₃ Layers Electrodeposited on SnO₂ Inverse Opal Skeletons in Photoelectrochemical Water Splitting. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 5906–5915.
- [24] Gun Y., Song G.Y., Quy V.H. V., Heo J., Lee H., Ahn K.S., Kang S.H. Joint Effects of Photoactive TiO₂ and Fluoride-Doping on SnO₂ Inverse Opal Nanoarchitecture for Solar Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 20292–20303.
- [25] Cordova I. A., Peng Q., Ferrall I.L., Rieth A.J., Hoertz P.G., Glass J.T. Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation Via Atomic Layer Deposition of TiO₂ on Fluorine-Doped Tin Oxide Nanoparticle Films. *Nanoscale* 2015, 7, 8584–8592.
- [26] Zhou S., Tang R., Zhang L., Yin L. Au Nanoparticles Coupled Three-Dimensional Macroporous BiVO₄/SnO₂ Inverse Opal Heterostructure for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *Electrochim. Acta* 2017, 248, 593–602.
- [27] Bera S., Lee S.A., Kim C.-M., Khan H., Jang H.W., Kwon S.H. Controlled Synthesis of Vertically Aligned SnO₂ Nanograss-Structured Thin Films for SnO₂/BiVO₄ Core–Shell Heterostructures with Highly Enhanced Photoelectrochemical Properties. *Chem. Mater.* 2018, 30, 8501–8509.