

تأثیر زمان تکلیس شدن در بازده و مورفولوژی لایه‌های BiVO_4 برای استفاده در تجزیه آب توسط نور خورشید

رسول آزمایش¹، حمید نقش آرا¹، محمد غفوری^{2*}

¹گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه تبریز، ایران

²گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شبستر، ایران

دریافت: 1396/06/23 ویرایش نهایی: 1397/09/24 پذیرش: 1397/11/24

چکیده

با رشد علم و صنعت می‌توان پیش‌بینی کرد که هیدروژن سوخت آینده جوامع بشری خواهد بود. تبدیل مستقیم انرژی خورشید به سوخت، اخیراً به‌عنوان یک زمینه بسیار جذاب در علوم مطرح گردیده است. در این کار تجربی، لایه نازک اکسید فلزی بیسموت وانادات که می‌تواند در نقش فوتوآند به‌کار رود، به‌روش اسپری پیرولیز روی بسترهای ایندیم تیتانیوم اکساید لایه‌نشانی شد. برای اصلاح این کاتالیزگر نوری، اکسید کبالت به‌عنوان کمک کاتالیزور با روش پوشش‌دهی دورانی روی لایه‌ها بارگذاری گردید. برای بررسی تأثیر مدت زمان تکلیس کردن لایه نازک بیسموت وانادات در فوتوجریان، پنج نمونه به‌ترتیب از 1 ساعت تا 5 ساعت در 400 درجه سانتیگراد تکلیس شدند. نتایج نشان داد که با افزایش مدت زمان تکلیس از 2 ساعت الی 5 ساعت، فوتوجریان نیز افزایش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی به‌وضوح نشان می‌دهند که با افزایش زمان تکلیس، نانوذرات منفرد به‌هم پیوسته‌تر گردیده‌اند. طیف پراش پرتو X برای نمونه‌ها، با زمان تکلیس تغییرات خاصی را در ساختار بلوری نشان نمی‌دهد. همچنین نمودار طیف جذبی نمونه‌ها یک افزایش در جذب فوتون فرودی با بالا رفتن مدت زمان تکلیس نمونه‌ها را ابراز داشت که به‌اندازه دانه‌بندی نمونه‌های مختلف بیسموت وانادات مربوط است.

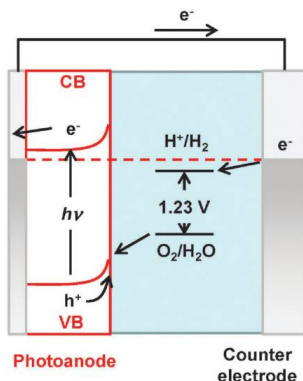
کلیدواژگان: تجزیه آب، انرژی خورشیدی، بیسموت وانادات، جریان نوری، فوتوآند، تکلیس

مقدمه

الکتروشیمیایی آب به‌کمک نور (اثر هوندا-فوجیشیما)، روی یک الکتروکسید تیتانیوم تک‌بلور نوع n با تحریک گاف انرژی نشان داده شد [7]. از همان زمان، تجزیه کاتالیزگر نوری و فوتوالکتروشیمیایی آب با نور خورشید برای تولید هیدروژن تجدیدپذیر از آب و در مقیاس وسیع توجه بسیاری را به‌خود جلب کرده و در سال‌های اخیر نیز دنیا شاهد ظهور بسیاری از مواد و روش‌ها برای افزایش بازده تجزیه آب بوده است [10-8]. وقتی یک نیم‌رسانا فوتون‌هایی با انرژی‌های بالاتر از انرژی گاف را جذب می‌کند ($h\nu > E_g$)، الکترون‌های

هیدروژن یک ماده شیمیایی بسیار با ارزش است که بی‌شک با توسعه زیرساخت‌ها و انرژی‌های تجدیدپذیر، به‌عنوان یکی از منابع انرژی آینده مطرح خواهد شد [1]. تجزیه آب با نور خورشید و با استفاده از نیم‌رساناها به‌عنوان مواد جذب نور یکی از شگفت‌انگیزترین و به‌روزترین روش‌ها برای به‌دست آوردن انرژی پاک و تجدیدپذیر است [5-2]. اندکی بعد از مطرح شدن نظریه دیوهای فوتوشیمیایی در سال 1970 توسط نازیک [6]، اکسیداسیون

* نویسنده مسئول: ghafouri.sar@gmail.com



شکل 1. تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب به وسیله یک فوتوآند و یک الکترود خشی به طور شماتیک [11].

اگر چه مشاهده فوتوجریان لزوماً به معنی تجزیه آب نیست، ولی عموماً فعالیت‌های فوتوالکترودها در تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب به عنوان جریان نوری گزارش می‌شود [11]. برای اندازه‌گیری بازده سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی، بازده "فوتون به جریان در بایاس اعمال شده" (1ABPE) مکرراً مورد استفاده قرار گرفته و به صورت زیر تعریف می‌شود [30]:

$$ABPE = \frac{|j| \cdot (V_{th} - V_{bias})}{P_{sun}} \quad 1$$

که j ، V_{th} و V_{bias} ، به ترتیب چگالی فوتوجریان، ولتاژ نظری تجزیه آب (1.23 V) و ولتاژ اعمالی هستند. همچنین "بازده فوتون برخوردی به جریان" (2IPCE) به عنوان نسبت تعداد الکترون‌های عبوری از یک مدار خارجی (جریان نوری) به تعداد فوتون‌های تابشی به یک فوتوالکترود تعریف می‌شود. بدین معنی که $IPCE$ به بازده کوانتومی خروجی مربوط می‌شود. رابطه بازده $ABPE$ بیانگر آن است که در یک ولتاژ اعمالی یکسان، اگر شدت تابش نیز ثابت نگه داشته شود بازده متناسب با چگالی فوتوجریان خواهد بود. همچنین با ثابت ماندن شدت تابش، تعداد فوتون‌های تابشی به

موجود در باند ظرفیت به باند رسانش تحریک شده و حفره‌هایی در باند ظرفیت ایجاد خواهند شد. اگر این حامل‌های تولیدی با نور از لحاظ ترمودینامیکی در شرایط مطلوبی باشند می‌توانند واکنش‌های کاهش و اکسایش را پیش ببرند. در یکی از روش‌های تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب، در یک الکترود نیم‌رسانای نوع n که به عنوان فوتوآند عمل می‌کند، حفره‌های تحریکی با نور روی سطح نیم‌رسانا انباشته شده و در واکنش‌های اکسایش مصرف می‌گردند. این در حالی است که الکترون‌ها توسط یک مدار خارجی به یک الکترود خشی (که اغلب از جنس پلاتین است) منتقل شده و در واکنش‌های کاهش استفاده می‌شوند (شکل 1). برای اینکه یک فوتوآند اجازه تولید اکسیژن داشته باشد، بالای باند ظرفیت باید مثبت‌تر از پتانسیل تکامل اکسیژن باشد [11]. همچنین زمانی که یک الکترود نیم‌رسانا در یک محلول الکترولیت فرو برده می‌شود، اگر تراز فرمی نیم‌رسانا منفی‌تر از پتانسیل کاهش محلول الکترولیت باشد، محلول الکترولیت الکترون‌ها را از نیم‌رسانا خواهد گرفت [12]. از میان الکترودهای اکسید فلزی، بیسموت وانادات ($BiVO_4$) [13-22]، اکسید آهن (Fe_2O_3) [23-25] و اکسید تنگستن (WO_3) [26-28] همواره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. $BiVO_4$ به عنوان یک نیم‌رسانای نوع n با گاف انرژی در حدود 2.4 eV، یک خاصیت فوتوالکتروشیمیایی عالی را نشان می‌دهد که می‌تواند آب را تحت پرتوهای نور مرئی تجزیه نماید [17 و 13، 14]. اصلاحات سطحی یک روش مفید برای بهبود مشخصه‌های فوتوالکتروشیمیایی است، اصلاح با اکسید کبالت (CoO) روی الکترود $BiVO_4$ ، مشخصه‌های فوتوالکتروشیمیایی را بهبود می‌بخشد [29].

¹ applied bias photon-to-current efficiency

² Incident Photon to current Efficiency

برای انجام آزمایش از 180/2 گرم آب دی-یونیزه استفاده شد. همچنین الکترودی که از سیم پلاتینی ساخته شده بود نقش الکتروود خنثی را ایفا کرد. برای شبیه‌سازی نور خورشید نیز از پرتودهی نور مرئی ($\lambda \geq 400\text{nm}$) توسط لامپ هالوژن 150 واتی 24 ولت (ساخته شرکت اسرام¹)، استفاده گردید. آزمایش‌ها در اتاق تاریک انجام شد تا از اثرات سایر منابع نوری جلوگیری شود. در این روش، فوتوآند و الکتروود خنثی پلاتین در آب دی-یونیزه قرار داده شدند و لامپ در مکان مناسب تعبیه گردید. یک ترموکوپل نیز در تماس با آب قرار داده شد تا دمای آب کنترل گردیده و از افزایش احتمالی دمای آن طول فرایند نوردی جلوگیری شود. سیستم در اتاق تاریک قرار داده شد. در مسیر اتصال فوتوالکتروود و الکتروود خنثی، از یک آمپرمتر برای سنجش جریان نوری ایجاد شده، استفاده گردید.

بحث و نتیجه‌گیری

آزمایش برای هر 5 نمونه که زمان تکلیسشان به ترتیب از 1 ساعت تا 5 ساعت بود در شرایط یکسان تکرار شد. لایه 1 ساعت تکلیس شده بدون تغییر رنگ بود و هیچ جریان نوری را نشان نداد؛ به این معنی که مدت زمان 1 ساعت برای تجزیه مواد اولیه و تشکیل BiVO_4 کافی نیست. برای نمونه‌های بعدی، مشاهده گردید که با افزایش زمان تکلیس، چگالی جریان نوری حاصل شده نیز افزایش می‌یابد. شکل 2 نمودار جریان‌های نوری را برحسب زمان برای نمونه‌ها نشان می‌دهد.

نمونه ثابت می‌ماند که در این صورت IPCE نیز متناسب با جریان نوری خواهد بود که خود می‌تواند به تعداد فوتون‌های جذبی مربوط باشد. لذا اگر برای یک نیم‌رسانای خاص و تحت تابش یکسان فوتون‌ها، میزان فوتون جذب شده افزایش یابد (ضریب جذب لایه بزرگ‌تر شود)، بازده تبدیل انرژی و بازده کوانتومی افزایش خواهد یافت.

در این پروژه، تأثیر زمان تکلیس لایه‌های نازک BiVO_4 در افزایش جریان نوری مورد بررسی قرار گرفته است.

کارهای آزمایشگاهی

برای آماده کردن فوتوآند، 0/234 گرم NH_4VO_3 و 0/97 گرم $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2 میلی‌مول از هر کدام) استفاده شد. این مواد به تدریج در 10 میلی‌لیتر اسید نیتریک 3 مولار حل شدند. لایه‌ای از محلول زرد رنگ حاصل شده BiVO_4 با روش اسپری پیرولیز [29]، روی 5 زیرلایه ITO بارگذاری شده و به ترتیب از 1 ساعت تا 5 ساعت در دمای 400 درجه سانتیگراد تکلیس گردیدند.

برای آماده‌سازی اکسید کبالت به عنوان کمک کاتالیزور، 0/2328 گرم نترات کبالت شش آبه به تدریج در 10 میلی‌لیتر آب دی-یونیزه حل شد تا محلول اشباع 80 میلی‌مولار $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ به دست آید. محلول حاصل شده، با استفاده از روش پوشش‌دهی چرخشی روی لایه نازک BiVO_4 بارگذاری شد. بار دیگر تمام لایه‌ها در دمای 400 درجه سانتیگراد به مدت 1 ساعت تکلیس شدند. با این کار اکسید کبالت به عنوان کمک کاتالیزور، بر روی لایه نازک BiVO_4 قرار گرفت و بدین ترتیب، فوتوآند BiVO_4 اصلاح شده با کمک کاتالیزور اکسید کبالت، آماده شد.

¹ OSRAM

گردید [32]. اگر مساحت زیر نمودار فوتوجریان-زمان برابر با Q باشد، می توان نوشت:

$$Q = \int_0^{t_r} i(t) dt \quad 3$$

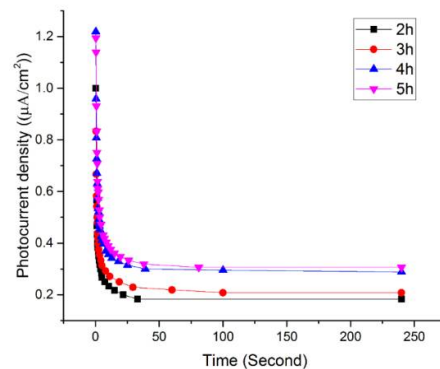
با جای گذاری Q در رابطه کولومتری خواهیم داشت:

$$n = \frac{W_m Q}{W F} \quad 4$$

که در این رابطه، F ثابت فاراده، W_m جرم مولکولی آب و W نیز جرم آب استفاده شده در الکترولیز است. n تعداد الکترون های شرکت کننده در فرآیند الکترودی در هر مول از آنالیت است که برای به دست آوردن تعداد واقعی، باید در عدد آووگادرو ضرب شود؛ هر 4 الکترون با دو مولکول هیدروژن هم ارز است. با توجه به اینکه 1 مولکول هیدروژن 3.32×10^{-24} گرم و چگالی $H_2(g)$ برابر با 0,08988 گرم بر لیتر است، لذا میزان گاز هیدروژن تولید شده بر حسب لیتر با جاگذاری این اعداد به دست می آید که آن را نیز می توان به مول تبدیل کرد.

همچنین با ثابت نگه داشتن پارامترهای نورددهی، بازده کوآنتومی خروجی IPCE نیز با بالا رفتن زمان تکلیس و افزایش فوتوجریان، افزایش می یابد. این رفتار به راحتی با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف پراش پرتو X و طیف جذبی نمونه ها قابل توجه خواهد بود.

شکل 3 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ها را نشان می دهد. مطابق این شکل، با افزایش زمان تکلیس لایه ها به بیش از سه ساعت، دانه ها هموارتر و پیوسته تر می شوند. به عبارت دیگر، در زمان های دو و سه ساعت، تجمع ذرات به خوبی مشاهده می شوند. در حالی که در زمان های چهار و پنج ساعت، تجمع دانه ها جای خود را با یک لایه پیوسته عوض می کند. طبیعی است که در تجمع ذرات، مرز دانه ها همانند یک مقاومت الکتریکی عمل می کنند در حالی که در لایه پیوسته



شکل 2. نمودار جریان نوری-زمان برای 4 نمونه تکلیس شده در زمان های مختلف.

چنان که قبلاً نیز ذکر شد، با کنترل کردن پارامترهای منبع نور به ویژه ثابت نگاه داشتن موقعیت منبع نور نسبت به سلول و با توجه به ثابت بودن ولتاژ تحلیلی الکترولیز آب، ($1/23 V$)، می توان از معادله (1) چنین نتیجه گرفت که در یک بایاس خارجی:

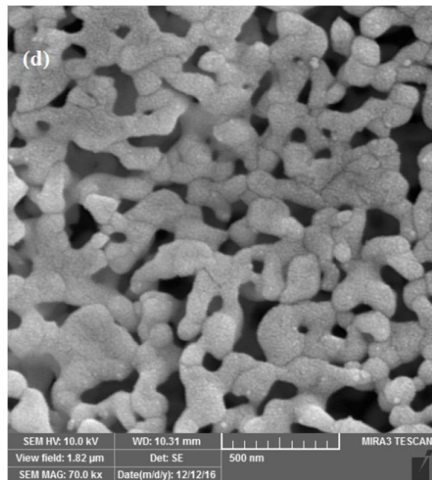
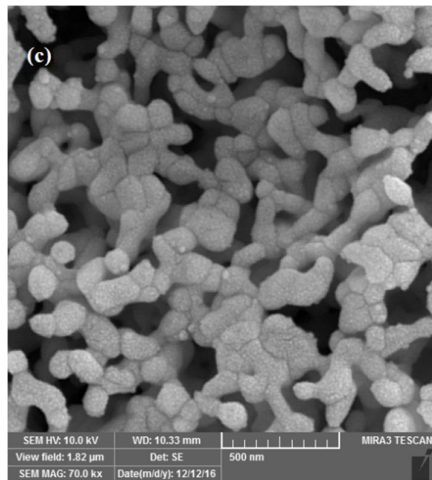
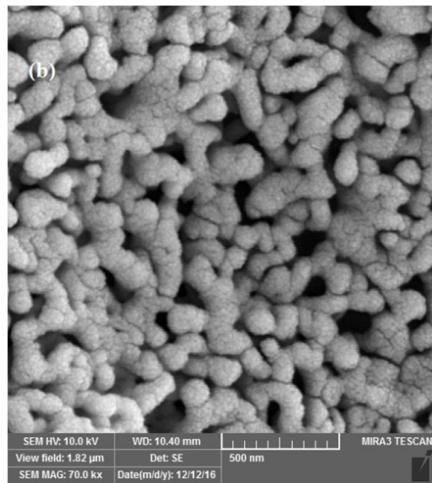
$$\frac{(ABPE)_2}{(ABPE)_1} = \left| \frac{j_2}{j_1} \right| \quad 2$$

لذا می توان از نسبت اندازه فوتوجریان ها، تخمینی از نسبت بازده ها به دست آورد. جدول 1 بازده لایه های مختلف از لحاظ زمان تکلیس را نسبت به بازده لایه تکلیس شده در مدت 2 ساعت را نشان می دهد.

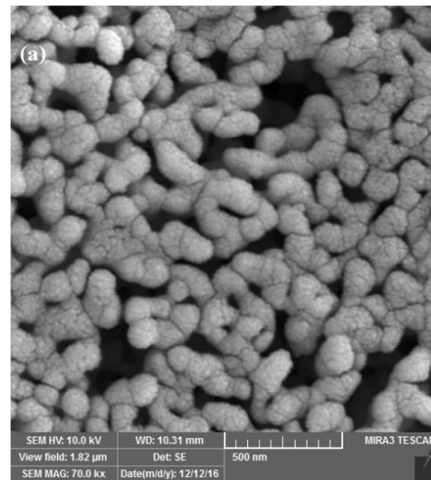
جدول 1. مقایسه رفتار نمونه های تکلیس شده در زمان های مختلف نسبت به نمونه 2 ساعت.

زمان (ساعت)	3	4	5
ضریب بهینه گی	1,15	1,59	1,68

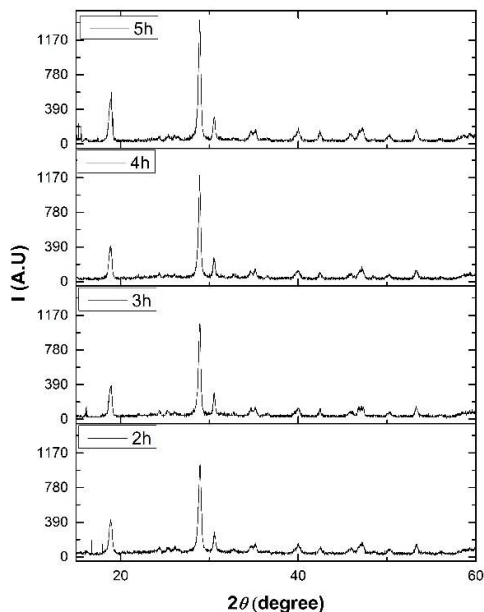
برای مقایسه با سایر نمونه های مشابه با زمان تکلیس دو ساعت، مقدار گاز هیدروژن تولید شده با اضافه کردن بافر سیترات-فسفات ($pH=7$) با زمان نیم ساعت نورددهی در حدود 0,41 میکرومول حاصل شد که قابل مقایسه با مقدار گاز تولیدی در نمونه های مشابه (در حدود 0,3 میکرومول) می باشد [31]. برای این کار از روش کولومتری مرسوم در الکتروشیمی تجزیه استفاده



چنین مرزهایی وجود نداشته و مقاومت الکتریکی پایین‌تر خواهد بود که می‌تواند سبب افزایش جریان نوری شود. پیوستگی بیشتر لایه‌ها منجر به افزایش سطح مؤثر تماس فوتون‌های فرودی با لایه می‌شود؛ به این معنی که با افزایش زمان تکلیس، مورفولوژی لایه‌ها چنان تغییر می‌کند که وقتی تعداد یکسانی از فوتون‌ها به هر سانتی‌متر مربع از لایه فرود می‌آیند، تعداد فوتون‌های زیادتری فرصت جذب شدن پیدا می‌کنند و در نتیجه تعداد حامل‌های تحریک شده نوری، با افزایش زمان تکلیس بیشتر شده و جریان نوری افزایش می‌یابد. دلیل این رفتار نیز این است که با افزایش زمان تکلیس، اتم‌ها زمان کافی برای حرکت و قرارگیری در جایگاه‌های با سطح انرژی پایین روی سطح را داشته و ذرات تجمع یافته به هم ملحق شده و می‌توانند یک لایه پیوسته تشکیل دهند. چنین تغییرات در ریخت‌شناسی سطح به راحتی در شکل 3 مشخص است.



شکل 3. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های (a) دو ساعت، (b) سه ساعت، (c) چهار ساعت و (d) پنج ساعت تکلیس شده.



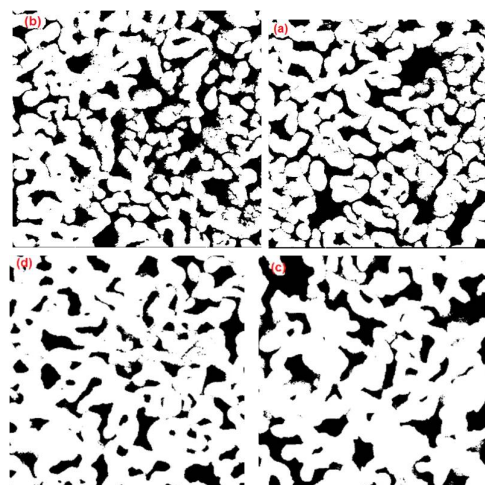
شکل 5. طرح پراش پرتوی X نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تکلیس.

نمودارها و محل قله‌ها به‌طور واضح با الگوی به‌دست آمده برای ساختار BiVO_4 مونوکلینیک شلثیت خالص مطابقت دارد¹. همان‌طوری که شکل 5 نشان می‌دهد، مدت زمان تکلیس تأثیری روی ساختار بلوری ندارد و تنها اثر آن همان‌طوری که تصاویر SEM نشان می‌دهند تغییر در ریخت لایه‌ها است.

اثباتی دیگر بر مطالب قبلی، بررسی طیف جذبی نمونه‌ها می‌باشد. شکل 6 طیف جذبی نمونه‌ها را در محدوده 300–800 nm نشان می‌دهد.

مطابق شکل 6، با افزایش زمان تکلیس، مقدار جذب نیز افزایش یافته است. با استفاده از داده‌های این نمودار و با توجه به اینکه BiVO_4 دارای گاف انرژی مستقیم است، با بهره‌گیری از رابطه تائوک، گاف انرژی نمونه‌ها در حدود 2.1 eV به‌دست آمد؛ به‌این‌صورت که با رسم منحنی $\alpha h\nu^2 - h\nu$ ، محل برخورد خط مماس بر منحنی در ناحیه جذبی با محور $h\nu$ برابر با مقدار گاف نوری خواهد بود (شکل 7).

مطالعات بیشتر بر روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی با استفاده از نرم افزار Image J برای بررسی خلل و فرج‌ها صورت گرفت. این کار برای بررسی تغییرات لایه‌ها از نظر ریخت‌شناسی لازم است.



شکل 4. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی تغییر یافته با نرم‌افزار Image J برای بررسی نسبت خلل‌ها و فرج‌ها در نمونه‌های (a) دو ساعت، (b) سه ساعت، (c) چهار ساعت و (d) پنج ساعت تکلیس شده.

همان‌طور که در شکل 4 نشان داده شده است با افزایش زمان تکلیس، نسبت مقدار ماده به‌کل تصویر افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش پیوستگی لایه‌ها است. همین امر سبب افزایش مقدار جذب در فوتون فرودی می‌گردد. در جدول 2 نسبت مقدار ماده به‌کل تصویر بیان شده است.

جدول 2. تغییرات نسبت ماده به‌کل تصویر در لایه‌ها در بررسی با نرم‌افزار Image J

زمان (ساعت)	2	3	4	5
نسبت ماده به کل تصویر	59,5	67,6	71,6	79,5

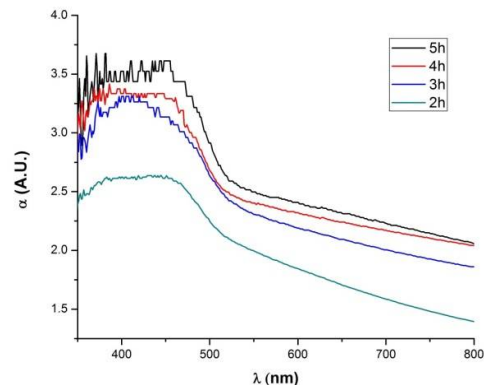
طرح پراش پرتو X نمونه‌ها در شکل 5 نشان داده شده‌اند.

¹ JCPDS card no. 75-2480

نیز به نوبه خود به تغییر در ریخت لایه، مربوط می‌گردد. با افزایش مدت زمان تکلیس لایه، دانه‌ها بهم پیوسته‌تر شده و سطح لایه‌ها هموارتر می‌گردند. دلیل این امر این است که با افزایش زمان تکلیس، اتم‌ها فرصت کافی برای حرکت و جایگزینی در جایگاه‌های با انرژی کم را خواهند داشت. به این ترتیب سطح مؤثر لایه‌ها در جذب فوتون‌های فرودی و در تماس با آب افزایش یافته و تعداد حامل‌های تحریکی نوری افزایش خواهد یافت. این امر منجر به افزایش جریان نوری خواهد شد.

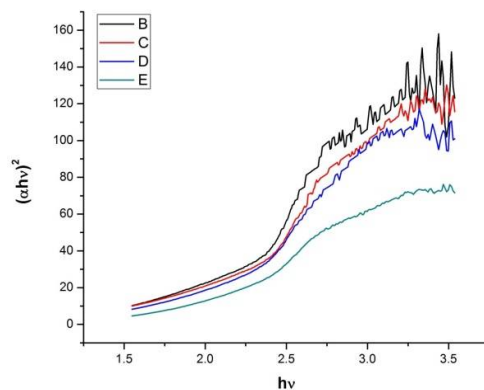
مرجع‌ها

- [1] J. Nowotny, C.C. Sorrell, L.R. Sheppard, T. Bak, Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future, *International Journal of Hydrogen Energy* **30** (2005) 521–544.
- [2] P.V. Kamat, Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy, *Physical Chemistry C* **111** (2007) 2834–2860.
- [3] A. Hagfeldt, M. Graetzel, Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems, *Chemical Reviews* **95** (1995) 49–68.
- [4] R. Krol, V. De, Y. Liang, J. Schoonman, Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides, *Materials Chemistry* **20** (2008) 2311–2320.
- [5] F.E. Osterloh, Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting, *Chemical Society Reviews* **42** (2013) 2294–2320.
- [6] A.J. Nozik, Photochemical diodes, *Applied Physics A* **30** (1977) 567–568.
- [7] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* **238** (1972) 37–38.
- [8] K. Maeda, K. Domen, Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges, *Physical Chemistry Letters* **1** (2010) 2655–2661.
- [9] M.G. Walter, Solar water splitting cells, *Chemical Reviews* **110** (2010) 6446–6473.
- [10] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Reviews* **38** (2009) 253–278.



شکل 6. طیف جذبی نمونه‌های تهیه شده با زمان‌های مختلف تکلیس.

همچنین با استفاده از رابطه $E = hc/\lambda$ ، طول موج جذبی در حدود 580nm (در ناحیه زرد) به دست آمد. همان‌طور که از تصاویر طرح پراش X نیز مشخص است، خود ساختار با افزایش زمان تکلیس تغییر نمی‌یابد بلکه این ریخت لایه‌ها است که بعد از 3 ساعت تغییر می‌یابد که مسئول جذب فوتون‌های بیشتر و افزایش نسبی در بازده نمونه‌ها می‌باشد.



شکل 7. نمودار $(\alpha hv)^2 - hv$ برای محاسبه گاف انرژی.

نتیجه‌گیری

BiVO_4 یکی از نمونه‌های پرکاربرد در تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب می‌باشد. در این بررسی نشان داده شد که هرچه زمان تکلیس لایه‌ها بالاتر می‌رود جریان نوری حاصل شده نیز افزایش می‌یابد. این به دلیل بالا رفتن جذب با افزایش زمان تکلیس می‌باشد که آن

- [22] H. Ye, H.S. Park, A.J. Bard, Screening of electrocatalysts for photoelectrochemical water oxidation on W-doped BiVO₄ photocatalysts by scanning electrochemical microscopy, *Physical Chemistry C* **115** (2011) 12464–12470.
- [23] T. Lindgren, H. Wang, N. Beermann, L. Vayssieres, A. Hagfeldt, S. Lindquist, Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **71** (2002) 231–243.
- [24] F. Bouhjar, B. Bessaïs, B. Marí, Ultrathin-layer α -Fe₂O₃ deposited under hematite for solar water splitting, *Journal of Solid State Electrochemistry* **22** (2018) 2347–2356
- [25] A. Duret, M. Grätzel, Visible Light-Induced Water Oxidation on Mesoscopic α -Fe₂O₃ films made by ultrasonic spray pyrolysis, *Physical Chemistry B* **109** (2005) 17184–17191.
- [26] M. Spichiger-Ulmann, J. Augustynski, Aging effects in n-type semiconducting WO₃ films, *Applied Physics* **54** (1983) 6061–6064.
- [27] B.D. Alexander, P.J. Kulesza, I. Rutkowska, J. Augustynski, Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production, *Materials Chemistry* **20** (2008) 2298–2303.
- [28] Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara, K. Sayama, Cs-modified WO₃ photocatalyst showing efficient solar energy conversion for O₂ production and Fe (III) ion reduction under visible light, *Physical Chemistry Letters* **1** (2010) 1196–1200.
- [29] Q. Jia, K. Iwashina, A. Kudo, Facile fabrication of an efficient BiVO₄ thin film electrode for water splitting under visible light irradiation, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109** (2012) 11564–11569.
- [30] Z. Chen, Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols, *Materials Research* **25** (2010) 3–16.
- [31] B. Liu, C. Wu, J. Miao, P. Yang, All inorganic semiconductor nanowire mesh for direct solar water splitting, *ACS Nano* **8** (2014) 11739–11744.
- [32] S.M. Golabi, An introduction to electroanalytical chemistry, Sotoudeh, Tabriz, (1389).
- [32] م. گلایی، مقدمه‌ای بر الکتروشیمی تجزیه، انتشارات ستوده، تبریز، (1389).
- [11] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chemical Society Reviews* **43** (2014) 7520–7535.
- [12] K. Sivula, Metal oxide photoelectrodes for solar fuel production, surface traps, and catalysis, *Physical Chemistry Letters* **4** (2013) 1624–1633.
- [13] K. Sayama, A. Nomura, Z. Zou, R. Abe, Photoelectrochemical decomposition of water on nanocrystalline BiVO₄ film electrodes under visible light, *Chemical Communications* **23** (2003) 2908–2909.
- [14] K. Sayama, Photoelectrochemical decomposition of water into H₂ and O₂ on porous BiVO₄ thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment, *Physical Chemistry B* **110** (2006) 11352–11360.
- [15] M. Long, R. Beranek, W. Cai, H. Kisch, Hybrid semiconductor electrodes for light-driven photoelectrochemical switches, *Electrochimica Acta* **53** (2008) 4621–4626.
- [16] M. Long, W. Cai, H. Kisch, Visible light induced photoelectrochemical properties of n-BiVO₄ and n-BiVO₄/p-Co₃O₄, *Physical Chemistry C* **112** (2008) 548–554.
- [17] A. Iwase, A. Kudo, Photoelectrochemical water splitting using visible-light-responsive BiVO₄ fine particles prepared in an aqueous acetic acid solution, *Materials Chemistry* **35** (2010) 7536–7542.
- [18] H. Ye, J. Lee, J.S. Jang, A.J. Bard, Rapid screening of BiVO₄-based photocatalysts by scanning electrochemical microscopy (SECM) and studies of their photoelectrochemical properties, *Physical Chemistry C* **114** (2010) 13322–13328.
- [19] S.P. Berglund, D.W. Flaherty, N.T. Hahn, A.J. Bard, C.B. Mullins, Photoelectrochemical oxidation of water using nanostructured BiVO₄ films, *Physical Chemistry C* **115** (2011) 3794–3802.
- [20] K. Sayama, Effect of carbonate ions on the photooxidation of water over porous BiVO₄ film photoelectrode under visible light, *Chemistry Letters* **39** (2010) 17–19.
- [21] Y.H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, R. Amal, Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO₄ photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting, *Physical Chemistry Letters* **1** (2010) 2607–2612.