

Research Paper

Fabrication and characterization of templated mesoporous TiO₂/BiVO₄ photoelectrodes

Reza Keshavarzi ^{1*}, Niloufar Afzali²

1. Assistant Professor, Department of Chemistry, Catalysis Division, University of Isfahan, Isfahan, 81746-73441, Iran

2. Postdoctoral researcher, Department of Chemistry, Catalysis Division, University of Isfahan, Isfahan, 81746-73441, Iran.

Received: 2022/07/15

Revised: 2022/09/09

Accepted: 2022/09/12

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2022.30716.1966](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.30716.1966)

Keywords:

Semiconductor, Bismuth vanadate, Mesoporous titanium dioxide, Photoelectrochemical water splitting.

Abstract

Introduction: Bismuth vanadate is one of the most widely used semiconductors for photoelectrochemical water splitting using sunlight due to its activity in the presence of visible light, stability, and cost-effectiveness. In addition to having a suitable band gap, this semiconductor has disadvantages such as high electron-hole recombination. In this research, with the aim of reducing electron-hole recombination and increasing the efficiency of bismuth vanadate photoelectrodes, templated mesoporous titanium dioxide prepared by P123, F127, and Brij 58 copolymers were used.

Methods: The effect of three and two-block copolymers on the properties of prepared mesoporous synthesized titanium dioxide and their effect on the bismuth vanadate photoelectrode was investigated by FE-SEM, XRD, UV-vis, and BET analyses. These copolymers changed the porosity by creating cavities of different sizes, resulting in different loads of bismuth vanadate on titanium dioxide.

Findings: To evaluate the photoelectrochemical results, LSV and electrochemical impedance spectroscopy were performed on the photoelectrodes. Absorption in the visible region showed an increase in current at a potential of 1.23V vs RHE and a low charge transfer resistance in Meso TiO₂ / BiVO₄ samples. The results showed that the templated mesoporous titanium dioxide increases the activity of bismuth vanadate up to 2.5 times.

Citation: Reza Keshavarzi ^{1*}, Niloufar Afzali, Fabrication and characterization of templated mesoporous TiO₂/BiVO₄ photoelectrodes, Quarterly Journal of New Materials. 2022; 12 (46): 59-74.

***Corresponding author:** Reza Keshavarzi

Address: Department of Chemistry, Catalysis Division, University of Isfahan, Isfahan, 81746-73441, Iran

Tell: +989177173513

Email: R.keshavarzi85@gmail.com

Extended Abstract

Introduction

Hydrogen is introduced as a clean fuel that can be created by water splitting from two great sources such as water and sunlight. Among the materials used for photoelectrochemical (PEC) water splitting and hydrogen production, bismuth vanadate (BiVO₄) has attracted a lot of attention as a visible light photoanode for the oxidation of water to oxygen in photoelectrochemical cells.[1-2]

Several reports have shown that different semiconductors can be connected with BiVO₄ in a heterojunction form to reduce electron/hole recombination.[3-4]

This research improves the half-reaction of water oxidation and thus the photoelectrochemical water splitting by heterojunction structure of TiO₂/BiVO₄ and using three different co-polymers P123, F127, and Brij58 to prepare mesoporous templated TiO₂ by sol-gel method. After synthesis and coating of TiO₂ and characterization of the prepared layers by SEM and XRD analyses, BiVO₄ was coated on them and the current-voltage (I/V) analysis was carried out to investigate the PEC performance. I/V analysis of the resulting photoelectrodes showed an increase in current for TiO₂/BiVO₄ at 1.23 V vs. RHE. Also, electrochemical impedance spectroscopy of the obtained samples showed a decrease in charge transfer resistance for Meso TiO₂/BiVO₄ samples.

Materials and Methods

A Shimadzu spectrophotometer was used to obtain UV-vis absorption spectra. A Bruker D8 advanced instrument using CuK α radiation ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) was employed to record X-ray diffraction (XRD) patterns. To investigate the samples morphology and thickness, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S4160, Japan)

was used and to determine the elemental composition of the materials energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was applied.

A three-electrode system was utilized to evaluate the activity of the working electrodes. N₂ gas was bubbled into the reaction vessel to remove dissolved O₂ and vigorous stirring was applied to the mixture at room temperature. TiO₂/ BiVO₄ films with 1 cm² active size on FTO were used as the working electrode (WE). Platinum (Pt) mesh and Ag/AgCl were employed as counter electrode (CE) and reference electrode (RE), respectively, in an electrolyte solution of 0.5 mol L⁻¹ Na₂SO₄ in water (pH 6.8). PEC measurements were performed by the use of an IM6x electrochemical workstation (Zahner, Germany) to monitor the I/V characteristic in the presence of a solar simulator (AM1.5G, 100 mW/cm², Optic Niroo). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was measured in a frequency range from 0.01Hz to 100 kHz, by applying a 10 mV AC amplitude under an outer bias voltage of 0.6 V (vs. Ag/AgCl/saturated KCl, equal to 1.23 V_{RHE}).

Results and Discussion

X-ray diffraction pattern (XRD) of mesoporous templated TiO₂ film prepared by P123 block copolymer on FTO, shows the peaks related to anatase crystalline phase formation at a certain $2\theta=25.4^\circ$. Also, the peaks related to the presence of Bismuth Vanadate are well visible in the sample.[5-6]

As can be seen in the UV-vis spectra, all of the mesoporous TiO₂ films increase the transmission of visible light compared to FTO substrates. The results also show that the mesoporous TiO₂ prepared by P123 copolymer has the highest amount of light transmission in the visible region compared to other layers. Also, bismuth vanadate has good absorption from wavelength of 350 nm to visible range wavelength of around 520 nm.[7]

FE-SEM images of mesoporous TiO_2 synthesized by P123, F127, and Brij58 clearly show mesoporous films with open cavities without cracking and with a wormlike morphology. FE-SEM cross-sectional images of $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ photoelectrode clearly show two separate layers of TiO_2 and bismuth vanadate above the FTO. Also, the cross-sectional images of the TiO_2 templated film on the FTO show that the coating is done well. It should be noted that all samples have approximately the same thickness of about 270 nm for TiO_2 . On the other hand, the P123 sample shows a very uniform and smooth surface. The $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ film shows interconnected mineral wormlike branches with considerable porosity.

P123 interfacial film with the highest porosity has the lowest refractive index. In other words, the refractive index decreases with increasing porosity and therefore light transmittance is improved. These results are in good agreement with the results previously reported.[8]

The BET curves for the best mesoporous TiO_2 film (P123) show a type IV isotherm curve that confirms the mesoporous materials. Specific surface areas and total pore volume were $138.65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and $0.233 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectively. It is noteworthy that films with a larger surface area absorb higher Bismuth Vanadate and therefore, the light harvesting and the performance of the photoelectrode is increased.[9-10]

In order to evaluate the photoelectrochemical performance of the electrodes, I/V curves of $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ photoelectrodes were investigated. The $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ photoelectrode showed a higher photocurrent than bismuth vanadate and titanium dioxide alone. Also, $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ (P123) photoelectrode showed the highest current of about $1.19 \text{ mA}/\text{cm}^2$ at 1.23 V vs. RHE.

The Nyquist plots of the electrochemical impedance spectrum showed that bismuth vanadate presents the highest charge transfer resistance. This charge transfer resistance significantly decreases for the $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ (P123) electrode. This shows that the charge transfer kinetics at the electrode and electrolyte contact interface is effectively improved by designing a

heterogeneous connection with titanium dioxide.

This behavior is also consistent with the photoelectrochemical activities of these electrodes.

Conclusion

In this study, in order to increase the performance of bismuth vanadate in the photoelectrochemical water splitting, a mesoporous templated $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ photoelectrode was designed. First, in order to optimize the mesoporous structures of titanium dioxide, various block copolymers were used. The performance of photoelectrodes TiO_2 obtained by different copolymers (Brij58, P123, and F127) in connection with bismuth vanadate layers was investigated. Finally, we succeeded in presenting a new design, by adding a layer of mesoporous templated TiO_2 on FTO beside BiVO_4 , to increase light transmittance and also reducing electron/hole recombination in bismuth vanadate photoelectrodes. This design improved PEC performance of bismuth vanadate up to 2.5 times.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Conducting experiments: Niloufar Afzali; Methodology and data analysis: Niloufar Afzali, Reza Keshavarzi; Initial writing: Niloufar Afzali, final writing: Reza Keshavarzi.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

ساخت و مشخصه یابی فوتوالکتروکترود تیتانیوم دی اکسید مزو متخلخل قالب گیری شده ی اتصال یافته با بیسموت وانادات و کاربرد آن در شکافت آب توسط نور خورشید

رضا کشاورزی^{۱*}، نیلوفر افزلی^۲

۱. استادیار، گروه شیمی، شیمی معدنی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران.

۲. پژوهشگر پسا دکتري، گروه شیمی، شیمی معدنی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران.

چکیده

مقدمه: بیسموت وانادات به علت فعالیت در حضور نور مرئی، پایداری و مقرون به صرفه بودن یکی از پرکاربردترین نیمه رساناها برای شکافت فوتو الکتروشیمیایی آب با استفاده از نور خورشید می باشد. این نیمه رسانا علاوه بر داشتن گاف نوار مناسب معایبی همچون بازترکیب بالای الکترون-حفره را داراست. **روش:** در این کار تحقیقاتی با هدف کاهش بازترکیب الکترون-حفره و افزایش بهره وری فوتو الکتروکترود های بیسموت وانادات از تیتانیوم دی اکسید مزومتخلخل قالب گیری شده با کاپلیمر های P123، F127 و Brij 57 استفاده شد. اثر این کاپلیمر های سه و دو بلوکی بر روی خواص تیتانیوم دی اکسید مزوپروس سنتز شده با آن ها و در حضور بیسموت وانادات توسط آنالیز های XRD، FE-SEM، UV-vis و BET مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: این کاپلیمر ها با ایجاد حفراتی با اندازه های متفاوت باعث تغییر در میزان تخلخل و در نتیجه بارگذرای متفاوت بیسموت وانادات بر روی تیتانیوم دی اکسید شدند. جهت ارزیابی نتایج فوتو الکتروشیمیایی، آنالیزهای LSV و امپدانس الکتروشیمیایی بر روی فوتوالکتروکترود ها انجام شد. آنالیز های فوتو الکتروکترود ها، جذب در ناحیه مرئی، افزایش جریان در پتانسیل 1.23V vs RHE و مقاومت انتقال بار کم در نمونه های $Meso TiO_2/BiVO_4$ را ثابت کرد. **نتیجه گیری:** نتایج نشان داد که تیتانیوم دی اکسید مزوپروس قالب گیری شده با تغییر در میزان تخلخل و در نتیجه بارگذرای متفاوت بیسموت وانادات بر روی خود فعالیت بیسموت وانادات را تا ۲٫۵ برابر بهبود می بخشد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۲۴

تاریخ داوری: ۱۴۰۱/۰۶/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۲۱

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2022.30716.1966](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.30716.1966)

واژه های کلیدی:

نیمه رسانا، بیسموت وانادات، تیتانیوم دی اکسید مزوپور، شکافت فوتو الکتروشیمیایی آب.

* نویسنده مسئول: رضا کشاورزی

نشانی: گروه شیمی معدنی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران.

تلفن: ۰۹۱۷۷۱۷۳۵۱۳

پست الکترونیکی: R.keshavarzi@gmail.com

مقدمه

در سال‌های اخیر علاقه قابل توجهی برای استفاده از منابع انرژی تجدید پذیر و جایگزین کردن آن‌ها به عنوان سوخت‌هایی پاک، دوست‌دار محیط زیست و بدون آلاینده صورت گرفته است. هیدروژن به عنوان سوختی تمیز و غنی از انرژی یکی از بهترین گزینه‌ها است. هیدروژن می‌تواند با استفاده از شکافت آب از دو منبع فراوان مثل آب و نور خورشید ایجاد شود. در بین موادی که تا کنون برای شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب و تولید هیدروژن استفاده شده‌اند، بیسموت وانادات (BiVO_4) به عنوان یک فوتوکاتالیست نور مرئی به منظور اکسایش آب به اکسیژن در سلول کامل فوتوالکتروشیمیایی که شامل تولید هیدروژن و اکسیژن می‌باشد، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱-۲, ۱۱].

برخی از مزایای ذکر شده معمول در بیسموت وانادات عبارتند از: (i) گاف نوار کم حدود 2.4 eV (برای شللیت مونوکلینیک^۱)، تقریباً مربوط به طول موج 520 nm نانومتر می‌باشد، که عملکرد جذب فوتون مرئی را به خوبی نشان می‌دهد [۱۲-۱۳]. (ii) موقعیت نوار ظرفیت (VB) با توجه به اکسایش آب به اندازه کافی منفی است (حدود 2.4 V ولت نسبت به RHE) در حالی که نوار رسانش (CB) در حدود صفر ولت نسبت به RHE است، که نشانگر یک سطح ترمودینامیکی نزدیک به هیدروژن است [۱۲, ۱۴-۱۶] (iii) بیسموت وانادات به دلیل این‌که از مواد و عناصر ارزان قیمت تشکیل شده است، یک فوتوکاتالیست مناسب به حساب می‌آید [۱۲, ۱۴]. با وجود تمامی مزایای ذکر شده برای این ماده به عنوان فوتو الکترود، بازترکیب بالای آن هنوز به عنوان یک چالش مطرح می‌باشد.

چندین گزارش نشان داده است که نیمه‌هادی‌های مختلف می‌توانند با بیسموت وانادات پیوند داده شوند تا شاهد کاهش بازترکیب الکترون/حفره باشیم. تشکیل پیوند ناهمگون و عملکرد موفق بیسموت وانادات با تنگستن تری‌اکسید [۱۷]، قلع اکسید [۱۸]، آهن اکسید [۱۹-۲۰]، مس تنگستات [۲۱] و کادمیم سولفید [۲۲] گزارش شده است.

لی^۲ و همکاران [۲۳] گزارش دادند که جفت شدن بیسموت وانادات با روی اکسید (نانوذرات BiVO_4/ZnO) دارای یک چگالی جریان بالا (2 mA/cm^2 در سانی مترمربع به 1.23 V ولت نسبت به RHE) تحت تابش نور مرئی است. کیمورا^۳ و همکاران [۲۴]، گزارش دادند که جریان نوری مشخص شده بیسموت وانادات پس از جفت شدن با تی‌تانوم دی‌اکسید ($\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$) در مقایسه با بیسموت وانادات تنها تحت نور 100 mW/cm^2 افزایش یافته است. تی‌تانوم دی اکسید می‌تواند با روش‌های مختلف و با میزان تخلخل‌های متفاوتی سنتز شود.

ساختارهای مزو متخلخل TiO_2 تحت تاثیر عوامل متعددی نظیر شرایط تهیه محلول و فیلم قرار می‌گیرد. به عبارتی دیگر هر عامل تجربی یا آزمایشگاهی می‌تواند اثر منحصر به فردی بر روی نظم ساختاری فیلم‌های مزو متخلخل سازمان یافته، داشته باشد [۲۵]. یکی از روش‌های کنترل اندازه حفرات، کنترل با استفاده از قالب‌های سورفکتانتی است که در هنگام سنتز مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از روش‌های دیگر در کنترل اندازه حفرات، تغییر پارامترهای حاکم بر فرآیند سنتز مثل دمای سنتز، غلظت سورفکتانت، pH و در نهایت تغییر روش حذف سورفکتانت می‌باشد.

بنابراین بررسی جامع این عوامل، یک استراتژی قوی برای ساخت فیلم‌های تی‌تانوم دی‌اکسید متخلخل سازمان یافته ایجاد خواهد کرد. انتخاب مواد اولیه مناسب به ویژه منبع Ti و کوپلیمر بلوکی (قالب سورفکتانتی) در سنتز موفق فیلم TiO_2 با ساختار مزو متخلخل قالب گیری شده از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.

در واقع سورفکتانت‌ها^۴ به عنوان عوامل جهت دهنده ساختار^۵ در ساخت مواد مزو متخلخل مورد استفاده قرار می‌گیرند. کوپلیمرهای بلوکی، سورفکتانت‌های غیر یونی^۶ هستند که دارای اجزای آبدوست^۷ و آبگریز^۸ می‌باشند [۲۶]. با توجه به غلظت کوپلیمرهای بلوکی در محلول، آن‌ها قادر به تشکیل میسل‌هایی^۹ با اشکال مختلف هستند. در یک غلظت معین که غلظت میسل بحرانی^{۱۰} نامیده می‌شود، میسل‌های کروی و در غلظت‌های بالاتر میسل‌های استوانه‌ای تشکیل می‌شوند. این میسل‌ها نقش قالب را در تهیه مزو ساختارهای سازمان یافته ایفا می‌کنند [۲۷, ۲۵].

در این کار تحقیقاتی ما برای بهبود عملکرد نیم واکنش اکسایش آب و در نتیجه بهبود جریان شکافت فوتو الکترولیتیمیایی آب از فوتو الکترود بیسموت وانادات در مجاورت TiO_2 مزوپور قالب گیری شده با سه کو پلیمر مختلف P123, F127, Brij58 استفاده کردیم. برای این منظور پس از سنتز و لایه نشانی TiO_2 با کوپلیمرهای مختلف و شناسایی لایه های تهیه شده با آنالیزهای SEM و XRD لایه ای از بیسموت وانادات بر روی آن‌ها قرار گرفت. فوتوالکتروکاتالیست نهایی با آنالیز SEM و UV-Vis شناسایی شدند و ساختار، مورفولوژی و خواص نوری آن‌ها تایید گردید. در بررسی عملکرد الکترودها در شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب، آنالیز جریان ولتاژ از فوتو الکترودهای بیسموت وانادات حاصل در حضور TiO_2 ، افزایش جریان را نشان داد. همچنین آنالیز امپدانس الکترولیتیمیایی از نمونه های حاصل به خوبی کاهش در مقاومت انتقال بار برای نمونه های $\text{Meso TiO}_2/\text{BiVO}_4$ را نشان داد.

4 - Surfactants

5 - Structure-directing

6 - Non-ionic

7 - Hydrophilic

8 - Hydrophobic

9 - Micelles

10 - Critical micelle concentration (CMC)

1 - Monoclinic Scheelite

2 - Lee

3 - Kimura

جدول ۱- مواد مورد استفاده

شرکت سازنده	نام شیمیایی	فرمول شیمیایی
Merck	Tetraisopropyl orthotitanate تیتانیوم ایزو پروپوکساید	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄
Merck	اتانول Ethanol	C ₂ H ₆ O
Merck	استون Aceton	C ₃ H ₆ O
Merck	ایزوپروپانول بدون آب Anhydrous isopropanol	C ₃ H ₈ O
Merck	هیدروکلریک اسید Hydrochloric acid (36% wt)	HCl
Aldrich	۱-بوتانول 1-butanol	C ₄ H ₁₀ O
Sigma-Aldrich	Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol) –block-poly(ethylene glycol), (block copolymer Pluronic) P123	[HO(CH ₂ CH ₂ O) _n (CH ₂ CH(CH ₃)O) _m (CH ₂ CH ₂ O) _n H], [P123, average n/m =20/70]
Merck	Brij58	C _n H _{2n-1} (OCH ₂ CH ₂) _y OH, (B58, n/y = 16/20)]
Dyesol	شیشه رسانا قلع اکسید آلاینده شده با فلونور FTO conducting glass 12 Ω sq-1	F-SnO ₂

به منظور تهیه محلول F127، ۰/۶۷ گرم از این کوپلیمر در ۲۳/۳ میلی لیتر اتانول حل شد. در ظرفی جداگانه ۳/۲ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به ۲/۸۴ گرم تیتانیوم اتوکسید، تحت شرایط به هم خوردن سریع اضافه شد. در مرحله بعد، محلول HCl/Ti(EtO)₄ زرد رنگ به تدریج و آرام آرام به محلول F127 اضافه شد. این محلول شفاف پس از به هم خوردن به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق آماده‌ی لایه-نشانی است [۳].

تهیه محلول سل اولیه TiO₂ با استفاده از کوپلیمر Brij58

به منظور تهیه‌ی محلول نارنجی رنگ Brij58، مشابه روش قبل عمل کرده تنها با این تفاوت که ۲ گرم کوپلیمر Brij58 در ۲۲/۴ میلی لیتر ۱-بوتانول حل شد و در مرحله بعد محلول HCl/Ti(EtO)₄ زرد رنگ به تدریج به آن اضافه شد. برای ساخت محلول HCl/Ti(EtO)₄ نیز ۴/۱ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ

روش‌ها:

تهیه محلول سل اولیه TiO₂ با استفاده از کوپلیمر P123

ابتدا ۹/۷ گرم هیدروکلریک اسید غلیظ به آرامی و قطره قطره به ۱۲/۷ گرم تیتانیوم اتوکسید، تحت شرایط به هم خوردن سریع اضافه شد. به طور جداگانه ۴ گرم کوپلیمر P123 در ۳۶/۳ گرم ۱-بوتانول حل شد و سپس به محلول HCl/Ti(OEt)₄ اضافه شد. این محلول شفاف و زرد رنگ پس از به هم خوردن به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق آماده‌ی لایه‌نشانی است [۷].

تهیه محلول سل اولیه TiO₂ با استفاده از کوپلیمر F127

مدت ۱ ساعت درون کوره الکتریکی با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد بازپخت شدند.

مجتمع کردن و بستن سلولها

در یک ظرف شیشه‌ای، محلول الکترولیت را ریخته و در یک سمت آن الکتروکاتود مقابل^۲ و در سمتی دیگر الکتروکاتود مرجع^۳ را قرار داده شد (از محلول نیم مولار سدیم سولفات با pH=۶/۸ به عنوان الکترولیت استفاده شد، الکتروکاتود Ag/AgCl با محلول اشباع KCl به عنوان الکتروکاتود مرجع مورد استفاده قرار گرفت و از سیمی از جنس پلاتین به عنوان الکتروکاتود مقابل استفاده گردید) و در بین آن فوتوآندهای تهیه شده از $TiO_2/BiVO_4$ به گونه ای قرار گرفته شد که به خوبی نور تابیده شده را دریافت کنند. سپس با استفاده از دستگاه پتانسیواستات جریان حاصل از فرآیند فوتوالکتروشیمیایی اندازه گیری شد.

دستگاه ها:

از دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu برای بدست آوردن طیف های جذبی UV-vis استفاده شد. دستگاه Bruker D8Advanced با استفاده از تابش $Cu\ K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) برای ثبت الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی و ضخامت نمونه ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، Hitachi S4160، ژاپن استفاده شد.

نتایج

بررسی ساختاری نمونه ها

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) فیلم TiO_2 متخلخل قالب گیری شده با کاپلیمر بلوکی P123 قرار گرفته بر روی قلع اکسید آلاینده شده با فلئوئر (FTO)، به منظور تعیین فازهای بلورین آن در شکل (۱) نشان داده شده است. پیکهای مربوط به تشکیل فاز بلورین در $2\theta = 25/4^\circ$ معین به خوبی مشاهده می شود. پیک اصلی آاناتاز در $2\theta = 25/4^\circ$ با شاخص بلورین (۱۰۱) قرار دارد. پیکهای پراش مشاهده شده دیگر (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۰۴) با شدت کمتر و مربوط به فاز آاناتاز نیز بر روی شکل مشخص شده اند (TiO_2 anatase (JCPDS card (no. 21-1272) [۵].

شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس بیسموت وانادات را نشان می دهد. قله های XRD در $2\theta = 18/9^\circ, 28/9^\circ, 30/5^\circ, 35/2^\circ$ ظاهر می شوند که به ترتیب به صفحات بلورین (۰۱۱)، (۱۲۱)، (۰۴۰) و (۰۰۲) بیسموت وانادات مونوکلینیک نسبت داده می شود و سایر پیکها در شکل ۲ مربوط به شیشه FTO می باشد (JCPDS Card (no. 00-014-0133) [۳۰].

2 -Counter Electrode (CE)

3 -Reference Electrode (RE)

به ۷/۹ گرم تیتانیوم اتوکسید، تحت شرایط به هم خوردن سریع اضافه شد. محلول نهایی به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به هم خورد و پس از آن برای لایه نشانی آماده گردید.

تهیه لایه های TiO_2 مزو متخلخل قالب گیری شده

محلول های تهیه شده در مراحل قبل بعد از مراحل بهینه سازی در نهایت توسط روش پوشش دهی غوطه وری به ترتیب با سرعت های ورود و خروج ۳۰، ۵۸، ۴۸ و ۴۸ میلی متر بر دقیقه برای P123، Brij58 و F127 در رطوبت نسبی ۲۵ تا ۳۰ درصد بر روی بستر شیشه های رسانای FTO ($7 \Omega \text{ sq}^{-1}$) لایه نشانی شدند. لایه های تهیه شده، در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد روی یک صفحه داغ به مدت ۱۵ دقیقه تثبیت شدند. این فرآیند منجر به تراکم جزئی شبکه معدنی می شود که در نتیجه ی آن از حل شدن مجدد فیلم در مراحل پوشش دهی بعدی جلوگیری به عمل می آید. همچنین تبخیر حلال و آب، انقباض جزئی فیلم و اتصال حفرات نیز در طول این فرآیند اتفاق می افتد. سپس در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت با سرعت پیمایش دمایی ۱ درجه سانتی گراد بر دقیقه کلسینه و باز پخت نهایی شدند. در واقع کلسینه کردن نهایی منجر به تراکم کامل شبکه معدنی، افزایش نانوبلورینگی^۱ فیلم تیتانیوم دی اکسید مزو متخلخل قالب گیری شده، بلورینه کردن به فاز آاناتاز و سوزاندن و حذف کامل سورفکتانت باقیمانده می شود [۲۸].

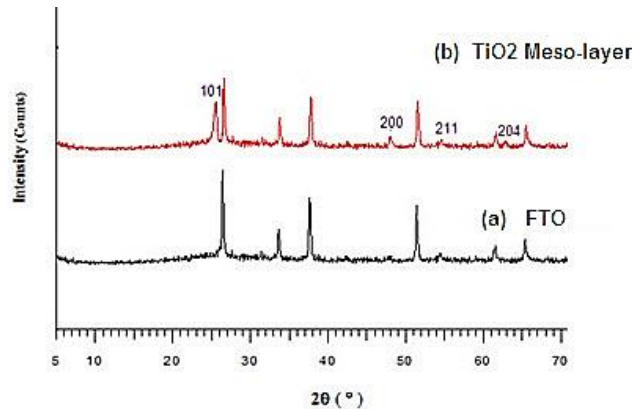
تهیه سل بیسموت وانادات

۰/۰۰۴ مول (۰/۷۶۸ گرم) سیتریک اسید به منظور ایجاد کیلیت و افزایش پایداری محلول، در ۶ میلی لیتر محلول ۲۳/۳٪ نیتریک اسید حل شد و سپس ۰/۰۰۲ مول (۰/۷۸۹ گرم) بیسموت نترات به آن اضافه گردید. بعد از این که مواد به خوبی حل شدند، ۰/۰۰۲ مول (۰/۲۳۴ گرم) آمونیوم متاوانادات (NH_4VO_3) به آن اضافه شده و بعد از حل شدن کامل، ۰/۰۴ گرم پلی وینیل الکل جهت ایجاد تخلخل و ۰/۲۵ میلی لیتر استیک اسید به منظور ایجاد چسبندگی بیشتر، به محلول اضافه شد و حدود ۲۴ ساعت روی استیر قرار گرفته تا محلول آبی رنگ شفاف به دست آید. قبل از استفاده از سل، محلول صاف شده و آماده لایه نشانی می باشد [۲۹].

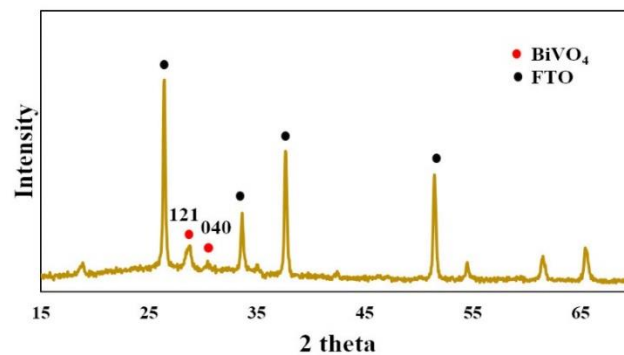
تهیه فوتوالکتروکاتود $TiO_2/BiVO_4$

FTO های لایه نشانی شده با دی اکسید تیتانیوم توسط روش پوشش دهی غوطه وری با سرعت ورود و خروج ۰/۳۳ میلی متر بر ثانیه در محلول سل بیسموت وانادات لایه نشانی شدند و سمت شیشه با اتانول به طور کامل پاک شدند. فیلم های بیسموت وانادات لایه نشانی شده به مدت ۱۰ دقیقه از سمت شیشه، در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد روی صفحه داغ قرار گرفتند تا تثبیت شوند و سپس به

1 -Nanocrystallinity



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) فیلم TiO_2 مزومتخلخل قالب گیری شده با کوپلیمر بلوکی P123 قرار گرفته بر روی FTO. پیک‌های علامت گذاری نشده مربوط به FTO می‌باشند

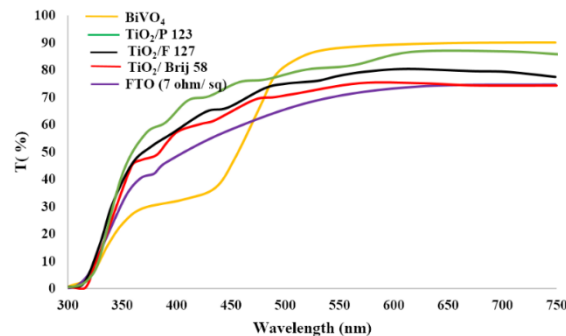


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) فیلم $BiVO_4$.

به سایر لایه‌ها دارای بیشترین میزان عبور نور در ناحیه مرئی می‌باشد. لذا استفاده از لایه‌های مزوپوروس از این حیث نیز حائز اهمیتند که می‌توانند میزان عبور FTO ۷ اهمی با رسانایی بیشتر را افزایش دهند. این ویژگی (افزایش عبور نور مرئی) می‌تواند نقش مهمی را در فوتوالکترودها ایفا کند. زیرا با افزایش عبور نور، بازدهی جمع‌آوری نور و عملکرد سلول بهبود می‌یابد. همچنین بیسموت وانادات جذب مناسبی از طول موج ۳۵۰nm تا محدوده مرئی طول موج ۵۲۰nm دارا می‌باشد [۷].

طیف‌های عبوری لایه‌های مزومتخلخل TiO_2

طیف‌های عبوری لایه‌های نازک مزومتخلخل بهینه شده بر روی بستر FTO در شکل ۳ نشان داده شده است. مقاومت صفحه‌ای FTO مورد استفاده در اینجا ۷ اهم بر سانتیمتر مربع می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌شود تمام این مزولایه‌ها باعث افزایش عبور نور مرئی در مقایسه با بسترهای شیشه‌ای FTO می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهد که مزولایه تهیه شده از کوپلیمر P123 نسبت



شکل ۳- طیف‌های عبوری لایه‌های مزومتخلخل TiO_2 بر روی بستر شیشه‌ای FTO

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی لایه-های TiO_2 مزومتخلخل قالب گیری شده

نمای بالایی لایه‌های قالب‌گیری شده‌ی مزومتخلخل TiO_2 بر روی بستر FTO، تصویربرداری شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) در شکل ۴ آورده شده است. تصاویر FE-SEM به منظور مشاهده ریخت‌شناسی فیلم‌های قالب‌گیری شده با کولپلمرهای بلوکی مختلف و یافتن رابطه بین عبور نور و اندازه حفره گرفته شدند. شکل ۴ مربوط به فیلم‌های تهیه شده از: P123، F127 و Brij58 در رطوبت نسبی ۳۰-۲۵٪ می‌باشند که به خوبی فیلم‌های مزومتخلخل با حفره‌های باز و بدون ترک خوردگی و با یک ریخت‌شناسی کرم‌مانند در تصاویر FE-SEM را نشان می‌دهند.

با استفاده از تصاویر FE-SEM میانگین قطر حفرات برای فیلم‌های مزومتخلخل با ریخت‌شناسی کرم‌مانند تهیه شده از F127، P123 و Brij58 به ترتیب برابر $111 \pm 6/43$ ، $106 \pm 8/33$ و $173 \pm 1/73$ نانومتر تخمین زده شد.

تصاویر FE-SEM مقطع عرضی نمونه فوتوآند های $TiO_2/BiVO_4$ در شکل ۴ نشان داده شده است. دو لایه مجزا از TiO_2 و بیسموت وانادات را می‌توان به وضوح در بالای FTO متمایز کرد. تصاویر مقطع عرضی فیلم قالب‌گیری شده TiO_2 بر روی سطح شیشه FTO را نشان می‌دهد. کاملاً در این تصاویر مشخص است که لایه‌نشانی به صورت بسیار خوبی انجام شده، به طوری که سطح تماس فیلم تیتانیوم دی‌اکسید با زیرلایه، کاملاً مشخص است و فیلم TiO_2 به خوبی به زیرلایه چسبیده است. همچنین لازم به ذکر است که همه نمونه‌ها ضخامت تقریباً یکسان حدود ۲۷۰ نانومتر برای TiO_2 را دارند. از طرفی نمونه P123 سطحی بسیار یکنواخت و صاف را نشان می‌دهد. همچنین فیلم Brij 58 ساختاری با حفرات منظم را از خود نشان می‌دهد ولی با این وجود، سطح خیلی صاف ندارد و این موضوع در نتیجه پخش نور باعث کاهش عبور نور می‌شود همان‌طور که این موضوع توسط طیف UV-vis نیز تایید شد.

فیلم بیسموت وانادات که روی TiO_2 قرار گرفته، شاخه‌های کرمی شکل^۱ معدنی متصل به هم را با تخلخل قابل توجهی نشان می‌دهد (شکل ۵).

بررسی نتایج آنالیز بیضی سنجی برای فیلم‌های مزومتخلخل تهیه شده با کولپلمرهای متفاوت

یکی دیگر از عوامل موثری که نقش مهمی در میزان عبور نور بازی می‌کند، ضریب شکست می‌باشد. در اندازه‌گیری ضرایب شکست فیلم‌های قالب‌گیری شده میزان تخلخل ماده بر روی ضرایب شکست

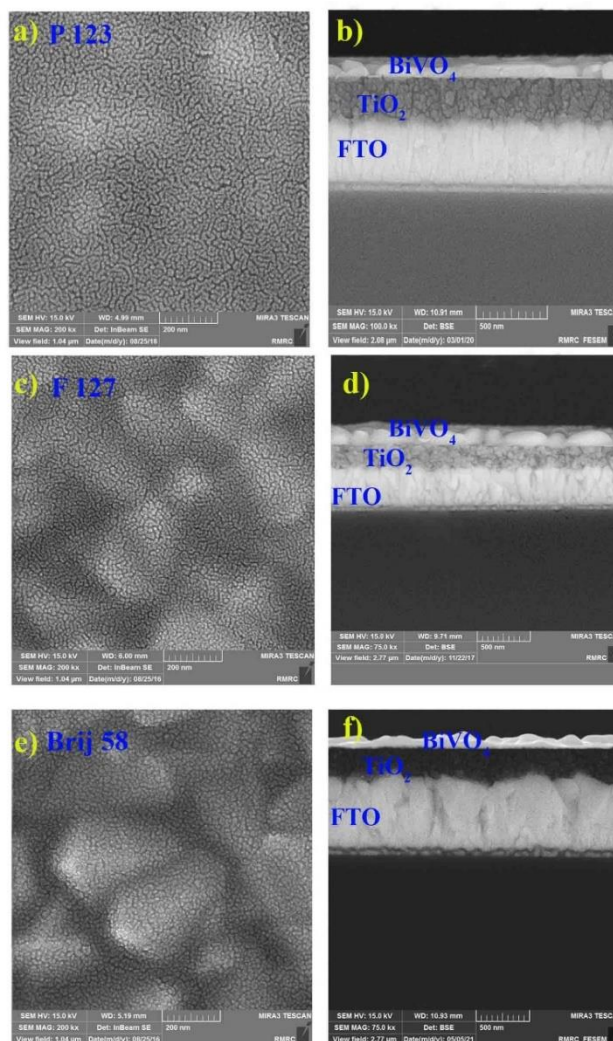
1-Wormlike

و پارامترهای نوری فیلم‌های مزومتخلخل TiO_2 تاثیرگذار است. در واقع برای کاهش ضریب شکست، این پارامترها باید تنظیم شوند. بدین ترتیب ما از آنالیز بیضی سنجی استفاده شد (Ellipsometry) تا میزان تخلخل و ضرایب شکست فیلم‌های TiO_2 به کار رفته در این پژوهش را بررسی کنیم (جدول ۱). در این تحقیق آنالیز بیضی سنجی برای بررسی خواص نوری لایه‌های نازک بلوکه کننده بین سطحی TiO_2 بر روی زیرلایه شیشه‌ای FTO مورد بررسی قرار گرفت و ضریب شکست (n) تعیین گردید. خلاصه این نتایج در جدول ۲ گزارش شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش میزان تخلخل فیلم‌های هر دسته از کولپلمرهای بلوکی، ضریب شکست فیلم‌ها کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر با توجه به طیف‌های عبوری ثبت شده مشاهده می‌شود که نمونه‌های با ضریب شکست پایین‌تر، عبور نور بیشتری نشان می‌دهند و برعکس.

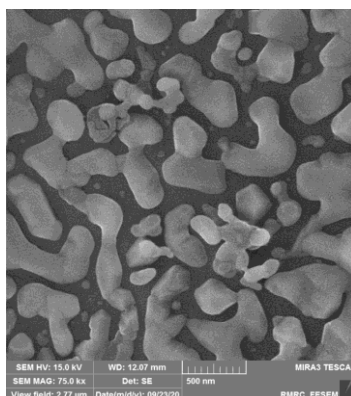
همان‌طور که در جدول ۱ به وضوح مشاهده می‌شود، فیلم بین سطحی P123 با بالاترین تخلخل پایین‌ترین ضریب شکست را دارد. به عبارت دیگر، ضریب شکست با افزایش تخلخل کاهش می‌یابد. این نتایج با نتایجی که قبلاً گزارش شده است همخوانی خوبی داشت [۸، ۳۱]. از سوی دیگر، این پارامترها نقش مهمی در عملکرد فوتوالکتروکود ایفا می‌کنند. در واقع با افزایش میزان عبور نور، بازده نور جمع آوری شده افزایش یافته که باعث افزایش سلول نیز می‌شود.

شناسایی و تعیین سطح ویژه فیلم مزومتخلخل به وسیله BET

منحنی هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای بهترین فیلم ضخیم مزومتخلخل ($P123$) TiO_2 در شکل ۶ آورده شده است. این نمونه، یک منحنی هم‌دمای نوع IV که مشخصه‌ی مواد مزومتخلخل است را نشان می‌دهد [۹-۱۰]. مساحت‌های سطح ویژه و حجم کل حفره‌ی مربوط به فیلم مزومتخلخل $138/65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و $0/233 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود مساحت‌های سطح ویژه نمونه، به مراتب بیشتر از مساحت سطح ویژه فیلم تیتانیوم دی‌اکسید متخلخل غیرسازمان یافته گزارش شده توسط گروه‌های تحقیقاتی دیگر است [۳۲-۳۳]. میانگین قطر حفرات محاسبه شده از نتایج BET، برای این فیلم مزومتخلخل کرم‌مانند برابر با $6/72$ نانومتر می‌باشد. نکته‌ی قابل توجه این است که، معمولاً فیلم‌های دارای مساحت سطح بیشتر مقدار بیسموت وانادات بیشتری جذب کرده که در نتیجه ی آن، بازده نور جمع آوری شده و عملکرد فوتوالکتروکود افزایش می‌یابد. به عبارتی می‌توان گفت که معمولاً مساحت سطح و بیسموت وانادات جذب شده با یکدیگر رابطه‌ی مستقیم دارند.



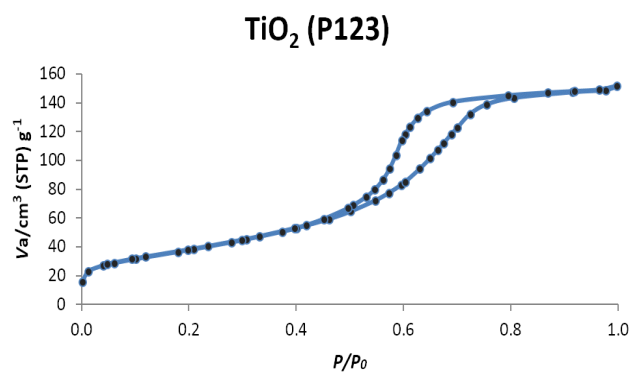
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی FE-SEM (نمای بالایی) لایه‌های نازک تهیه شده از کوپلیمر (a) P123، (c) F127 و Brij-58 (e) و سطح مقطع نمونه‌ها (b، d، f)



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی FE-SEM (نمای بالایی) از BiVO_4

جدول ۱- اطلاعات مربوط به داده‌های روش بیضی‌سنجی لایه‌های بین سطحی TiO_2 قالب‌گیری شده با استفاده از کویلیم‌های بلوکی مختلف

فیلم TiO_2	ضریب شکست	تخلخل (درصد)
P123	۱,۷۰	۳۹
F127	۱,۷۵	۳۵
Brij58	۱,۸۳	۳۱



شکل ۶- منحنی‌های هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن فیلم‌های ضخیم تیتانیوم دی اکسید مزومتخلخل

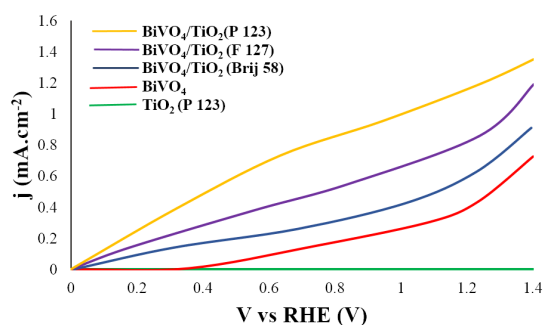
عملکرد فوتوالکتروشیمیایی

به منظور بررسی عملکرد فوتوالکتروشیمیایی نمودار جریان ولتاژ الکترودهای بیسموت وانادات/ دی اکسید تیتانیوم رسم گردید. فوتو-الکترود دی اکسید تیتانیوم مزومتخلخل نظم داده شده در مجاورت بیسموت وانادات جریانی بیشتر از بیسموت وانادات و دی اکسید تیتانیوم تنها از خود نشان داد. همچنین الکتروکود $BiVO_4 / TiO_2$ (P123) بیشترین جریان را در حدود $1/19$ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر^۲ در $1/23$ ولت نسبت به RHE نشان داد (شکل ۷). این موضوع می‌تواند به دلایل ذکر شده باشد (الف) در الکتروکود متخلخل قالب‌گیری شده دریافت نور بهتر صورت می‌گیرد (آنالیز UV-vis و ضریب شکست پایین تر). ب) با افزایش تخلخل در شبکه دی اکسید تیتانیوم بارگذاری بیشتری از بیسموت وانادات صورت گرفته و دریافت کارآمد تری از نور مرئی را شاهد خواهیم بود (آنالیز مساحت سطح). ج) انتقال بار مناسب در سطح تماس دو لایه در $BiVO_4 / TiO_2$ (P123) به علت سطح تماس مناسب دو لایه بر روی هم (آنالیز FE-SEM و امپدانس الکتروشیمیایی).

امپدانس الکتروشیمیایی

به منظور بررسی مقاومت انتقال بار در سطح تماس نمونه/الکترولیت، اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. منحنی‌های نایکوئیست^۱ طیف امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۸ نشان داده شده است. این منحنی‌ها شامل یک نیم دایره هستند که قطر آن به مقاومت انتقال بار در سطح نمونه/الکترولیت نسبت داده می‌شود [۳۴-۳۶]. بیسموت وانادات، بزرگترین مقاومت انتقال بار را دارد و برای الکتروکود $BiVO_4 / TiO_2$ (P123) به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. این نشان می‌دهد که سینتیک انتقال بار در سطح تماس الکتروکود و الکترولیت با طراحی پیوند ناهمگون با دی اکسید تیتانیوم به طور موثری بهبود می‌یابد. این رفتار، با فعالیت‌های فوتوالکترو شیمیایی این الکترودها نیز مطابقت دارد.

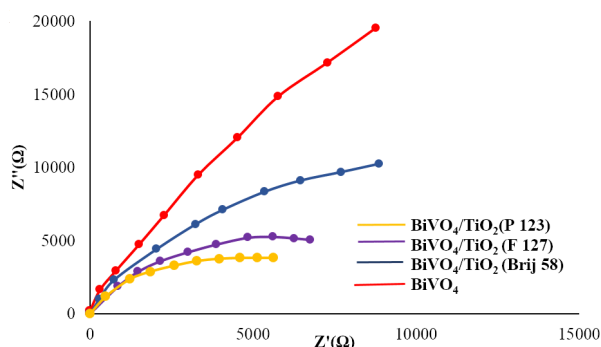
¹ -Nyquist



شکل ۷- نمودار چگالی جریان از فوتو الکترودهای تهیه شده با بیسموت وانادات

جدول ۲- چگالی جریان به دست آمده توسط هر یک از الکترودهای تهیه شده (در پتانسیل ۱/۲۳ ولت نسبت به RHE)

چگالی جریان (mA.cm ⁻²)	فوتوالکتروده
۰/۰۰۱۹	TiO ₂ (P123)
۰/۴۳	BiVO ₄
۰/۶۲	BiVO ₄ / TiO ₂ (Brij 58)
۰/۸۵	BiVO ₄ / TiO ₂ (F 127)
۱/۱۹	BiVO ₄ / TiO ₂ (P123)



شکل ۸- طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی (منحنی‌های نایکوئیست) الکترودهای بیسموت وانادات

P123 و Brij58 به ترتیب برابر $۸/۳۳ \pm ۱/۰۶$ ، $۶/۴۳ \pm ۱/۱۱$ و

$۱ \pm ۷/۳$ $۹/۱۳$ نانومتر بود. همچنین ضخامت این لایه‌ها حدود ۲۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. نمونه P123 سطحی بسیار یکنواخت و صاف را نشان داد. همچنین فیلم Brij 58 ساختاری با حفرات منظم را از خود نشان داد ولی با این وجود، سطح خیلی صاف نداشت و این موضوع و در نتیجه پخش نور باعث کاهش عبور نور شد همان طور که این موضوع توسط طیف UV-vis نیز تایید شد. سپس

نتیجه گیری

در این تحقیق، به منظور افزایش عملکرد فوتوالکتروشیمیایی بیسموت وانادات در شکاف آب، الکترودهای بیسموت وانادات / تیتانیوم دی‌اکسید تهیه گردید. ابتدا به منظور بهینه‌سازی ساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم، از کاپلیمرهای بلوکی مختلفی برای سنتز آن استفاده شد. با استفاده از تصاویر FE-SEM میانگین قطر حفرات برای فیلم‌های مزومتخلخل با ریخت شناسی کرم مانند تهیه شده از F127،

عملکرد فوتوالکترود های حاصل از مزولایه های متفاوت ایجاد شده با استفاده از کوبلیم های متفاوت P123, Brij58 و F127 در کنار لایه های بیسموت وانادات در شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب مورد بررسی قرار گرفت. چگالی جریان ۱,۱۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع نشان دهنده انتقال بار مناسب در سطح تماس دو لایه در $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ (P123) نسبت به سایر نمونه ها به علت سطح تماس مناسب دو لایه بر روی هم است. در نتیجه با ارائه یک طراحی جدید موفق شدیم، با الحاق یک لایه مزومتخلخل قالب گیری شده بر روی FTO، با افزایش عبور نور و همچنین کاهش باز ترکیب الکترون /حفره در فوتو الکترودهای بیسموت وانادات، عملکرد سلول را در شکافت فوتو الکتروشیمیایی آب را افزایش دهیم.

حامی مالی

این تحقیق با حمایت مالی و معنوی دانشگاه اصفهان صورت پذیرفته است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایشها: نیلوفر افضلی؛
تحلیل داده ها و نتایج: نیلوفر افضلی، رضا کشاورزی؛
نگارش اولیه: نیلوفر افضلی، نگارش نهایی: رضا کشاورزی.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

Reference:

[1]Rongé, J.; Bosserez, T.; Huguenin, L.; Dumortier, M.; Haussener, S.; Martens, J. A., Solar hydrogen reaching maturity. Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles 2015, 70 (5), 863-876.

[2]Choi, S. K.; Choi, W.; Park, H., Solar water oxidation using nickel-borate coupled BiVO_4 photoelectrodes. Physical chemistry chemical physics 2013, 15 (17), 6499-6507.

[3]Kim, Y. J.; Lee, Y. H.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Pan, J. H.; Lim, G. I.; Choi, Y. S.; Kim, K.; Park, N.-G.; Lee, C., Formation of efficient dye-sensitized solar cells by introducing an interfacial layer of long-range ordered

mesoporous TiO_2 thin film. Langmuir 2008, 24 (22), 13225-13230.

[4]Li, Y.; Wang, Q.; Hu, X.; Meng, Y.; She, H.; Wang, L.; Huang, J.; Zhu, G., Constructing NiFe-metal-organic frameworks from NiFe-

layered double hydroxide as a highly efficient cocatalyst for BiVO_4 photoanode PEC water splitting. Chemical Engineering Journal 2022, 433, 133592.

[5]Habibi, M. H.; Nasr-Esfahani, M., Preparation, characterization and photocatalytic activity of a novel nanostructure composite film derived from nanopowder TiO_2 and sol-gel process using organic dispersant. Dyes and pigments 2007, 75 (3), 714-722.

[6]Quang, N. D.; Van, P. C.; Majumder, S.; Jeong, J.-R.; Kim, D.; Kim, C., Optimization of photogenerated charge transport using type-II heterojunction structure of $\text{CoP/BiVO}_4:\text{WO}_3$ for high efficient solar-driver water splitting. Journal of Alloys and Compounds 2022, 899, 163292.

[7]Amini, M.; Keshavarzi, R.; Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Sadegh, F., From dense blocking layers to different templated films in dye sensitized and

perovskite solar cells: toward light transmittance management and efficiency enhancement. *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6 (6), 2632-2642.

[8]Schwenzer, B.; Wang, L.; Swensen, J. S.; Padmaperuma, A. B.; Silverman, G.; Korotkov, R.; Gaspar, D. J., Tuning the optical properties of mesoporous TiO₂ films by nanoscale engineering. *Langmuir* 2012, 28 (26), 10072-10081.

[9]Kruk, M.; Jaroniec, M., Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of materials* 2001, 13 (10), 3169-3183.

[10]Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; Salzberg, H., Adsorption surface area and porosity. *Journal of The electrochemical society* 1967, 114 (11), 279Ca.

[11]کوهستانی، ح.، تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از پساب صنعتی [11] TiO₂/ZrO₂ حاوی آلاینده های آلی توسط نانوکامپوزیت. فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین ۲۰۱۹، ۹ (۳۴)، ۱۴۷-۱۵۴.

[12]Park, Y.; McDonald, K. J.; Choi, K.-S., Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. *Chemical Society Reviews* 2013, 42 (6), 2321-2337.

[13]Uemura, Y.; Kido, D.; Koide, A.; Wakisaka, Y.; Niwa, Y.; Nozawa, S.; Ichiyangi, K.; Fukaya, R.; Adachi, S.-i.; Katayama, T., Capturing local structure modulations of photoexcited BiVO₄ by ultrafast transient XAFS. *Chemical Communications* 2017, 53 (53), 7314-7317.

[14]Hu, J.; Chen, W.; Zhao, X.; Su, H.; Chen, Z., Anisotropic Electronic Characteristics, Adsorption, and Stability of Low-Index BiVO₄ Surfaces for Photoelectrochemical Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018, 10 (6), 5475-5484.

[15]Muraoka, K.; Vequizo, J. J. M.; Kuriki, R.; Yamakata, A.; Uchiyama, T.; Lu, D.; Uchimoto, Y.; Ishitani, O.; Maeda, K., Oxygen-Doped Ta₃N₅ Nanoparticles for Enhanced Z-Scheme Carbon Dioxide Reduction with a Binuclear Ruthenium (II) Complex under Visible Light. *ChemPhotoChem* 2019, 3 (10), 1027-1033.

[16]Walsh, A.; Yan, Y.; Huda, M. N.; Al-Jassim, M. M.; Wei, S.-H., Band Edge Electronic Structure of BiVO₄: Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. *Chemistry of Materials* 2009, 21 (3), 547-551.

[17]Hong, S. J.; Jun, H.; Lee, J. S., Nanocrystalline WO₃ film with high photoelectrochemical activity prepared by polymer-assisted direct deposition. *Scripta Materialia* 2010, 63 (7), 757-760.

[18]Byun, S.; Kim, B.; Jeon, S.; Shin, B., Effects of a SnO₂ hole blocking layer in a BiVO₄-based photoanode on photoelectrocatalytic water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5 (15), 6905-6913.

[19]Kim, J. H.; Jang, J.-W.; Jo, Y. H.; Abdi, F. F.; Lee, Y. H.; van de Krol, R.; Lee, J. S., Hetero-type dual photoanodes for unbiased solar water splitting with extended light harvesting. *Nature Communications* 2016, 7 (1), 13380.

[20]Xia, L.; Bai, J.; Li, J.; Zeng, Q.; Li, L.; Zhou, B., High-performance BiVO₄ photoanodes cocatalyzed with an ultrathin α -Fe₂O₃ layer for photoelectrochemical application. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 204, 127-133.

[21]Pilli, S. K.; Deutsch, T. G.; Furtak, T. E.; Brown, L. D.; Turner, J. A.; Herring, A. M., BiVO₄/CuWO₄ heterojunction photoanodes for efficient solar driven water oxidation.

Physical Chemistry Chemical Physics 2013, 15 (9), 3273-3278.

[22]Li, L.-P.; Liu, M.; Zhang, W.-D., Electrodeposition of CdS onto BiVO₄ films with high photoelectrochemical performance. Journal of Solid State Electrochemistry 2018, 22 (8), 2569-2577.

[23]Tayebi, M.; Lee, B.-K., Recent advances in BiVO₄ semiconductor materials for hydrogen production using photoelectrochemical water splitting. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2019, 111, 332-343.

[24]Ho-Kimura, S.; Moniz, S. J. A.; Handoko, A. D.; Tang, J., Enhanced photoelectrochemical water splitting by nanostructured BiVO₄-TiO₂ composite electrodes. Journal of Materials Chemistry A 2014, 2 (11), 3948-3953.

[25]Pan, J. H.; Zhao, X.; Lee, W. I., Block copolymer-templated synthesis of highly organized mesoporous TiO₂-based films and their photoelectrochemical applications. Chemical engineering journal 2011, 170 (2-3), 363-380.

[26]Soler-Illia, G. J. d. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J., Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. Chemical reviews 2002, 102 (11), 4093-4138.

[27]Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C., Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. Journal of the American Chemical Society 2003, 125 (32), 9770-9786.

[28]Keshavarzi, R.; Jamshidvand, A.; Mirkhani, V.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mohammadpoor-Baltork, I., The effect of the number of calcination steps on preparing crack free titania thick templated films for use in dye sensitized solar cells. Materials Science in Semiconductor Processing 2018, 73, 99-105.

[29]Khoodmortezaei, S.; Abdizadeh, H.; Golobostanfard, M. R., Triple Layer Heterojunction WO₃/BiVO₄/BiFeO₃ Porous Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. ACS Applied Energy Materials 2019, 2 (9), 6428-6439.

[30]Zhou, T.; Chen, S.; Wang, J.; Zhang, Y.; Li, J.; Bai, J.; Zhou, B., Dramatically enhanced solar-driven water splitting of BiVO₄ photoanode via strengthening hole transfer and light harvesting by co-modification of CQDs and ultrathin β-FeOOH layers. Chemical Engineering Journal 2021, 403, 126350.

[31]Mardare, D.; Tasca, M.; Delibas, M.; Rusu, G., On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ rf sputtered thin films. Applied Surface Science 2000, 156 (1-4), 200-206.

[32]Hwang, K.-J.; Yoo, S.-J.; Jung, S.-H.; Park, D.-W.; Kim, S.-I.; Lee, J.-W., Synthesis and characterization of nanostructured titania films for dye-sensitized solar cells. Bulletin of the Korean Chemical Society 2009, 30 (1), 172-176.

[33]Stathatos, E.; Chen, Y.; Dionysiou, D. D., Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO₂ films made at low temperature. Solar energy materials and solar cells 2008, 92 (11), 1358-1365.

[34] Afzali, N.; Tangestaninejad, S.; Keshavarzi, R.; Mirkhani, V.; Nematollahi, J.; Moghadam, M.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Reimer, M.; Olthof, S.; Klein, A.; Gimenez, S., Hierarchical Ti-Based MOF with Embedded RuO₂ Nanoparticles: a Highly Efficient Photoelectrode for Visible Light Water Oxidation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020, 8 (50), 18366-18376.

[35] Jeong, H. W.; Jeon, T. H.; Jang, J. S.; Choi, W.; Park, H., Strategic Modification of BiVO₄ for Improving Photoelectrochemical Water Oxidation Performance. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117 (18), 9104-9112.

[36] Klahr, B.; Gimenez, S.; Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Hamann, T. W., Photoelectrochemical and Impedance Spectroscopic Investigation of Water Oxidation with "Co-Pi"-Coated Hematite Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (40), 16693-16700.