



โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับผลิตออกซิเจนจากการแยกน้ำโดยใช้ ضوءไฟฟ้า แอโนดทั้งสแตนด์ออลที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ

Photoelectrocatalytic Oxygen Production from Water Splitting using WO₃ Photoanode Fabricated by Dip Coating Technique

ฟารุจน์ สุภนันท์¹ ณัฐพงษ์ เพชรแสน¹ อนูรัตน์ ภูวนาค³ และ ฉัตรชัย พลเชื้อ^{1,2*}

Farut Supanant¹, Nattapong Petsaen¹, Anurut Poowancum³
and Chatchai Ponchio^{1,2*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

²หน่วยวิจัยเฉพาะทางด้าน “เคมีวัสดุขั้นสูง” สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

³สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000

¹Department of chemistry, Faculty of science and technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumtani 12110, THAILAND

²Advance Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Institute of Research and Development, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, THAILAND

³School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, THAILAND

*Corresponding Author E-mail: chatchai@rmutt.ac.th

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Article history:	
Received 4 April 2019	This research has developed tungsten oxide (WO ₃) anode electrode fabrication to enhance photoelectrocatalytic water oxidation property. The WO ₃ thin film was fabricated on a conducting glass fluorine doped tin oxide (FTO) substrate by a simple dip coating
Accept 26 June 2019	
Online 30 June 2019	
doi.org/10.14456/rj-rmutt.20195	

Keywords: method. The photoelectrocatalytic property was studied by photoelectrocatalytic, measuring the photocurrent from water oxidation reaction at an WO_3 electrode, applied potential of 1 V in NaCl electrolyte solution under visible light dip coating method irradiation. Moreover, the catalytic mechanisms at the electrode surface were studied with the mechanism of photocatalytic (PC), electrocatalytic (EC), and photoelectrocatalytic (PEC) by comparing the dissolved oxygen (DO) value in water. The result found that the dipping times are the main effect with the photoelectrocatalytic property of the fabricated WO_3 by dip coating technique and found that at 15 min is the optimized condition. It was found that the PEC mechanism presents a higher efficiency for oxygen production than EC and PC mechanism, respectively. The research shows that this introduced dip coating method can fabricate the WO_3 thin film for high-efficiency oxygen evolution with the simple method and suitable for further scaling up application.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาการเตรียมชั้นไฟฟ้าแอโนดทังสเตนออกไซด์ (WO_3) เพื่อเพิ่มคุณสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ ฟิล์มบางของ WO_3 ถูกตรึงบนกระจกน้ำไฟฟ้าฟลูออรีนเจือติบูกออกไซด์ (FTO) โดยวิธีการจุ่มเคลือบแบบง่าย ศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกโดยการวัดค่ากระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำที่ศักย์ไฟฟ้า 1 โวลต์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ภายใต้การฉายแสงช่วงตามองเห็น นอกจากนี้ยังศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาที่ผิวหน้าชั้นไฟฟ้า ด้วยกลไกโฟโตคะตะไลติก (PC) อิเล็กโทรคะตะไลติก (EC) และโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (PEC) โดยการเปรียบเทียบค่าออกซิเจนละลายในน้ำ ผลการศึกษาพบว่า เวลาที่ใช้ในการจุ่มชั้นไฟฟ้าส่งผลต่อสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกของชั้นไฟฟ้า WO_3 ที่เตรียมโดยเทคนิคการจุ่มเคลือบและพบว่าที่เวลาการจุ่ม 15 นาทีเป็นสถานะที่เหมาะสมที่สุด

พบว่ากลไก PEC ให้ประสิทธิภาพการผลิตออกซิเจนสูงกว่ากลไก EC และ PC ตามลำดับ การวิจัยแสดงให้เห็นว่าวิธีการจุ่มเคลือบที่นำเสนอนี้สามารถเตรียมฟิล์มบาง WO_3 สำหรับการพัฒนาการผลิตออกซิเจนให้มีประสิทธิภาพสูงด้วยวิธีการที่เรียบง่ายและเหมาะสมสำหรับการขยายขนาดเพื่อประยุกต์ใช้งานต่อไป

คำสำคัญ: โฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก วิธีจุ่มเคลือบ ชั้นไฟฟ้าทังสเตนออกไซด์

บทนำ

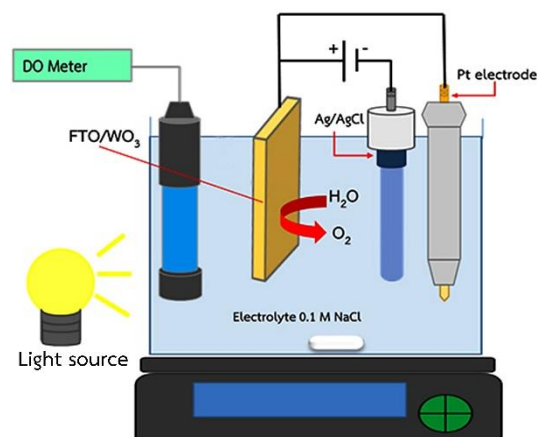
การพัฒนาเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก (Photoelectrocatalytic, PEC) ในกระบวนการแยกน้ำให้เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจนได้รับความนิยมมากเพราะมีประสิทธิภาพสูงในการผลิตออกซิเจนและไฮโดรเจน (1-5) การพัฒนาวัสดุสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมส่วนใหญ่จะพัฒนาสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ ซึ่งมีหลายชนิด เช่น TiO_2 (3, 6-8) BiVO_4 (9-12) Fe_2O_3 (13-15) และ WO_3

(16-20) ซึ่งได้รับความสนใจใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำ เพราะมีประสิทธิภาพสูงและมีความเสถียรมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง WO_3 ที่มีช่วงแถบพลังงานค่อนข้างแคบ คือ 2.5-2.8 eV และมีศักย์ไฟฟ้าของแถบชั้นวาเลนซ์ไปทางด้านบวกมาก ทำให้มีศักยภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงช่วงตามองเห็นได้ดีมาก จากงานวิจัยที่ผ่านมา ผู้วิจัยได้ศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำที่ตอบสนองกับแสงในช่วงตามองเห็น ซึ่งมีมากในแสงธรรมชาติ ได้ศึกษาการเตรียมสารกึ่งตัวนำ WO_3 เพื่อนำไปออกซิไดซ์น้ำให้กลายเป็นออกซิเจน ด้วยวิธีหมุนเคลือบ (spin coating) (16, 21, 22) แต่อย่างไรก็ตามวิธีการดังกล่าวยังมีข้อจำกัดในการขยายขนาดสเกลและกระบวนการยังมีความยุ่งยาก ผู้วิจัยจึงสนใจพัฒนาเทคนิคการจุ่มเคลือบ (23-26) ซึ่งเป็นเทคนิคที่น่าสนใจที่สามารถตอบโจทย์ดังกล่าวได้ คือ เป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวก ราคาถูก และที่สำคัญยังสามารถขยายขนาดได้เป็นอย่างดี ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาเทคนิคจุ่มเคลือบสำหรับเตรียมขั้วไฟฟ้า WO_3 เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตออกซิเจนจากการออกซิไดซ์น้ำภายใต้สภาวะเร่งด้วยแสงธรรมชาติ โดยจุดเด่นของงานวิจัยนี้คือสามารถพัฒนาเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางของ WO_3 ด้วยเทคนิคจุ่มเคลือบได้เป็นอย่างดีและสามารถผลิตออกซิเจนเพื่อเพิ่มปริมาณออกซิเจนที่ละลายน้ำ (Dissolved oxygen ; DO) ให้ถึงค่ามาตรฐานของการมีชีวิตได้ของสัตว์น้ำ ซึ่งอีกหนึ่งทางเลือกของกระบวนการที่มีประสิทธิภาพ สะดวก และประหยัดในการเติมออกซิเจนในแหล่งน้ำได้เป็นอย่างดี

วิธีดำเนินการวิจัย

นำกระจกนำไฟฟ้า Fluorine doped tin oxide (FTO) ขนาด กว้างxยาว เท่ากับ 2x3 เซนติเมตรที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้ว จุ่มลงในสารละลายผสมของ H_2WO_4 0.6 กรัม $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0.28 กรัม 37% (v/v)

HCl 18 มิลลิลิตร 55 37% (v/v) H_2O_2 16 มิลลิลิตร และเอทานอล 60 มิลลิลิตร เป็นระยะเวลา 15 นาที และควบคุมอุณหภูมิสารละลายที่ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า FTO/WO_3 ที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำขั้วไฟฟ้าไปศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer (SHIMADZU, UV-2401PC) และสมบัติโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสารละลาย 0.1 M NaCl ด้วยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 1 โวลต์ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (METEK, Versa STAT 3) ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงช่วงตามองเห็นโดยใช้หลอดทังสเตนที่มีกำลังไฟเทียบเท่า 60 วัตต์ และศึกษากลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าโดยติดตามค่าการละลายออกซิเจนในน้ำ (Dissolved oxygen, DO) ด้วยเครื่อง DO meter (HORIBA, D0110) เพื่อทดสอบและเปรียบเทียบประสิทธิภาพการผลิตออกซิเจนจากกระบวนการแยกน้ำ โดยจัดอุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 การจัดอุปกรณ์สำหรับศึกษาการเกิดออกซิเจนด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กโทรคะตะไลติก

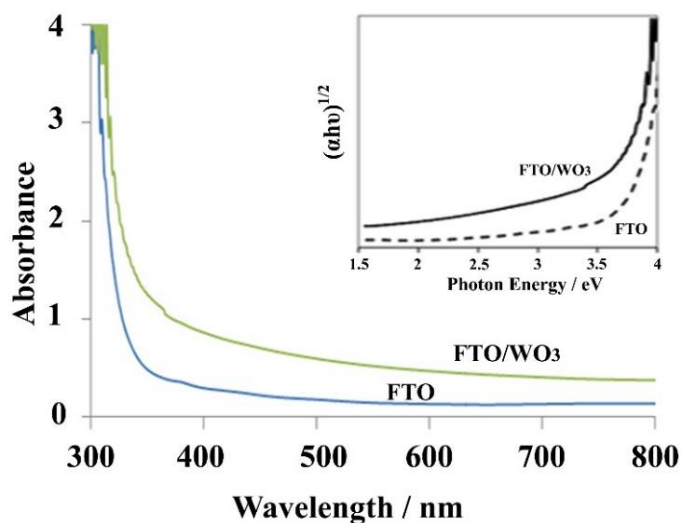
ผลการศึกษาและอภิปรายผล

สมบัติการดูดกลืนแสงของชั้นไฟฟ้า

จากการศึกษาสมบัติเชิงแสง พบว่า ชั้นไฟฟ้า FTO/WO₃ เริ่มดูดกลืนแสงตั้งแต่ความยาวคลื่น 450 nm (λ (nm) เมื่อนำไปคำนวณค่าพลังงานแถบ (Band gap energy, E_g) ได้จากสมการที่ 1 และการหาความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนแสงกับค่าพลังงาน

แถบของชั้นไฟฟ้างแสดงในรูปที่ 2 จะได้ค่าพลังงานแถบของ FTO/WO₃ เท่ากับ 2.8 eV ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานแถบของ WO₃ สามารถยืนยันสมบัติการดูดกลืนคลื่นแสงของชั้นไฟฟ้า FTO/WO₃ ในช่วงแสงที่ตามองเห็น (Visible light) ทำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีในแสงธรรมชาติเหมาะกับการนำไปใช้ในงานจริงต่อไป

$$E_g = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (1)$$

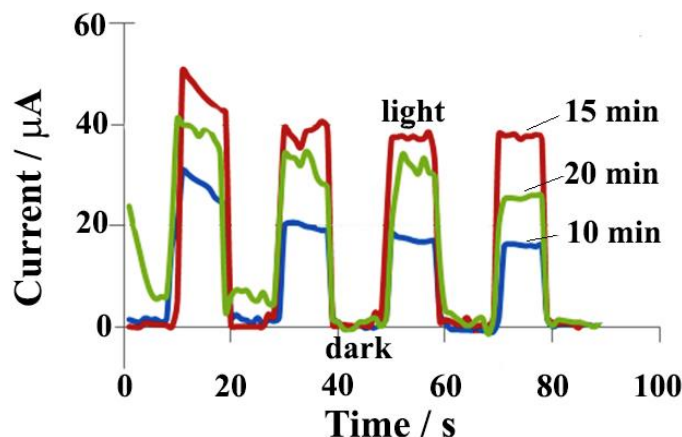


รูปที่ 2 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงและความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ค่าการดูดกลืนแสงกับค่าพลังงานแถบของชั้นไฟฟ้า FTO และ FTO/WO₃

สมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

สิ่งสำคัญของการพัฒนาชั้นไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำสำหรับเทคนิคโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก คือ การติดตามประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาที่ชั้นไฟฟ้าจากการวัดค่ากระแสภายใต้การเร่งด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า งานวิจัยนี้ได้พัฒนาการตรึงฟิล์มสารกึ่งตัวนำทั้งสแตนออกไซด์บนกระจกนำไฟฟ้า (FTO/WO₃) ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ ซึ่งตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติของชั้นไฟฟ้า คือ ระยะเวลาในการจุ่มชั้นไฟฟ้ารองรับในสารละลายตั้งต้นที่ทำให้เกิดฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ จากการศึกษาระยะเวลาในการจุ่มชั้นไฟฟ้า FTO ในสารละลายทั้งสแตนออกไซด์ ซึ่งได้ผลการศึกษาสมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติก

จากการพิจารณาค่ากระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายน้ำภายใต้การเร่งด้วยแสงช่วงที่ตามองเห็น ดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่า ระยะเวลาการจุ่ม ตั้งแต่ 10 – 15 นาที ได้ค่ากระแสแปรผันตามระยะเวลาที่จุ่มซึ่งเกิดจากการเพิ่มปริมาณทั้งสแตนออกไซด์ที่ผิวหน้าชั้นไฟฟ้ามากขึ้น สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงได้มากขึ้นจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้นนั่นเอง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มเวลาการจุ่มมากกว่า 15 นาที กลับส่งผลให้ค่ากระแสลดลงดังแสดงค่ากระแสที่เวลา 20 นาที ซึ่งอาจเกิดจากผลของความหนาของชั้นสารกึ่งตัวนำทั้งสแตนออกไซด์ที่มากเกินไปอาจทำให้อัตราการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าชั้นไฟฟ้าลดลงและมีค่ากระแสลดลงดังกล่าว

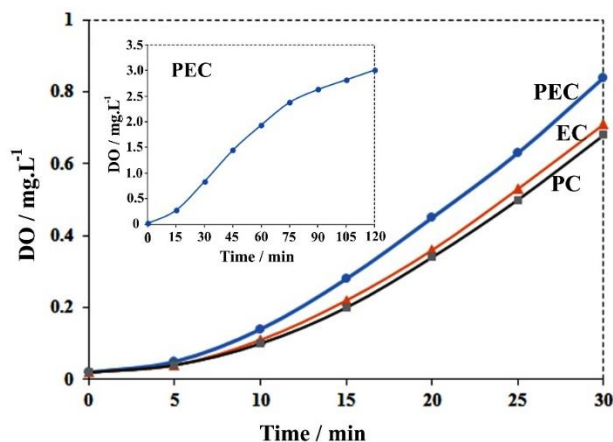


รูปที่ 3 สมบัติโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกของชั้นไฟฟ้า FTO/ WO_3 ภายใต้การเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ และแสงช่วงตามองเห็น

กลไกการเร่งการผลิตก๊าซออกซิเจน

จากการศึกษากลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่ชั้นไฟฟ้า FTO/ WO_3 สำหรับการผลิตก๊าซออกซิเจนทั้ง 3 กลไก คือ กลไกที่เร่งชั้นไฟฟ้าด้วยแสงอย่างเดียว (Photocatalytic; PC) กลไกที่เร่งชั้นไฟฟ้าด้วยศักย์ไฟฟ้าอย่างเดียว (Electrocatalytic; EC) และกลไกที่เร่งชั้นไฟฟ้าด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้าในเวลาเดียวกัน (Photoelectrocatalytic; PEC) โดยการติดตามปริมาณออกซิเจนเกิดขึ้นด้วยเครื่อง DO meter พบว่าการเร่งชั้นไฟฟ้าด้วยแสงและศักย์ไฟฟ้า (PEC) มีประสิทธิภาพสูงสุดในการผลิตก๊าซออกซิเจนในสารละลายน้ำ อธิบายได้ว่า การเร่งการเกิดปฏิกิริยาที่ชั้นไฟฟ้าทั้งแสงและศักย์ไฟฟ้า (PEC) มีประสิทธิภาพมากกว่า PC เนื่องจากการให้ศักย์ไฟฟ้าด้านบวกที่ชั้นไฟฟ้าแอโนดจะเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนที่ชั้นการนำของสารกึ่งตัวนำเข้าชั้นไฟฟ้า ซึ่งจะช่วยลดการเกิดปรากฏการณ์รวมกันของอิเล็กตรอน (electron, e^-) กับ ช่องว่าง (hole, h^+) ที่เกิดขึ้นของสาร

กึ่งตัวนำ (Recombination effect) ของกลไก PC ที่มีการเร่งสารกึ่งตัวนำด้วยแสงเพียงอย่างเดียว และ PEC มีประสิทธิภาพมากกว่า EC คือ การเร่งการเกิดปฏิกิริยาชั้นไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำด้วยแสงจะทำให้ลดค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาของชั้นไฟฟ้าด้วยตำแหน่งของช่องว่าง (hole, h^+) ที่ชั้นวาเลนซ์ของ WO_3 มีค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านบวกมากทำให้สามารถออกซิไดซ์น้ำให้กลายเป็นออกซิเจนได้ดีกว่าชั้นไฟฟ้าที่เร่งการเกิดปฏิกิริยาด้วยศักย์ไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว (EC) ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่ากลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์น้ำให้กลายเป็นออกซิเจนจะต้องเร่งทั้งศักย์ไฟฟ้าและแสงพร้อมๆ กัน (PEC) โดยกลไกการเร่ง PEC สามารถเพิ่มค่า DO ได้ถึง 3 mg/L ในเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งค่า DO ดังกล่าวเกินค่ามาตรฐานที่สิ่งมีชีวิตในน้ำสามารถอาศัยอยู่ได้ ดังนั้นเทคนิคดังกล่าวที่ได้พัฒนาขึ้นนี้เหมาะสมอย่างยิ่งในการประยุกต์ใช้กับการเพิ่มออกซิเจนในน้ำได้เป็นอย่างดี ซึ่งเป็นวิธีการที่ประหยัด มีประสิทธิภาพสูงและสะดวกในการใช้งาน



รูปที่ 4 การผลิตออกซิเจน (DO) ด้วยกลไก PEC EC และ PC

สรุปผล

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำทั้งสแตนออกไซด์ลงบนกระจกนำไฟฟ้าด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ ซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย สะดวก ประหยัด เหมาะที่จะขยายสเกลในอนาคต และสามารถประยุกต์ใช้ข้อไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นกับการผลิตออกซิเจนในน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพด้วยหลักการเร่งปฏิกิริยาแบบโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลติกเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้ในการบำบัดและเพิ่มปริมาณออกซิเจนในน้ำในอนาคตได้เป็นอย่างดี

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ขอขอบคุณทุนสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัท สยามเควว เทค ดีเวลลอปเม้นท์ ซีเอสเอ็มส์ จำกัด ที่ร่วมสนับสนุนทุนวิจัย ภายใต้โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม-พวอ. ระดับปริญญาโท (MSD6110073)

เอกสารอ้างอิง

1. Lianos P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;210:235-54.

- Patel M, Park WH, Ray A, Kim J, Lee JH. Photoelectrocatalytic sea water splitting using Kirkendall diffusion grown functional Co_3O_4 film. *Sol Energ Mat Sol C*. 2017;171:267-74.
- Seferlis AK, Neophytides SG. On the kinetics of photoelectrocatalytic water splitting on nanocrystalline TiO_2 films. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;132-133:543-52.
- Monfort O, Pop LC, Sfaelou S, Plecenik T, Roch T, Dracopoulos V, et al. Photoelectrocatalytic hydrogen production by water splitting using BiVO_4 photoanodes. *Chem Eng J*. 2016;286:91-7.
- Chen YC, Wu ZJ, Hsu YK. Buffer effect of In_2O_3 interlayer on band offset at CuO/ZnO interface for enhanced photoelectrocatalytic water splitting. *Journal of Catalysis*. 2019;370:224-31.
- Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem Rev*. 2010;110(11):6503-570.

7. Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972;238(5358):37-8.
8. Cheng X, Zhang Y, Bi Y. Spatial dual-electric fields for highly enhanced the solar water splitting of TiO₂ nanotube arrays. *Nano Energy*. 2019;57:542-8.
9. Tayebi M, Lee BK. Recent advances in BiVO₄ semiconductor materials for hydrogen production using photoelectrochemical water splitting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019;111:332-43.
10. Zhou S, Yue P, Huang J, Wang L, She H, Wang Q. High-performance photoelectrochemical water splitting of BiVO₄@Co-MIm prepared by a facile in-situ deposition method. *Chem Eng J*. 2019;371:885-92.
11. Bai S, Chu H, Xiang X, Luo R, He J, Chen A. Fabricating of Fe₂O₃/BiVO₄ heterojunction based photoanode modified with NiFe-LDH nanosheets for efficient solar water splitting. *Chem Eng J*. 2018;350:148-56.
12. Guo L, Li J, Lei N, Song Q, Liang Z. Morphological evolution and enhanced photoelectrochemical performance of V4 + self-doped, [010] oriented BiVO₄ for water splitting. *J Alloy Compd*. 2019;771:914-23.
13. Bemana H, Rashid-Nadimi S. Incorporation of NiO electrocatalyst with α -Fe₂O₃ photocatalyst for enhanced and stable photoelectrochemical water splitting. *Surfaces and Interfaces*. 2019;14:184-91.
14. Nasiri M, Sangpour P, Yousefzadeh S, Bagheri M. Elevated temperature annealed α -Fe₂O₃/reduced graphene oxide nanocomposite photoanode for photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(2):102999.
15. Lervolino G, Tantis I, Sygellou L, Vaiano V, Sannino D, Lianos P. Photocurrent increase by metal modification of Fe₂O₃ photoanodes and its effect on photoelectrocatalytic hydrogen production by degradation of organic substances. *Appl Surf Sci*. 2017;400:176-83.
16. Chatchai P, Murakami Y, Kishioka SY, Nosaka AY, Nosaka Y. Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃ / BiVO₄ composite under visible light irradiation. *Electrochim Acta*. 2009;54(3):1147-52.
17. Soltani T, Tayyebi A, Lee BK. Sonochemical-driven ultrafast facile synthesis of WO₃ nanoplates with controllable morphology and oxygen vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting. *Ultrason Sonochem*. 2019;50:230-8.
18. Soltani T, Tayyebi A, Hong H, Mirfasihi MH, Lee BK. A novel growth control of nanoplates WO₃ photoanodes with dual oxygen and tungsten vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting performance. *Sol Energ Mat Sol C*. 2019;191:39-49.

19. Yu SQ, Ling YH, Zhang J, Qin F, Zhang ZJ. Efficient photoelectrochemical water splitting and impedance analysis of $\text{WO}_3 - \text{x}$ nanoflake electrodes. *Int J Hydrogen Energ.* 2017;42(32):20879-87.
20. Fan X, Gao B, Wang T, Huang X, Gong H, Xue H, et al. Layered double hydroxide modified WO_3 nanorod arrays for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Applied Catalysis A: General.* 2016;528:52-8.
21. Chatchai P, Nosaka AY, Nosaka Y. Photoelectrocatalytic performance of $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ toward the dye degradation. *Electrochim Acta.* 2013;94:314-9.
22. Chatchai P, Kishioka SY, Murakami Y, Nosaka AY, Nosaka Y. Enhanced photoelectrocatalytic activity of $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation. *Electrochim Acta.* 2010;55(3):592-6.
23. Ferrari VC, Dupim IS, Sousa V, Souza FL. Photoactive multilayer WO_3 electrode synthesized via dip-coating. *Ceram Int.* 2018;44(18):22983-90.
24. Daghrir R, Drogui P, Robert D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2012;238:41-52.
25. Cong Y, Ji Y, Ge Y, Jin H, Zhang Y, Wang Q. Fabrication of 3D Bi_2O_3 -BiOI heterojunction by a simple dipping method: Highly enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity. *Chem Eng J.* 2017;307:572-82.
26. Pablos C, Marugán J, Adán C, Osuna M, van Grieken R. Performance of TiO_2 photoanodes toward oxidation of methanol and *E. coli* inactivation in water in a scaled-up photoelectrocatalytic reactor. *Electrochim Acta.* 2017;258:599-606.