

# کاربرد نیمهرساناهای اکسیدی نانوساختار (WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> و ...)

## برای شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب

مهری مقصودی\*

گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران



مهندسان مهری مقصودی،

نویسنده مسئول مقاله، دانشگاه

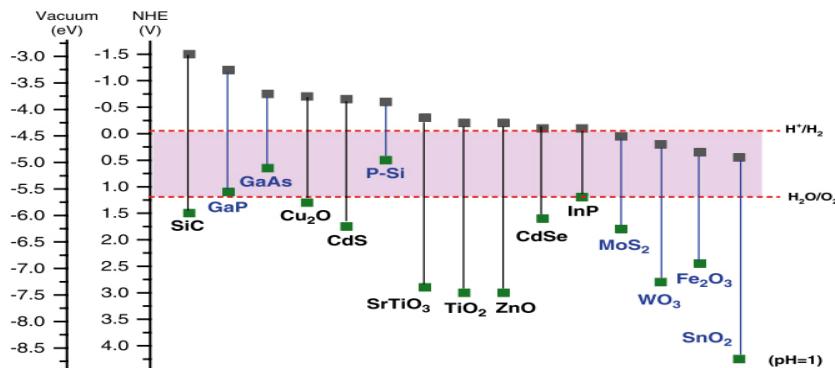
تبریز

**چکیده:** شکافت فوتوالکتروشیمیایی و فوتوكاتالیستی آب با استفاده از نیمهرساناهای اکسیدی نانوساختار یکی از روش‌های موثر برای ایجاد هیدروژن است. نیمهرساناهای اکسیدی به عنوان فوتوكاترود نقش مهمی در فعال شدن فرآیندهای احیا و اکسیداسیون شیمیایی در حضور نور دارند. با جذب نور توسط فوتوكاترودها الکترون‌ها تهییج شده و از طریق واکنش کاهش-اکسایش، چفت الکترون-حفره ایجاد می‌شود. جداسازی بار (چفت الکترون-حفره) و انتقال آن در شکافت فوتوكاترودشیمیایی و فوتوكاتالیستی آب موضوع مهم و اساسی است. نانومواد نسبت سطح به حجم بالایی دارند که جداسازی بار را تسهیل کرده و از بازترکیب چفت الکترون-حفره جلوگیری می‌کنند. عوامل موثر بر مکانیزم شکافت آب خصوصیات الکترونی و ساختاری فوتوكاتالیست و فوتوكاترود مورد استفاده است، به همین خاطر بطور گسترده مورد تحقیق و پژوهش قرار می‌گیرند. در این مقاله مهمترین و پرکاربردترین نیمهرساناهای اکسیدی و بهبودهای اخیر این نیمهرساناهای گزارش شده است.

**لمات کلیدی:** نیمهرسان؛ اکسید فلزات؛ نانوساختار؛ شکافت آب.

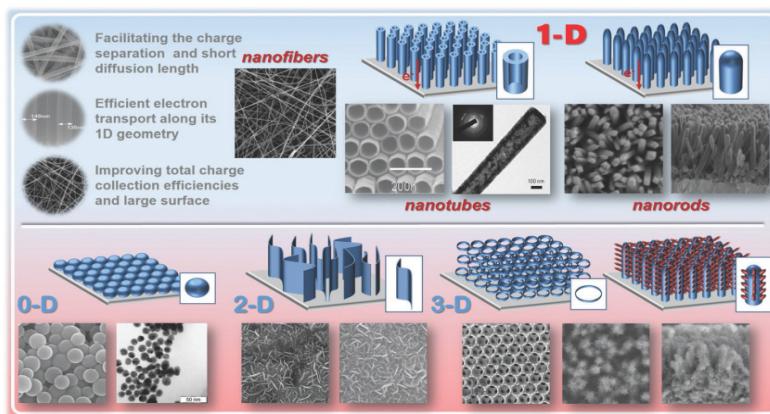
### ۱- مقدمه

متأسفانه بیشتر منابع انرژی ما از منابع متناول غنی از کربن حاصل می‌شوند که بتدريج کاهش می‌يابند و تأثیر منفی بر طبيعت می‌گذارند. بنابراین ميزان جستجوی راه حل اين مشكل در منابع تجدیدپذير بسيار زياد است. شکافت آب با استفاده از نور خورشيد برای توليد هیدروژن (به عنوان منبع انرژي پاک، پايدار و فراوان) يکی از گزينه‌ها برای توليد انرژي است [۱، ۲]. در اين مورد، اهميت تجهيزات و دستگاه‌های جمع‌آوري نور خورشيد برای استفاده از انرژي پايدار افزایش می‌يابد و مصرف سوخت‌های فسيلى را کاهش می‌دهد. از اين رو محققان تحقیق و پژوهش‌های فراوانی بمنظور طراحی كاتالیست مناسب و بهبود بازده آن انجام دادند بطوری که تحت تشعشع نور خورشيد بويژه در محدوده مرئي بطور موثرى عمل کند [۳، ۴]. برای اولين بار فوجيشيميا و هوندا تجزيه فوتوكاترودكatalistی آب روی الکترودهای TiO<sub>2</sub> و پلاتين و توليد اکسیژن و هیدروژن را گزارش کردند [۵]. اکسیدهای فلزی ( بصورت منفرد/ترکيبي ) متناول ترین فوتوكاتاليلستهای مورد مطالعه هستند زيرا عليرغم گاف انرژي وسیع، بيشترین پايداري را دارند. با توجه به توان قوي اکسیداسیون يا احیا (یا هر دو) این اکسیدهای تهییج شده با نور برای شکافت آب بکار می‌رond. تعداد زیادی اکسیدهای فلزی مانند TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub> و موادی از اين قبيل، با مورفولوژی‌های مختلفی برای شکافت آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶]. گاف انرژي برخی از فوتوكاتاليلستهای نيمهرسانی اکسیدی برای شکافت آب گستردگر از ۳ الکترون ولت است از اينرو جذب نور خورشيد فقط به محدوده ماوراء بنفش (UV) آن محدود می‌شود و به بهبود بازده تبدیل کل انرژي خورشیدی نیاز دارند. ساختار نواری انواع نیمهرساناهای و پتانسیلهای کاهش-اکسایش برای شکافت آب در شکل ۱ نشان داده شده است [۷].



شکل ۱- ساختار نواری نیمه‌رساناهای و پتانسیل کاهش-اکسایش برای شکافت آب [۷].

بهبود بازده شکافت آب به مورفلوژی، ساختار و خواص الکترونی فتووالکترود وابسته است. مواد کریستالی بسیار منظم در مقایسه با مواد آمورف عملکرد بسیار بهتری نشان می‌دهند. نانومواد را می‌توان از نظر ابعاد به نانوساختارهای صفر، یک، دو و سه بعدی طبقه‌بندی کرد (شکل ۲) [۸].



شکل ۲- طبقه‌بندی انواع نانوساختار مبتنی بر ابعاد نانومقیاس [۸]

نانوساختارهای یک بعدی شامل نانومیله (نانومیله TiO<sub>2</sub>, ZnO و ...)، نانوسیم (نانوسیم TiO<sub>2</sub>, ZnO و ...) و نانولوله (نانولوله TiO<sub>2</sub>, ZnO و ...) فتووالکترودهای مناسبی برای فرآیند شکافت آب هستند. ساختار یک بعدی میزان نفوذ حامل‌های بار را در یک جهت افزایش و میزان بازترکیب جفت الکترون-حفره را کاهش می‌دهند [۹]. نانوساختارهای صفر بعدی (نقاط کوانتومی<sup>۱</sup>) مانند نقاط کربنی، نقاط کوانتومی CdS و نقاط کوانتومی گرافن و ... جذب موثر نور مرئی و فعالیت فتوکاتالیستی بسیار خوبی را نشان می‌دهند. از این‌رو زمانی که نیمه‌رسانا با نقاط کوانتومی دارای گاف انرژی مناسب آراییده شود، میزان بازترکیب الکترون-حفره کاسته می‌شود [۱۰، ۱۱]. مهمترین مزیت نانوموادهای اکسیدی تنظیم گاف انرژی آنهاست. محدود کردن گاف انرژی به جذب محدوده وسیعی از نور خورشید کمک می‌کند. گاف انرژی مناسب برای شکافت موثر آب برابر با  $1/6$  تا  $2/2$  الکترون ولت است. محدود کردن گاف انرژی با ورود عوامل پذیرنده<sup>۲</sup> و دهنده<sup>۳</sup> درون نیمه‌رسانا امکان پذیر است [۱۲].

## ۲- نقش نیمه‌رساناهای اکسیدی در شکافت آب

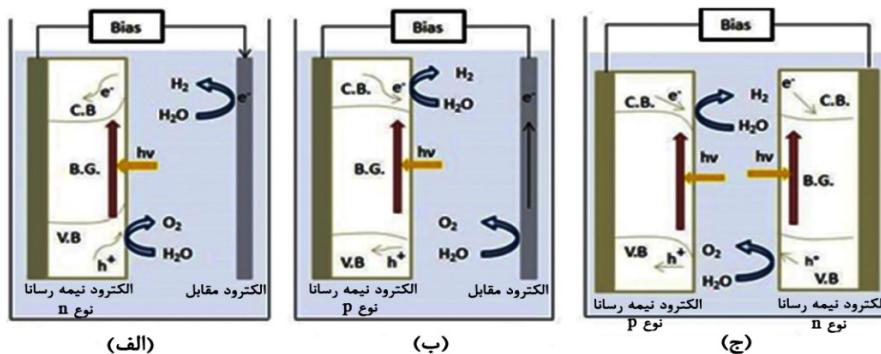
با تابش فوتون‌هایی با انرژی برابر یا بزرگتر از گاف انرژی نیمه‌رسانا، جفت الکترون-حفره ایجاد می‌شود. در مورد الکترود نیمه‌رسانای نوع ۶ حفره‌ها در سطح نیمه‌رسانا با مولکول‌های آب واکنش می‌دهند که منجر به تشکیل مولکول اکسیژن می‌شود،

<sup>1</sup> quantum dots (QDs)

<sup>2</sup> acceptor

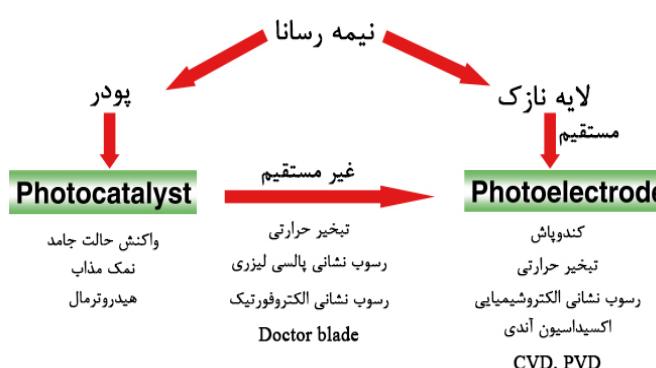
<sup>3</sup> donor

در حالی که الکترون‌ها از زیرلایه به الکترود مقابله<sup>۱</sup> منتقل می‌شوند، در الکترود مقابله نیز یون هیدروژن ( $H^+$ ) به مولکول هیدروژن ( $H_2$ ) احیا می‌شود. در مقابل، الکترود نیمه‌رسانا از نوع p مولکول‌های  $H_2$  و  $O_2$  را بترتیب در سطح الکترود نیمه‌رسانا و الکترود مقابله تولید می‌کند. طرحواره شکافت فتوالکتروکاتالیستی آب با استفاده از نیمه‌رساناهای نوع n و نوع p در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۳]. فتوالکترود بکار رفته در شکافت آب باید الزامات زیر را برآورده سازد: ۱- جذب موثر نور مرئی به عبارتی گاف انرژی در محدوده  $1/6$  تا  $2/2$  الکترون ولت باشد، ۲- جداسازی موثر و انتقال سریع جفت الکترون- خفره حاصل از گاف و منظور جلوگیری از بازترکیب، ۳- موقعیت مطلوب لبه نوار هدایت و ظرفیت نسبت به پتانسیل کاوش- اکسایش آب، ۴- پایداری شیمیایی بالا در الکتروولیت و ۵- هزینه پایین. به منظور بهبود طول عمر سیستم PEC، ماده نیمه‌رسانا باید از پایداری الکتروشیمیایی کافی برخوردار باشد به گونه‌ای که حامل‌های بار در سطح آن فقط به واکنش‌های شکافت آب و بدون هرگونه واکنش جانبی (یعنی خوردگی الکترود) منجر شوند [۱۴].



شکل ۳- طرحواره شکافت PEC آب با نیمه‌رساناهای نوع n و نوع p [۱۴]

ساختارهای ناهمگن متتشکل از دو یا چند نیمه‌رسانا و آلایش و حساس‌سازی نیمه‌رسانا با عنصرها یا ترکیباتی که گاف انرژی محدودتری دارند، منجر به گسترش طیف جذبی به محدوده مرئی و جداسازی موثر حامل‌های بار در شکافت آب می‌شوند. اینرو ساختارهای موثرتری به شمار می‌روند و نقش پر رنگ این نوع مواد به خوبی در مقالات اخیر مشهود است [۱۵]. روش‌های آماده‌سازی فتوکاتالیست و فتوالکترود در شکل ۴ نشان داده شده است. برای آماده‌سازی الکترود، پیش ماده‌های نیمه‌رسانا بطور مستقیم بر روی زیرلایه رسانا ترسیب شده و پس از آن تحت عملیات بعدی قرار می‌گیرند (روش مستقیم). روش دیگر سنتز پودر نیمه‌رسانا و سپس ترسیب بر روی زیرلایه است (روش غیرمستقیم) [۷].



شکل ۴- روش‌های آماده‌سازی فتوکاتالیست و فتوالکترود [۷]

## ۱-۲- دی اکسید تیتانیم ( $TiO_2$ )

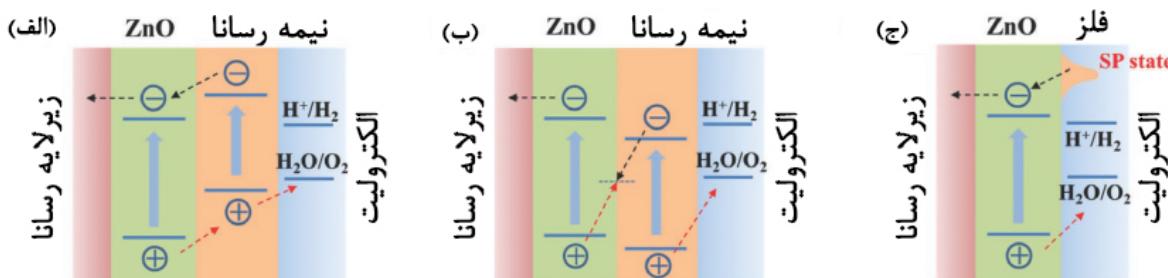
$TiO_2$  پرکاربردترین ماده برای مطالعات شکافت آب و تولید هیدروژن است. با اینکه  $TiO_2$  بالک کم هزینه و پایدار است اما به

<sup>1</sup> counter

دلیل گاف انرژی  $3/18 - 3/03$  الکترون ولت، راندمان ضعیف در جذب نور خورشید دارد. در بین انواع نانومواد  $\text{TiO}_2$ ، نانولوله ساختار مناسبی است. اندازه و شکل  $\text{TiO}_2$  تاثیر قابل توجهی بر بازده تبدیل دارد. نانولوله‌های تیتانیای آئیل شده (بلوری) در مقایسه با تیتانیای آمورف جریان نوری بیشتری نشان می‌دهد. نانولوله‌های آمورف تیتانیا را میتوان در دمای  $300$  درجه سانتیگراد بلوری کرد. نانولوله‌های منظم با مساحت سطح زیاد، چگالی جریان و در نتیجه میزان هیدروژن بیشتری ایجاد می‌کند [۱۶]. در پژوهشی مولوی و همکاران آرایه‌های نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  را با نیتروژن و کربن آلایید و سپس با نانوذرات  $\text{ZnS}/\text{CdS}/\text{NiS}$  از طریق روش سیلار<sup>۱</sup> اصلاح کردند. از این طریق افزایش قابل توجهی در فعالیت فتوالکتروشیمیایی آرایه‌های  $\text{TiO}_2$  حاصل شد بطوریکه جریان نوری  $18/79 \text{ mA/cm}^2$  و بازده تبدیل فوتون به جریان  $82\%$  حاصل شد [۱۷].

## ۲-۲- اکسید روی (ZnO)

نانومواد  $\text{ZnO}$  بطور گسترده برای کاربرد شکافت فتوکاتالیستی و فتوالکتروشیمیایی آب بکار می‌روند.  $\text{ZnO}$  از نوع نیمه‌رسانای  $n$  بوده و دارای گاف انرژی  $3/3$  الکترون ولت است و خواص نوری-الکترونی مشابه با  $\text{TiO}_2$  است. سطح و ساختار اکسید روی بر انتقال الکترون در فصل مشترک فتوالکترود/الکتروولیت تاثیر دارد [۱۸]. در پژوهشی، کانگ و همکاران تاثیر فصل مشترک (جامد/جامد و جامد/الکتروولیت) را بر جذب موثر نور و وضعیت حامل‌های بار در شکافت آب بررسی کردند. روش‌های مهندسی فصل مشترک در فتوآند  $\text{ZnO}$  با ساختار ناهمگن در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۹].



شکل ۵- مهندسی فصل مشترک در فتوآند با ساختار ناهمگن مبتنی بر  $\text{ZnO}$  و جزء ثانویه [۱۹]

## ۳-۲- هماتیت ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

hematit یکی دیگر از نیمه‌رساناهای نوع  $n$  در فرآیند شکافت آب هست. در مقایسه با سایر مواد، هماتیت دارای گاف انرژی محدودتری (قریبا  $2/1$  الکترون ولت) است که باعث جذب  $40$  درصد نور خورشید می‌شود. در مقایسه با سایر فتوآندها، هماتیت علاوه بر سازگاری، فراوانی و کم هزینه بودن در اکثر محیط‌های آب دارای پایداری شیمیایی عالی است [۲۰]. میزان بالای بازترکیب الکترون-حرفره و نفوذ محدود بار و موقعیت تراز ظرفیت هماتیت از معایب آن است. روش سنتز و مورفولوژی هماتیت نقش مهمی در کنترل بازده فتوالکتروکاتالیست دارند. دما نیز بر هم‌راستایی و همترازی نانومیله‌های هماتیت تاثیر دارد. نانومیله‌های بسیار منظم افزایش در پاسخ فتوالکتروشیمیایی را نشان می‌دهند که عمدتاً میتوان به کاهش مقاومت انتقال بار درون الکترود و در امتداد فصل مشترک الکترود و الکتروولیت نسبت داد [۲۱]. Sharma<sup>۲</sup> و همکاران روش‌های مختلف اصلاح و بهبود هماتیت بخصوص اصلاح سطح را بمنظور دستیابی به جریان نوری و بازده بیشینه معرفی کردند. روش‌های اصلاح هماتیت شامل کنترل مورفولوژی، آلایش و شکلگیری اتصالات و ساختارهای ناهمگن برای بهبود انتقال بار در بالک و در فصل مشترک الکتروولیت/نیمه‌رسانا است [۲۲].

## ۴-۲- تری اکسید تنگستن ( $\text{WO}_3$ )

نانومواد تری اکسید تنگستن از نوع نیمه‌رسانای نوع  $n$  بوده و دارای گاف انرژی  $2/5 - 2/7$  الکترون ولت است. مزایای  $\text{WO}_3$

<sup>1</sup> successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)

<sup>2</sup> incident photon to current efficiency (IPCE)

<sup>3</sup> Sharma

بلورینگی بالا، تخلخل، توانایی جذب ۱۲٪ از تشعشع خورشید و پایداری شیمیایی خوب است. بازده شکافت فتوالکتروشیمیایی آب با  $\text{WO}_3$  را میتوان با استفاده از دوپانتها و کامپوزیت‌ها و ساختارهای ناهمگن بهبود داد. با ایجاد چنین ساختارهایی، عملکرد فتوالکتروشیمیایی را افزایش می‌دهند از طرف دیگر میزان بازترکیب جفت الکترون-حرفره را کاهش و خاصیت نفوذ و انتقال حامل‌های بار را بهبود می‌بخشند [۲۳، ۲۴]. طی پژوهشی، <sup>1</sup> لی و همکاران فتوالکترود  $\text{WO}_3/\text{CdS}/\text{NiOOH}/\text{Co-Pt}$  را برای شکافت فتوالکتروشیمیایی آب تهیه کرده و آزمایشات PEC را انجام دادند. جریان نوری برابر  $2/59 \text{ mA/cm}^2$  بدست آمد که برابر الکترود  $\text{WO}_3$  است [۲۵].

### ۳- نتیجه‌گیری

مواد نانوساختار مبتنی بر اکسید فلزی ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  و...) به عنوان فتوالکترود موثر در شکافت فتوکاتالیستی و فتوالکتروشیمیایی آب بکار می‌روند. هر یک از این نیمه‌رساناهای اکسیدی مزایا و معایبی دارند و بمنظور افزایش بازده شکافت فتوالکتروشیمیایی آب بطور گسترده مورد پژوهش قرار می‌گیرند. بازده واکنش شکافت آب تحت تاثیر فرآیند انتقال الکترون، گاف انرژی، ساختار نواری و مورفلوژی نیمه‌رساناهای این ساختارها است. با تنظیم سطوح گاف انرژی، می‌توان خصوصیات الکترونی نانومواد را تغییر داد. ترکیب نانومواد در نیمه‌رساناهای باعث کاهش گاف انرژی شده و امکان جذب نور بیشتری را فراهم می‌آورد. نانوساختارها بطور موثری بارها را انتقال داده و برای فرآیندهای اکسیداسیون و احیا، الکترون‌ها و حفرات را در فصل مشترک آب-نانومواد تزریق می‌کنند. در میان مورفلوژی‌های مختلف فتوالکترودها، نانولوله‌ها با مساحت سطح بالا، انتقال حامل‌های بار را تسهیل و نرخ واکنش کاهش-اکسایش را افزایش می‌دهند. بطور کلی، برای افزایش بازده، فتوالکترودهای نیمه‌رسانا را می‌توان اصلاح کرد مانند آلایش با عناصر فلزی-غیرفلزی، کامپوزیت‌های اکسیدهای مختلف و از همه مهمتر و موثرتر، ایجاد ساختارهای ناهمگن.

### مراجع

- [1] M. G. Walter et al., "Solar water splitting cells," *Chemical reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6446-6473, 2010.
- [2] J. Qi, W. Zhang, and R. Cao, "Solar - to - hydrogen energy conversion based on water splitting," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 5, p. 2018, 1701620
- [3] S. K. Saraswat, D. D. Rodene, and R. B. Gupta, "Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 89, pp. 2018 , 228-248
- [4] R. Li, "Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 38, no. 1, pp. 5-12, 2017.
- [5] A .Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37-38, 1972.
- [6] N. Chouhan, R.-S. Liu, and J. Zhang, *Photochemical Water Splitting: Materials and Applications*. CRC Press, 2017.
- [7] G. Ma, T. Hisatomi, and K. Domen, "Semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical solar water splitting," in *From molecules to materials*: Springer, 2015, pp. 1-56.
- [8] S. Kment et al., "Photoanodes based on  $\text{TiO}_2$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  for solar water splitting—superior role of 1D nanoarchitectures and of combined heterostructures," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 12, pp. 3716-3769, 2017.
- [9] F. Wang, L. Song, H. Zhang, L. Luo, D. Wang, and J. Tang, "One-dimensional metal-oxide nanostructures for solar photocatalytic water-splitting," *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, no. 8, pp. 4716-4724, 2017.
- [10] J. Du et al., "Enhanced charge separation of CuS and CdS quantum-dot-cosensitized porous  $\text{TiO}_2$ -based photoanodes for photoelectrochemical water splitting," *Ceramics International*, vol. 44, no. 3, pp. 3099-3106, 2018.
- [11] J. Xie, J. Chen, and C. M. Li, "Self-assembling reduced graphene quantum dots on hematite photoanode for passivating surface states toward significantly improved water splitting," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 10, pp. 7158-7165, 2017.
- [12] Y.-C. Chen, Y.-S. Huang, H. Huang, P.-J. Su, T.-P. Perng, and L.-J. Chen, "Photocatalytic enhancement of hydrogen production in water splitting under simulated solar light by band gap engineering and localized surface plasmon resonance of  $\text{ZnxCd}_{1-x}\text{S}$  nanowires decorated by Au nanoparticles," *Nano Energy*, vol. 67, p. 104225, 2020.

<sup>1</sup> Li

- [13] J. Joy, J. Mathew, and S. C. George, "Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting—review," *international journal of hydrogen energy*, vol. 43, no. 10, pp. 4804-4817, 2018.
- [14] S. Choudhary et al., "Nanostructured bilayered thin films in photoelectrochemical water splitting—A review," *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, no. 24, pp. 18713-18730, 2012.
- [15] C. V. Reddy, K. R. Reddy, N. P. Shetti, J. Shim, T. M. Aminabhavi, and D. D. Dionysiou, "Hetero-nanostructured metal oxide-based hybrid photocatalysts for enhanced photoelectrochemical water splitting—A review," *International journal of hydrogen energy*, vol. 45, no. 36, pp. 18331-18347, 2020.
- [16] M. Ge et al., "One - dimensional TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalysts for solar water splitting," *Advanced Science*, vol. 4, no. 1, p. 1600152, 2017.
- [17] M. Mollavali, C. Falamaki, and S. Rohani, "Efficient light harvesting by NiS/CdS/ZnS NPs incorporated in C, N-co-doped-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as visible-light sensitive multilayer photoanode for solar applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 19 ,pp. 9259-9278, 2018.
- [18] C. F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, *Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [19] Z. Kang et al., "Interface engineering for modulation of charge carrier behavior in ZnO photoelectrochemical water splitting," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 15, p. 1808032, 2019.
- [20] Y. W. Phuan, W.-J. Ong, M. N. Chong, and J. D. Ocon, "Prospects of electrochemically synthesized hematite photoanodes for photoelectrochemical water splitting: a review," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 33, pp. 54-82, 2017.
- [21] L. Li, C. Liu, Y. Qiu, N. Mitsuzak, and Z. Chen, "The influence of the hydrothermal temperature and time on morphology and photoelectrochemical response of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanode," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 696, pp. 980-987, 2017.
- [22] P. Sharma, J. W. Jang, and J. S. Lee, "Key Strategies to Advance the Photoelectrochemical Water Splitting Performance of  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photoanode," *ChemCatChem*, vol. 11, no. 1, pp. 157-179, 2019.
- [23] Q. Wu et al., "Enhanced interface charge transfer via nn WO<sub>3</sub>/Ti-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction formation for water splitting," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 803, pp. 1105-11, 11 2019.
- [24] M. B. Tahir, M. Sagir, and N. Abas, "Enhanced photocatalytic performance of CdO-WO<sub>3</sub> composite for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 45, pp. 24690-24697, 2019.
- [25] Y. Li, Z. Liu, J. Zhang, Z. Guo, Y. Xin, and L. Zhao, "1D/0D WO<sub>3</sub>/CdS heterojunction photoanodes modified with dual co-catalysts for efficient photoelectrochemical water splitting," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 790, pp. 493-501, 2019.