

سنتر و بررسی تاثیر نوع پیش ماده بر خصوصیات ساختاری هماتیت با استفاده از لایه نشانی شیمیایی بخار برای کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی

احمد تیرگر بهنمیری^۱، هاجر رجایی لیتکوهی^{۲*}، علی بهاری^۱

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران.

۲. گروه نانویست فناوری، دانشکده زیست فناوری، دانشگاه تخصصی فناوریهای نوین آمل، آمل، ایران

فناوری فوتوکاتالیستی شکافتگی آب یکی از روش‌های نوینی است که از پتانسیل بالایی برای تولید هیدروژن برخوردار است. در این کار پژوهشی روش لایه نشانی شیمیایی بخار برای سنتز هماتیت بر بستر FTO، به عنوان فوتوآند سلول فوتوالکتروشیمیایی به کار گرفته شد. برای تعیین نوع ساختار و بررسی مورفولوژی ساختارهای سنتز شده از طیف پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد که به خوبی سنتز اکسید آهن گونه هماتیت را بر بستر FTO تایید کردند. در مرحله سنتز هماتیت مشخص شد که مراحل پیش شستشو، حضور ماده TEOS و مقدار آن، در یکنواختی و ضخامت لایه‌نشانی و نوع پیش ماده‌ی آهنی مورد استفاده در نوع ساختار و مورفولوژی هماتیت سنتز شده بر FTO، تاثیر بسزایی دارند. با استفاده از فروسن ساختارهای هیرمی شکل هماتیت با ضخامت بهینه با مقدار ۲ میلی لیتر TEOS بدست آمد و برای پنتاکربونیل آهن ساختارهای گل کلمی شکل در نسبت بهینه پنتاکربونیل آهن (۱ میلی لیتر) به TEOS (نیم میلی لیتر) حاصل شد. نتایج بررسی کارآرایی فوتوآندی هماتیت سنتز شده بر بستر FTO مشخص که مقدار ضخامت هماتیت سنتز شده و نوع مورفولوژی ساختار هماتیت نقش ویژه‌ای در میزان جریان فوتونی دارند و ماکزیمم چگالی جریان فوتونی برای ساختار گل کلمی شکل هماتیت سنتز شده $1/42 \text{ mA/cm}^2$ بدست آمد.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۱/۳۱

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۴/۱۲

سنتر، خصوصیات ساختاری، هماتیت، لایه‌نشانی شیمیایی بخار، فوتوالکتروشیمیایی

واژگان کلیدی

Synthesis and investigation of effect of precursor on hematite morphology using chemical vapor deposition for photoelectrochemical applications

Ahmad Tirgar Bahnamiri¹, Hajar Rajaei Litkahi^{2*}, Ali Bahari¹

1- Department of Physics, Faculty of Basic science, Mazandaran University, Babolsar, Iran

2- Department of NanoBiotechnology, Faculty of Biotechnology, Amol University of Special Modern technology
Amol, Iran

Abstract

Photocatalytic water splitting technology is one of the new methods that has a high potential for hydrogen production. In this research, chemical vapor deposition method was used for the synthesis of hematite on FTO substrate as a photoelectrochemical cell photoanode. To determine the structure of the synthesized iron oxide and study the morphology of the synthesized structures, X-ray diffraction spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray energy diffraction spectroscopy were used, which well confirmed the synthesis of hematite on FTO substrate. In the hematite synthesis step, it was found that the prewash steps, the presence of TEOS and its amount in the uniformity and thickness of the layer and the type of precursor used in the structure and morphology of the synthesized hematite have a significant effect. Using ferrocene, pyramidal structures of hematite with optimal thickness in the amount of 2 ml TEOS were obtained and for pentacarbonyl iron, cauliflower structures were obtained in the optimal ratio of pentacarbonyl iron (1 ml) / TEOS (0.5 ml) 2: 1. The results of photoanode efficiency of synthesized hematite on FTO substrate showed that the thickness and morphology of hematite have a special role in the photon flux and the maximum photon flux was obtained 1.42 mA/cm² for the synthesized hematite cauliflower structure.

Keywords

Synthesis; Morphology; Hematite; Chemical Vapor Deposition; Photoelectrochemical.

۱- مقدمه

در دهه‌های گذشته تحولات عظیم در زمینه‌های مختلف اقتصادی، زندگی اجتماعی و ظهور و حضور فناوری‌های نوین سبب شده است که زندگی بشر با چالش‌ها و مسایل جدیدی در حوزه انرژی و محیط زیست مواجه شود. درک واقعیت‌های حاکم بر حوزه انرژی و شناسایی نقاط ضعف و قوت این حوزه، به مسایلی کلیدی برای بشر تبدیل شده‌اند که آینده و بقا را تحت تاثیر خود قرار می‌دهند. نرخ سالانه مصرف انرژی در جهان در حال حاضر در حدود ۱۷ تراوات است که انتظار می‌رود در سال ۲۰۵۰ به ۵۰ تراوات برسد [۱]. با توجه به وابستگی شدید تولید انرژی به سوخت‌های فسیلی، محدود بودن منابع این سوخت‌ها به همراه بازده پایین و آلاینده‌های بالای آن‌ها سبب شده است که توسعه و بهینه‌سازی شیوه‌های جایگزین و نوین انرژی لازم و ضروری به نظر می‌رسد. یکی از راه‌کارهای لازم جهت رشد و شکوفایی حوزه انرژی استفاده از منابع انرژی‌های تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست است. هیدروژن یکی از منابع انرژی‌های پاک و جایگزین ایده‌آلی برای سوخت‌های فسیلی محسوب می‌شود. از ویژگی‌های هیدروژن می‌توان به مصرف منحصر به فرد آن، انتشار بسیار ناچیز آلاینده‌ها، کاهش اثرات گلخانه‌ای و برگشت‌پذیر بودن چرخه تولید آن اشاره کرد که به دلیل استقلال از منابع اولیه انرژی، سیستمی دائمی، پایدار، فناپذیر و تجدیدپذیر محسوب می‌شود. اگرچه در حال حاضر تولید هیدروژن از منابع سوخت‌های فسیلی صورت می‌گیرد اما تولید آن از منابع انرژی‌های تجدیدپذیر مانند آب، باد، مواد بیولوژیکی و زیست توده امکان‌پذیر است. با توجه به افزایش روزافزون استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت، روش‌های زیادی برای تولید هیدروژن ابداع شده است. فناوری فوتوکاتالیستی شکافتگی آب یکی از روش‌های نوینی است که از پتانسیل بالایی برای تولید هیدروژن برخوردار است [۲].

در این روش تجزیه فوتوکاتالیستی آب با استفاده از نیمه هادی‌ها صورت می‌گیرد. دستگاه تجزیه فوتوکاتالیستی آب شامل دو فوتوکاتود (یک فوتوکاتد) و یک سلول الکترولیتی، یک الکترولیت و یک مدار خارجی است که انتخاب مناسب فوتوکاتودها برای تعیین کارایی این سیستم کلیدی است. در سال‌های اخیر، مواد متعددی به عنوان فوتوکاتد به کار گرفته شده‌اند. فوتوکاتد شامل یک الکترود مانند اکسید قلع دوپ شده با فلئور^۱ (FTO)، اکسید قلع دوپ شده با فلئور^۲ (ITO) یا یک فلز است که توسط یک لایه فوتوکاتالیست که معمولاً یک لایه

نیمه‌هادی است، پوشش‌دار می‌شود. نیمه هادی مورد استفاده به عنوان لایه فوتوکاتالیست باید ویژگی‌های مختلفی داشته باشد که از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به پایداری شیمیایی بالا، جذب بالای نور در ناحیه مرئی، موقعیت مناسب لبه باندهای هدایت و ظرفیت، تحرک بالای حامل‌های بار و ارزان بودن آن اشاره کرد [۳].

از زمانی که برای اولین بار برای تولید هیدروژن در فرآیند تجزیه فوتوکاتالیستی آب، از خصوصیات کاتالیستی اکسید تیتانیوم (TiO_2) توسط فوجیشیما و هوندا استفاده شد [۴]، تا کنون تحقیقات زیادی صورت گرفته است تا موادی با کارایی بالا، قابلیت عملیاتی‌سازی و هزینه پایین برای تجزیه فوتوکاتالیستی آب تعیین شوند. به عنوان نمونه تری اکسید تنگستن (WO_3) قابلیت جذب بخشی از نور مرئی را با پهنای باند ۲/۶ ولت را دارد، اما دارای بازده PEC نسبتاً پایین و پایداری ضعیف در محلول‌های قلیایی است. یکی دیگر از مواد مورد استفاده رایج برای فوتوکاتالیست بیسموت وانادات ($BiVO_4$) است [۶]. اگر چه نیمه‌هادی‌های گروه III-V مثل گالیم آرسنید (GaAs) با پهنای باند انرژی مناسب در واکنش‌های اکسایش و کاهش آب، دارای راندمان بالایی برای تبدیل انرژی خورشیدی به هیدروژن هستند اما با چالش‌هایی مانند قیمت بالا و پایداری نامناسب برخوردارند [۷]. البته برای تولید انرژی در سطح کلان برای اهداف فوتوکاتالیستی، ماده مورد نظر افزون بر پایداری و جذب نور بالا، باید به اندازه کافی ارزان، در دسترس و فراوان نیز باشد. اکسید آهن با داشتن شرایط لازم برای فوتوکاتد از پتانسیل بالایی جهت استفاده در سلول‌های فوتوکاتالیستی برخوردار است. آهن از عناصر فراوان موجود در زمین است که یون‌های آهن به صورت‌های متفاوتی مانند Fe^{+2} و Fe^{+3} وجود دارند و به راحتی نیز اکسید می‌شوند. اکسید آهن دارای گونه‌های زیادی در طبیعت است که با روش‌های گوناگونی نیز در آزمایشگاه قابل سنتز می‌باشد. هماتیت یکی از گونه‌های اکسید آهن است که با پایداری شیمیایی بالا همراه با پهنای باند ۲/۱۵ eV و بازده تقریبی ۱۶/۸٪ تبدیل انرژی خورشیدی به هیدروژن ماده مناسبی برای تجزیه فوتوکاتالیستی آب می‌باشد [۸ و ۹]. تحقیقات نشان داده است که کارایی هماتیت به عنوان فوتوکاتد وابستگی شدیدی به خصوصیات الکترونیکی و اپتیکی آن دارد که آن هم در رابطه مستقیم با موفورلوی و نحوه سنتز آن است [۱۰ و ۱۱]. روش‌های متفاوتی برای سنتز هماتیت مورد استفاده واقع می‌شود که از آن جمله می‌توان به سل‌ژل، اسپری پیرولیز، هیدروترمال، لایه‌نشانی فیزیکی بخار، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی و لایه‌نشانی شیمیایی بخار (CVD) اشاره کرد [۱۲-۱۵]. در روش

1 Fluorine Doped Tin Oxide

2 Indium Doped Tin Oxide

شستشو با آب دی‌یونیزه خشک شدند.

۲-۳- لایه نشانی شیمیایی بخار هماتیت

بسترهای FTO را بعد از دو مرحله شستشو، بر روی قایق کوارتز قرار داده و در منطقه یا زون اول قرار گرفت. مقادیر مورد نظر از TEOS را مطابق با جدول (۱) در زون دوم و ۵۰ میلی‌گرم از فروسن یا مقادیر مورد نظر از پنتاکربونیل آهن را بر روی قایقی از کوارتز ریخته و در زون سوم قرار گرفت. فاصله‌ی بین زون اول تا سوم ۴۸ سانتی متر است. در ابتدا برای پاک‌سازی محیط داخلی لوله کوارتز، گاز آرگون را با شارش ۲۰۰ sccm به مدت ۱۰ دقیقه وارد دستگاه شد. از آنجایی که دمای تصعید فروسن بین ۱۳۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد است، دمای ناحیه اول را طوری تنظیم شد که بعد از ۴۰ دقیقه به دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد برسد. دمای ناحیه سوم برای سنتز هماتیت روی 600°C تنظیم شد. بعد از اینکه ناحیه اول به دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد رسید اجازه عبور گاز اکسیژن با شارش ۵۰ sccm داده شد. بعد از گذشت مدت زمان مورد نظر دستگاه خاموش شده و شارش گاز اکسیژن تا دمای 200°C با همان جریان قبلی و شارش گاز آرگون تا رسیدن به دمای محیط ادامه یافت.

جدول ۱: مقادیر مورد استفاده از TEOS همراه با فروسن در سنتز هماتیت.

۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	فروسن (mg)
۳	۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵		TEOS (ml)

۲-۴- مشخصه یابی

برای تعیین مورفولوژی و ریخت شناسی لایه هماتیت رشد کرده بر بستر FTO از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (مدل: FESEM, MIRA3-TESCAN) با ولتاژ ۵ کیلو ولت و مجهز به طیف‌سنجی پراکنده انرژی پرتو ایکس (شرکت SAMx، فرانسه، EDS) استفاده شد. برای مطالعه اپتیکی و تعیین مقدار جذب نور از طیف نگاری مرئی- ماورابنفش (UV-Visible، Thermo, Biomate 5 آمریکایی) استفاده شد. به منظور مشخصه یابی و تعیین فاز لایه‌ی هماتیت سنتز شده بر بستر FTO، از آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD, PHILIPS, PW1730) هلندی با $\text{step size}=0.05 \text{ deg}$ ، $\text{Time Per Step}=1 \text{ s}$ ، طول موج لامپ اشعه ایکس مس $= 540.56/1$ آنگسترم و ولتاژ $kV=40$ و جریان (30 mA) استفاده شد. اندازه‌گیریه‌های فوتوالکتروشیمیایی هر نمونه با استفاده از پتانسیواستات Eco Chemie Autolab که با سلول فوتوالکتروشیمیایی ترکیب شده صورت گرفت. الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع و سیم پلاتین به عنوان الکترود شمارشگر استفاده شدند و نمونه‌های فوتوآند هماتیت با عنوان

رشد CVD، امکان تولید لایه‌های بسیار متنوعی از فلزات و نیمه رساناها بصورت بلوری و یا شیشه‌ای، با خلوص بالا فراهم است. بعلاوه توانایی در کنترل عنصرسنجی، ضخامت لایه‌ها و نوع مورفولوژی لایه‌های نازک در روش CVD، این روش را در بین انواع روش‌های لایه‌نشانی روشی منحصر به فرد کرده است [۱۶]. براین اساس در این کار تحقیقاتی روش سنتز هماتیت با استفاده از لایه‌نشانی شیمیایی بخار سه مرحله‌ای، برای بهبود ویژگی‌های اپتیکی و الکترونیکی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲-۱- مواد مورد استفاده

در این کار پژوهشی از شیشه رسانای اکسید قلع دوپ شده با فلئوئور (FTO) با ابعاد $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 3.2 \text{ mm}$ به عنوان بستر و از اورگانومتال فروسن (Ferrocene) و پنتا کربونیل آهن (Iron Pentacarbonyl) به عنوان منبع تغذیه آهن برای سنتز هماتیت و از تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) Tetraethyl Orthosilicate برای یکتواخت شدن لایه نشانی استفاده شد. از استون، اتانول، اسید سولفوریک ۹۸٪ و آب هیدروژن دی اکسید ۳۰٪ خریداری شده از شرکت Merc برای آماده سازی زیر لایه ی FTO استفاده شد. برای رشد هماتیت بر روی بستر FTO، از دستگاه رسوب بخار شیمیایی سه مرحله‌ای (۳ zones) افقی استفاده شد که دارای لوله‌ای از جنس کوارتز به قطر ۱۲ میلی‌متر می‌باشد. گاز اکسیژن با درصد خلوص ۹۵٪ و گاز آرگون با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ استفاده شد. FTO و مواد اولیه نیز بر روی زیر لایه‌ای به شکل قایق از جنس کوارتز در داخل کوره قرار گرفت.

۲-۲- آماده سازی زیر لایه‌ی FTO

پیش شستشو: به منظور تمیز کردن زیر لایه FTO از چربی، رسوبات و سایر آلودگی‌ها، زیرلایه را همراه با محلول آب و صابون به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار دادیم. بعد از شستشو با آب دی‌یونیزه، قطعات کوچک زیرلایه را در درون یک بشر از آب دی‌یونیزه قرار داده و به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار دادیم. سپس همین کار را برای زیر لایه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه برای استون و اتانول به طور جداگانه تکرار کردیم. بعد از اتمام مراحل شستشو زیرلایه‌ها را در درون آن قرار دادیم تا کامل خشک شود. اسیدشویی: به منظور تکمیل فرآیند شستشو، اسیدشویی بسترهای FTO در محلول $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ با نسبت ۱:۳ انجام شد. مقادیر مورد نظر از اسیدها را در یک بشر ریخته و FTO ها را در ترکیب اسیدها در دمای 70°C به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده شد و بعد از

انجام نشد.

در ادامه برای بهبود و یکسانی لایه نشانی از TEOS استفاده شد. سنتز اولیه با TEOS نشان داد که استفاده از این ماده باعث بهبود لایه نشانی می‌شود از این جهت برای تعیین مقدار بهینه TEOS غلظت‌های مختلف آن مورد استفاده قرار گرفت که تصاویر حاصل از برخی از نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. استفاده از غلظت ۰/۵ میلی لیتر TEOS باعث تشکیل یک لایه کامل نمی‌شود. استفاده از غلظت ۱ میلی لیتر، لایه نشانی ساختار یکنواختی از هماتیت را نشان می‌دهد. در غلظت ۲ میلی لیتر هم لایه‌ای یکنواخت با ضخامت بیشتر تشکیل شد. استفاده از غلظت ۳ میلی لیتر هم باعث تغییر رنگ و تیره شدن لایه ترسیب شده شد. مقایسه تصاویر به خوبی نشان می‌دهد که استفاده کمتر از حد بهینه باعث تشکیل ضخامت مناسبی از هماتیت نمی‌شود و استفاده بیشتر از حد بهینه باعث تیرگی لایه سنتز شده می‌شود. به این ترتیب مقدار ۲ میلی‌لیتر TEOS به عنوان مقدار بهینه تعیین شد. به همین ترتیب غلظت‌های مختلف TEOS نیز برای پیش ماده آهنی پنتاکربونیل آهن مطابق جدول ۲ مورد استفاده قرار گرفت که نتایج مشاهدات بصری نشان داد که با نسبت ۲ به ۱ پنتاکربونیل آهن (۱ ml) به TEOS (۰/۵ ml)، هماتیت کاملاً یکنواختی بر روی FTO لایه نشانی شد.

۳-۲- بررسی تاثیر نوع پیش ماده بر مورفولوژی و کارآرایی هماتیت

به منظور بررسی ریخت شناسی سطح نمونه های سنتز شده، از

الکتروود کار در محلول الکتروولیت یک مولار هیدروکسید با $\text{pH}=13$ قرار گرفت. نوردهی هماتیت توسط یک لامپ زنون ۳۰۰W از سمت زیر لایه FTO انجام شد. شدت لامپ زنون با استفاده از یک سلول خوشبیدی استاندارد و یک لوکسمتر و با فرض خطی بودن جریان فوتونی و توان تابشی به شدت استاندارد AM ۱/۵ منطبق شد (با استفاده از یک سلول خورشیدی استاندارد می‌توان شدت نور لامپ زنون را به گونه‌ای انتخاب کرد که با طیف نور خورشید AM ۱/۵ مطابقت داشته باشد).

۳- نتایج و بحث

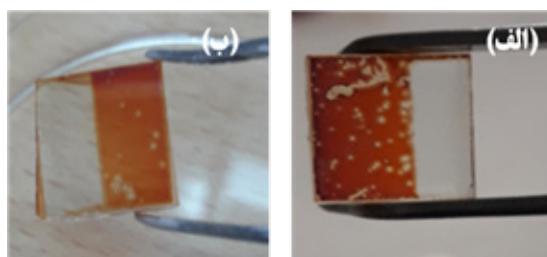
۳-۱- تعیین غلظت بهینه TEOS

شکل ۱ الف و ب، FTO شستشو شده بر روی بستر کوارتز و پودر فروسن به عنوان ماده ی اولیه جهت سنتز هماتیت را نشان می‌دهد. شکل ۱ ج، جهت مقایسه ظاهری هماتیت خریداری شده را در کنار هماتیت سنتز شده بر بستر FTO نشان می‌دهد. مقایسه پودر هماتیت و بستر FTO بعد از سنتز نشان می‌دهد که رنگ لایه ترسیب شده بر بستر FTO کاملاً مشابه رنگ پودر هماتیت خریداری شده است.

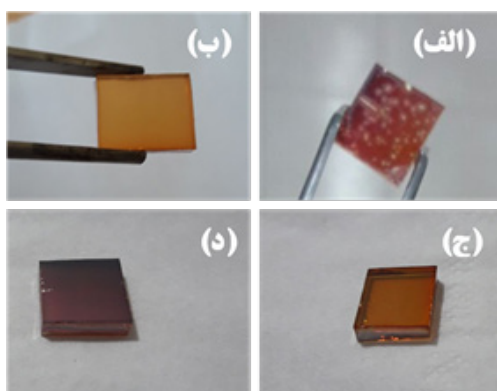
شکل ۲ الف و ب، هماتیت سنتز شده بعد از اولین و دومین مرحله پیش شستشو را نشان می‌دهد. در شکل ۲ الف، تصویر کاملاً واضح است که در نقاطی از زیر لایه سنتز صورت نگرفته است. مقایسه شکل‌های الف و ب، نشان می‌دهد اگرچه استفاده از مرحله اسیدشویی در شستشوی بستر FTO کاملاً در لایه نشانی هماتیت موثر بوده است اما لایه نشانی به لحاظ ظاهری کامل و یکسان



شکل ۱: الف) FTO شستشو داده شده بر روی کوارتز، ب) پودر فروسن ج) هماتیت سنتز شده و مقایسه ظاهری آن با پودر هماتیت تجاری



شکل ۲: هماتیت سنتز شده الف) بعد از پیش شستشو و ب) بعد از اسیدشویی



شکل ۳: هماتیت سنتز شده در غلظت های مختلف TEOS (الف) ۰/۵، (ب) ۰/۱، (ج) ۰/۲ و (د) ۰/۳ میلی لیتر

جدول ۲: مقادیر مورد استفاده از پنتاکربونیل آهن و TEOS و مقایسه نسبت آن ها در سنتز هماتیت

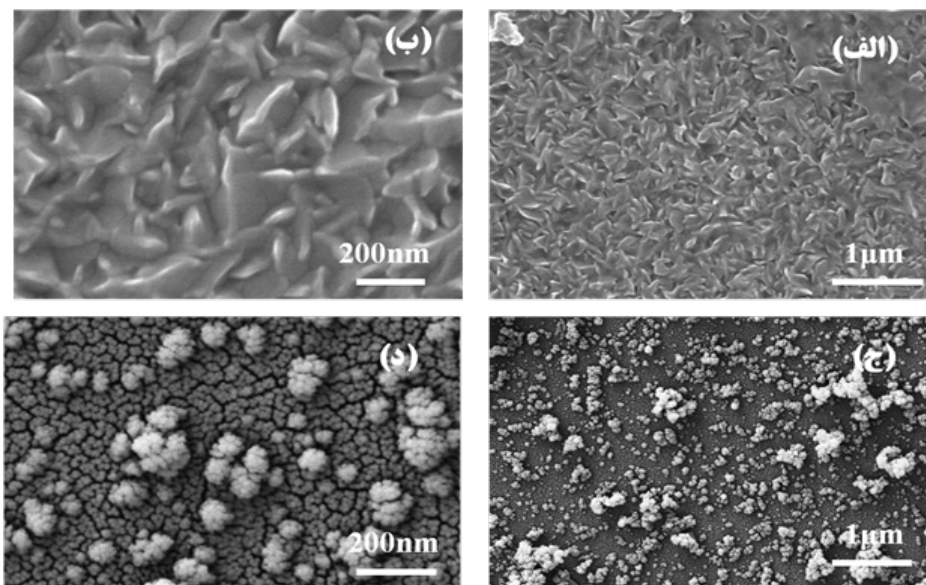
پنتاکربونیل آهن (ml)			
۱	۰/۵	۱	۰/۵
TEOS (ml)			
۰/۵	۱	۱	۰/۵
پنتاکربونیل آهن/TEOS			
۱:۲	۲:۱	۱:۱	۱:۱

مرز دانه های جدا از هم می باشد که استرومال^۱ و همکاران در پژوهشی تایید کردند که این مرز دانه های جدا از هم سبب بهبود عملکرد سلول PEC می شود. اما هماتیت سنتز شده با استفاده از پیش ماده ی پنتاکربونیل آهن دارای ساختاری کاملا متفاوت می باشد. شکل ۴ ج و د، رشد جزیره ای نانوساختارهای هماتیت را نشان می دهد که به صورت گل کلمی یا درختچه ای رشد کرده اند. ابعاد متوسط این ساختارها حدود ۵۰ nm می باشد. بر اساس پژوهش افتخارنیا و همکاران رشد ساختارهای گل

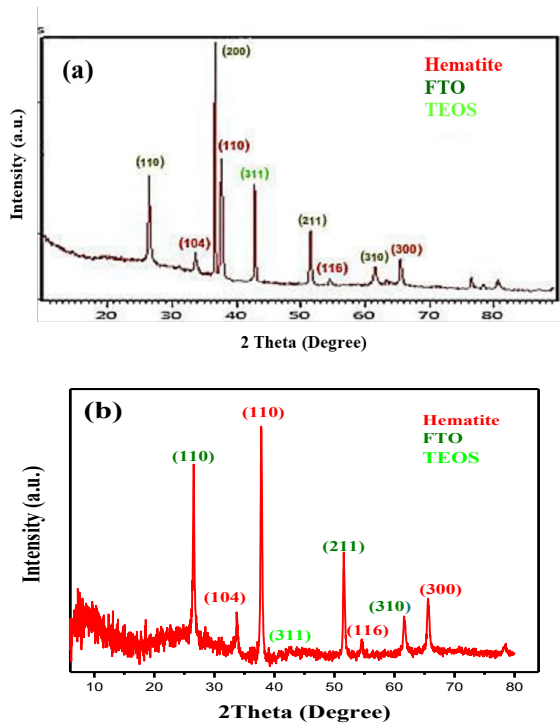
میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر نشان داده شده در شکل ۴ توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تهیه شد. شکل ۴ الف و ب، تصاویر SEM مربوط به پیش ماده فروسن و شکل ۴ ج و د، تصاویر مربوط به پیش ماده ی پنتاکربونیل آهن استفاده شده برای لایه نشانی هماتیت بر روی بستر FTO را نشان می دهد.

براساس تصاویر شکل ۴ الف و ب، نانوساختارهای سنتز شده با استفاده از پیش ماده ی فروسن، داری برآمدگی های قله مانند یا هرمی شکل می باشند. همچنین نانو ساختارهای سنتز شده دارای

1 Strumal



شکل ۴: تصاویر SEM با بزرگنمایی های مختلف از هماتیت سنتز شده بر بستر FTO با استفاده از پیش ماده ی (الف و ب) فروسن و (ج و د) پنتاکربونیل آهن



شکل ۶: طیف پراش اشعه ایکس از هماتیت سنتز شده با پیش ماده‌ی (a) فروسن و (b) پنتاکربونیل آهن.

نگار نوری مرئی-ماوراء بنفش بهره بردیم. یکی از فاکتورهای مهم برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی، مطالعه و بررسی مقدار جذب نور توسط نیمه هادی است. به همین دلیل مقدار جذب نور در محدوده‌ی طول موج‌های مرئی و ماوراء بنفش مورد بررسی قرار گرفت. طول موج نور مرئی ۳۸۰ تا ۷۵۰ nm است. مطابق طیف شکل ۷ مشاهده می‌شود جذب هماتیت لایه نشانی شده تقریباً از ۳۷۰ تا ۶۰۰ nm ادامه دارد. با استفاده از طیف جذبی و رابطه ۲ [۱۸]، می‌توان شکاف انرژی هماتیت لایه نشانی شده را محاسبه نمود:

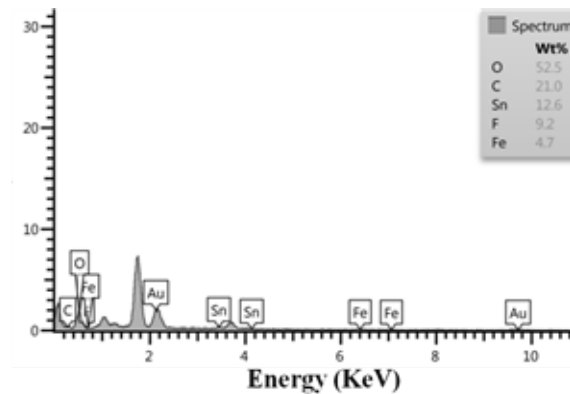
$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

در این رابطه α به عنوان ضریب جذب، $h\nu$ انرژی هر فوتون نور، n ضریب بستگی ماهیت ماده لایه نشانی است. هماتیت چون شکاف باند مستقیم دارد، می‌توان $n=2$ فرض کرد. با استفاده از این رابطه مقدار انرژی بند گپ هماتیت تشکیل شده با استفاده از پیش ماده پنتاکربونیل آهن، ۱/۹۶ تا ۲/۱۴ محاسبه شد. مقدار به دست آمده به مقادیر گزارش شده در مقالات بسیار نزدیک است.

شکل ۷ نشان می‌دهد نهایت جذب نور مرئی در نانوساختارهای هماتیت ۵۸۵ nm است. قله‌های پیک های مشاهده شده در ۵۴۰ و ۴۳۰ nm به ترتیب به دلیل گذار غیر مستقیم از الکترون اوربیتال d یون Fe^{+3} به اوربیتال d یون O^{2-} است و پیک بعدی به دلیل گذار مستقیم اوربیتال p یون O^{2-} به اوربیتال d یون Fe^{+3} است [۱۹].

کلمی تاثیر زیادی بر بهبود عملکرد و کارایی هماتیت در سلول فوتوالکتروشیمیایی دارد [۹].

در طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، با اندازه گیری انرژی پرتوهای X منتشر شده از نمونه، امکان بررسی کمی و کیفی عناصر نمونه میسر میشود. شکل ۵، نتایج آنالیز EDX را در هماتیت سنتز شده با استفاده از پیش ماده‌ی پنتاکربونیل آهن نشان می‌دهد که درصد وزنی اتم های موجود را نشان داده است.



شکل ۵: طیف EDX از هماتیت سنتز شده با پیش ماده‌ی پنتاکربونیل آهن

برای اطمینان از تشکیل فاز بلوری هماتیت که یکی از انواع متداول اکسیدهای آهن است طیف پراش اشعه ایکس از نمونه‌های هماتیت با پیش ماده فروسن و پنتاکربونیل آهن حاصل شد. طیف پراش اشعه ایکس هماتیت لایه نشانی شده بر بستر FTO در شکل ۶ نشان داده شده است. حضور قله‌های مربوط به صفحات بلوری (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۶)، (۳۰۰)، نشان از رشد فاز هماتیت اکسید آهن می‌باشد (PDF#85-0987) [۱۷]. در بین پیک‌های مختلف هماتیت، پیک مربوط به صفحه (۱۱۰) دارای بیشترین شدت است که نشان دهنده رشد غالب فیلم هماتیت در این راستا می‌باشد. قابل ذکر است که رسانایی الکتریکی هماتیت در جهت (۱۱۰)، بیشتر از دیگر جهات است و این نشان می‌دهد که نمونه‌های هماتیت رشد داده شده به میزان خوبی از رسانایی الکتریکی برخوردارند. با استفاده از قاعده ی دبای- شرر طبق رابطه زیر اندازه بلورهای هماتیت تشکیل شده محاسبه می‌شود:

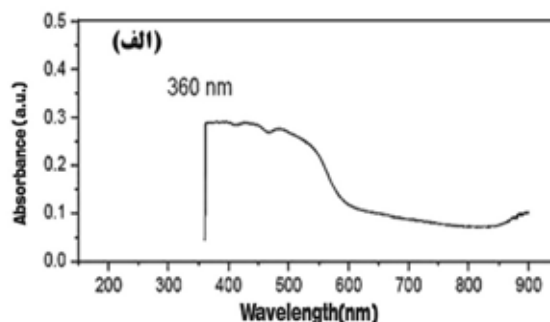
$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

K ثابتی است که برابر ۰/۹ است، λ طول موج پرتو $CuK\alpha$ ، β پهنای قله در نیمه ارتفاع و θ زاویه پراش است [۱۷]. به این ترتیب با استفاده از رابطه دبای-شرر برای قله مربوط به صفحه بلوری (۱۱۰)، اندازه ی بلورها برای پیش ماده فروسن و پنتاکربونیل آهن به ترتیب ۴۵ و ۳۷ nm به دست آمده است که در تطابق خوبی با تصاویر SEM است.

به منظور مطالعه اپتیکی هماتیت سنتز شده بر بستر FTO از طیف

شکل ۸ نمودار I-V هماتیت سنتز شده با فروسن در حضور TEOS ۲ ml و نتایج اندازه‌گیری‌های جریان فوتونی برای هماتیت سنتز شده با مقادیر متفاوت TEOS، تحت شرایط روشنایی نشان می‌دهد. جریان‌های فوتونی حاصل از نمونه‌ها در توافق خوبی با مقادیر گزارش شده از کارهای تحقیقاتی است [۲۰].

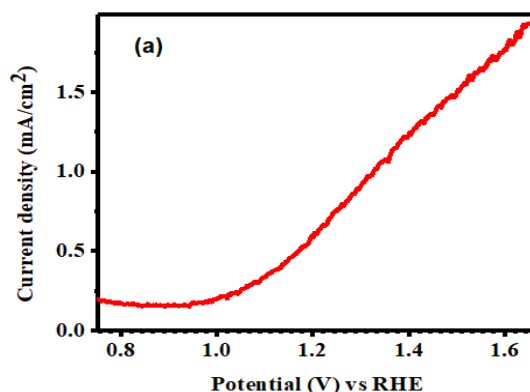
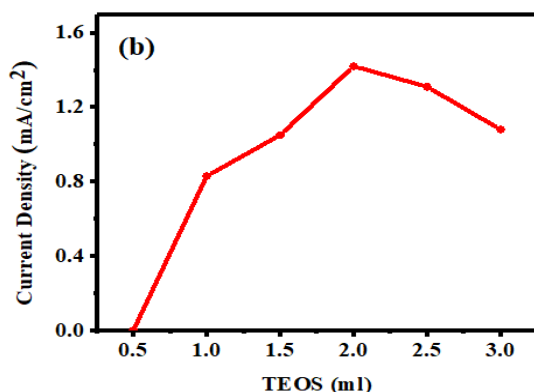
مطابق شکل ۸، در نمونه سنتز شده با ۰/۵ ml TEOS که رشد مناسبی صورت نگرفت، جریان فوتونی دیده نشد اما در نمونه ۱ ml TEOS، که رشد یکنواختی دیده شد جریان فوتونی بدست آمد که با افزایش مقدار TEOS در نمونه ۲ ml، مقدار جریان افزایش و در ادامه در نمونه ۳ ml TEOS، که از لحاظ ظاهری رنگ آن تیره شده، جریان کاهش می‌یابد. به این ترتیب می‌توان گفت با افزایش ضخامت فیلم بر روی زیرلایه و در نتیجه جذب بیشتر نور خورشید توسط فوتوآند جریان فوتونی افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر ضخامت فیلم، اثر مرزهای دانه‌ای و مراکز بازترکیب درون حجم فیلم هماتیت در مقایسه با اثر میزان جذب نور توسط فوتوآند مهم‌تر شده که سبب تلفات بیشتر بازترکیب و کاهش میزان جریان فوتونی فوتوآند می‌شود. همچنین مقایسه نتایج جریان فوتونی مربوط به پیش‌ماده‌ی فروسن و پنتاکربونیل آهن که در جدول ۳ آمده است، نشان از بهبود جریان فوتونی در نمونه پنتاکربونیل آهن دارد که نسبت به پیش‌ماده آهن به میزان ۱۶ درصد افزایش پیدا کرده است. این تغییر در میزان تفاوت جریان فوتونی ناشی از تغییر مورفولوژی ساختارهای سنتز شده است. بنابراین ساختار



شکل ۷: طیف جذبی هماتیت لایه نشانی شده بر بستر FTO

۳-۳- عملکرد هماتیت به عنوان فوتوآند سلول فوتوالکتروشیمیایی

برای تعیین کارآرایی هماتیت سنتز شده به عنوان فوتوآند، از یک سلول فوتوالکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود شمارشگر سیم پلاتین و هماتیت سنتز شده به عنوان الکترود کار در محلول NaOH (1M) با pH=۱۳ استفاده شد. نوردهی هماتیت توسط یک لامپ زنون 300W از سمت زیرلایه FTO انجام شد. شدت لامپ زنون با استفاده از یک سلول خورشیدی استاندارد و یک لوکسمتر و با فرض خطی بودن جریان فوتونی و توان تابشی به شدت استاندارد AM ۱/۵ منطبق شد (با استفاده از یک سلول خورشیدی استاندارد می‌توان شدت نور لامپ زنون را به گونه‌ای انتخاب کرد که با طیف نور خورشید AM ۱/۵ مطابقت داشته باشد).



شکل ۸: (a) جریان فوتونی بر حسب ولتاژ برای فوتوآند هماتیت با پیش‌ماده فروسن با میزان TEOS 2 ml و (b) میزان جریان فوتونی اندازه‌گیری شده برای هماتیت سنتز شده با پیش‌ماده فروسن با مقادیر متفاوت TEOS

جدول ۳: مقادیر چگالی جریان فوتونی مربوط به هماتیت سنتز شده

پنتاکربونیل آهن	فروسن (۵۰ mg)						TEOS (ml)
	۰/۵	۱	۱/۵	۲	۲/۵	۳	
چگالی جریان (mA/cm ²)	۰	۰/۸۳	۱/۰۵	۱/۴۲	۱/۳۲	۱/۰۸	۱/۶۵

۵- مراجع

- [1] B. Eftekharnia, "Enhancement of optical absorption in metal oxide nanostructures using plasmonic arrays for photoelectron chemical splitting of water," Tarbiat Modares University, Iran, 2016.
- [2] Z. Khakpour, H. Pourfarahani, A. Maghsoudipour, T. Ebadzadeh, "Synthesis and deposition of hematite nanoparticles on Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) glass substrates". 5(2018), 15828-15835.
- [3] Dinghua Zhou, Ke Fan, "Recent strategies to enhance the efficiency of hematite photoanodes in photoelectrochemical water splitting". Chinese Journal of Catalysis. 42(2021), 904-919.
- [4] Li, Yan, Qiong Mei, Zejun Liu, Xingsheng Hu, Zhaohui Zhou, Jingwei Huang, Bo Bai, Hui Liu, Fei Ding, and Qizhao Wang. "Fluorine-doped iron oxyhydroxide cocatalyst: promotion on the WO₃ photoanode conducted photoelectrochemical water splitting." Applied Catalysis B: Environmental. 304 (2022), 120995.
- [5] Coelho, Dyovani, Joao Pedro RS Gaudencio, Saulo A. Carminati, Francisco WP Ribeiro, Ana F. Nogueira, and Lucia H. Mascaro. "Bi electrodeposition on WO₃ photoanode to improve the photoactivity of the WO₃/BiVO₄ heterostructure to water splitting." Chemical Engineering Journal. 399(2020), 125836.
- [6] Eftekharinia, Behrooz, Ahmad Moshaii, Ali Dabirian, and Nader Sobhkhiz Vayghan. "Optimization of charge transport in a Co-Pi modified hematite thin film produced by scalable electron beam evaporation for photoelectrochemical water oxidation." Journal of Materials Chemistry A. 5 (2017), 3412-3424.
- [7] Yang, Fan, Adam C. Nielander, Ronald L. Grimm, and Nathan S. Lewis. "Photoelectrochemical behavior of n-type GaAs (100) electrodes coated by a single layer of graphene." The Journal of Physical Chemistry C, vol. 120, no. 13,
- [8] Eftekharinia, Behrooz, Nader Sobhkhiz Vayghan, Ali Esfandiari, and Ali Dabirian. "Effect of film morphology on water oxidation enhancement in NiFeCo modified hematite photoanodes." Surface and Coatings Technology. 421(2016), 6989-6995.
- [9] Ai, Minhua, Xidi Li, Lun Pan, Xiaoting Xu, Jin Yang, Ji-Jun Zou, and Xiangwen Zhang. "Surface states modulation of hematite photoanodes for enhancing photoelectrochemical catalysis." Chemical Engineering Science. (2021), 117397.
- [10] Wang, Yujie, Mingyue Rong, Jiandong Zheng, and Zebao Rui. "Morphology control of the hematite photoanodes for photoelectrochemical water splitting." International Journal of Hydrogen Energy. 45(2020), 31667-31677.
- [11] Shim, Sang Gi, Jaiwan Tan, Hyungsoo Lee, Jaemin Park, Juwon Yun, Young Sun Park, Kyungmin Kim, Jeongyoub Lee, and Jooho Moon. "Facile morphology control strategy to enhance charge separation efficiency of Mo: BiVO₄ photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting." Chemical Engineering Journal. 430(2022), 133061.
- [12] Archana, T., K. Vijayakumar, M. Arivanandhan, and R. Jayavel. "TiO₂ nanostructures with controlled morphology for improved electrical properties of photoanodes and quantum

گل کلمی هماتیت سنتز شده سبب بهبود خواص الکترونیکی و اپتیکی هماتیت سنتز شده به عنوان فوتوآند خواهد شد که در تایید خوبی با مقالات است [۲۱].

۴- نتیجه گیری

روش لایه نشانی بخار شیمیایی برای سنتز هماتیت به عنوان فوتوآند سلول فوتوالکتروشیمیایی به کار گرفته شد. آنالیز XRD به خوبی سنتز اکسید آهن گونه هماتیت را بر بستر FTO تایید کرد. در مرحله سنتز هماتیت مشخص شد که مراحل پیش شستشو، حضور ماده TEOS و مقدار آن در یکنواختی و همچنین ضخامت لایه نشانی و نوع پیش ماده‌ی آهنی مورد استفاده در نوع ساختار و مورفولوژی هماتیت سنتز شده بر FTO تاثیر بسزایی دارند. با استفاده از فروسن ساختارهای هرمی شکل هماتیت با ضخامت بهینه در مقدار ۲ میلی لیتر TEOS بدست آمد و برای پنتاکربونیل آهن ساختارهای گل کلمی شکل در نسبت بهینه پنتاکربونیل آهن (۱ ml) / (۰/۵ ml) TEOS حاصل شد. نتایج بررسی کارآرایی فوتوآندی هماتیت سنتز شده بر بستر FTO مشخص که مقدار ضخامت هماتیت سنتز شده و نوع مورفولوژی ساختار هماتیت نقش ویژه‌ای در میزان جریان فوتونی دارند و ماکزیمم جریان فوتونی برای ساختار گل کلمی شکل هماتیت سنتز شده $1/42 \text{ mA/cm}^2$ بدست آمد.

dot sensitized solar cell characteristics.” *Surfaces and Interfaces*. 17(2019),100350.

[13] Lv, Xiaoxin, Shan Shao, Ying Xiao, and Jiujun Deng. “One-step in-situ formation of TiO₂ nanosheets interconnected hematite photoanode for enhanced water oxidation.” *Applied Surface Science*. 560(2021), 150036.

[14] Zhang, Hemin, Woo Yeong Noh, Feng Li, Jin Hyun Kim, Hu Young Jeong, and Jae Sung Lee. “Three Birds, One-Stone Strategy for Hybrid Microwave Synthesis of Ta and Sn Codoped Fe₂O₃@FeTaO₄ Nanorods for Photo-Electrochemical Water Oxidation.” *Advanced Functional Materials*. 29(2019), 1805737.

[15] Zhou, Tingsheng, Lei Li, Jinhua Li, Jiachen Wang, Jing Bai, Ligang Xia, Qunjie Xu, and Baoxue Zhou. “Electrochemically reduced TiO₂ photoanode coupled with oxygen vacancy-rich carbon quantum dots for synergistically improving photoelectrochemical performance.” *Chemical Engineering Journal*. 425(2021), 131770.

[۱۶] م. ماکنلی، ر. اژنجان، بررسی پارامترهای موثر بر چگالی نانو لوله های کربنی مجله علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش های CVD عمودی سنتز شده به روش نوین، (۱۳۹۲)، ۷، ۴۷۳-۴۶۳.

[17] Demirci, Selim, and Cevat Saroğlu. “Fast and low-cost fabrication of 1D hematite photoanode in pure water vapor and air atmosphere: Investigation the effect of the oxidation atmosphere on the PEC performance of the hematite photoanodes.” *international journal of hydrogen energy*. 42 (2017), 11139-11149.

[18] Bai, Shouli, Ke Tian, Jonathan Chenhui Meng, Yingying Zhao, Jianhua Sun, Kewei Zhang, Yongjun Feng, Ruixian Luo, Dianqing Li, and Aifan Chen. “Reduced graphene oxide decorated SnO₂/BiVO₄ photoanode for photoelectrochemical watersplitting.” *Journal of Alloys and Compounds*. 855(2021), 156780.

[19] K. X. Wang, Z. Yu, V. Liu, M. L. Brongersma, T. F. Jaramillo, and S. Fan, “Nearly total solar absorption in ultrathin nanostructured iron oxide for efficient photoelectrochemical water splitting,” *ACS Photonics*. 1(2014), 235-240.

[20] R. Gardner, F. Sweett, and D. Tanner, “The electrical properties of alpha ferric oxide—II.: Ferric oxide of high purity,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 24(1963), 1183-11187.

[۲۱] غ. حیدری، رسوب دهی الکتروشیمیایی هماتیت و بررسی خواص فتوالکتروشیمیایی آن جهت فرایند تجزیه آب و تولید هیدروژن، فصلنامه علمی- پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، (۱۳۹۷)، ۱۲، ۹۵-۱۰۳.