

ایجاد دو لایه $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ به عنوان فتوکاتد و بررسی خواص فتوالکتروشیمیایی آن

غلامرضا حیدری

استادیار، گروه مهندسی مواد، مهندسی شیمی و ایمنی صنعتی، مجتمع آموزش عالی فنی مهندسی اسفراین، اسفراین، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۵/۱۶

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۹/۱۳

چکیده

تولید هیدروژن بوسیله تجزیه آب تحت نور خورشید با استفاده از نیمه هادی‌ها یک روش امیدوار کننده برای تولید یک انرژی پاک و تجدیدپذیر می‌باشد. Cu_2O یک نیمه هادی مثبت می‌باشد که به واسطه موقعیت نوار هدایت می‌تواند به عنوان فتوکاتد در تجزیه آب استفاده شود. در این تحقیق Cu_2O به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی سنتز شد و الگوی پراش اشعه ایکس بیانگر خلوص لایه Cu_2O می‌باشد. به منظور ایجاد دو لایه $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ و بهبود خاصیت فتوالکتروشیمیایی، لایه Cu_2O در دمای 450°C به مدت ۳۰ دقیقه عملیات حرارتی شد. لایه CuO در اثر اکسیداسیون لایه Cu_2O ایجاد گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر تغییر میکروساختار بعد از عملیات حرارتی و اندازه دانه‌های نانومتری می‌باشد. مقدار جریان تحت نور با استفاده از روش پتانسیل روبشی خطی تحت قطع و وصل نور اندازه‌گیری شد که نتایج حاکی از افزایش جریان تحت نور با عملیات حرارتی در دمای 450°C به مقدار $731 \mu\text{A.cm}^{-2}$ می‌باشد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تحت ولتاژ ثابت و فرکانس‌های 10^5-10^1 و همچنین در فرکانس ثابت و ولتاژ 0.5 V تا -0.3 V به منظور مطالعه رفتار انتقال بار و تعیین پتانسیل نوار مسطح و چگالی حامل بار انجام گرفت. مقدار چگالی حامل بار برای Cu_2O و $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ به ترتیب به مقدار $10^{18} \times 1/3$ و $10^{18} \times 3/0.5$ و مقدار پتانسیل نوار مسطح به ترتیب به مقدار 0.19 V و 0.23 نسبت به مرجع Ag/AgCl بدست آمد.

دو لایه $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ ، فتوکاتد، تجزیه آب تحت نور خورشید، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی

واژگان کلیدی

Synthesis of $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ Two Layer as Photocathode and Investigation of Its Photoelectrochemical Properties

Gh. Heidari

Assistant Professor, Materials Department, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran

Abstract

Production of hydrogen through photoelectrochemical water splitting using a semiconductor is a promising method for production of clean and renewable energy. Cu_2O is a positive semiconductor that its conduction band position is suitable for photoelectrochemical reduction of water. In this study, Cu_2O was synthesized using electrochemical deposition and it was heat treated at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min to obtain two layer $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ and improve its photoelectrochemical property. Oxidation of Cu_2O resulted in two layer $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$. The x-ray pattern of the electrodeposited layer showed a pure Cu_2O layer. Scanning electron microscopy showed a microstructure change after heat treatment and the particle size was in nanometer scale. Photocurrent density was measured using linear sweep voltammetry under chopped illumination and it was concluded that the photocurrent density of the heat treated sample at $450\text{ }^\circ\text{C}$ was increased to $731\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Electrochemical impedance spectroscopy at constant potential and frequency range of $0.1\text{-}10^5\text{ Hz}$ and also at fixed frequency and potential range of -0.3V up to 0.5V was performed to study charge transfer characteristic of the photocathode and to determine the flat band potential and carrier density. Carrier density of Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ was determined to be $1.3\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ and $3.05\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, respectively and the flat band potential of Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ was determined to be 0.19V and 0.23V , respectively.

Keywords

Two layer $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$, Photocathode, Photoelectrochemical water splitting, Electrochemical deposition

۱- مقدمه

امروزه برای تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی، از فناوری‌های آلاینده استفاده می‌شود که از انرژی‌های تجدیدناپذیر استفاده می‌کنند. تجزیه فتوالکتروشیمیایی آب توسط نور خورشید که منجر به شکستن مولکول‌های آب به گازهای هیدروژن و اکسیژن می‌شود، به عنوان یکی از بهترین فناوری‌ها برای تولید هیدروژن پاک و تجدیدپذیر مطرح است. در این روش با استفاده از یک نیمه هادی، انرژی خورشید می‌تواند مستقیماً به انرژی الکتروشیمیایی برای تفکیک آب تبدیل شود [۱، ۲]. نیمه هادی‌های مختلفی شامل اکسید تیتانیم، اکسید آهن، اکسید روی، اکسید مس، اکسید تنگستن و غیره برای تجزیه فتوالکتروشیمیایی آب استفاده شده‌اند.

یکی از نیمه هادی‌هایی که بدین منظور استفاده می‌شود اکسید مس می‌باشد. اکسیژن به دو روش با مس ترکیب شده و دو ماده متفاوت می‌دهد، یکی Cu₂O که معمولاً به صورت پودر قرمز رنگ و دیگری CuO که به رنگ سیاه است. این دو ماده به صورت معدنی معمولاً به حالت کریستالی یافت می‌شوند. در میان اکسیدهای فلزات واسطه، CuO به دلیل خواص جالب و بی‌همتا به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است. این اکسید دارای ساختار مونوکلینیکی است و یک نیمه هادی نوع مثبت می‌باشد و گاف نوار انرژی آن ۱/۹-۱/۲ الکترون ولت است. Cu₂O دارای ساختار مکعبی با ثابت شبکه ۴/۲۷ آنگستروم و گاف نوار انرژی ۲ الکترون ولت می‌باشد و دارای ضریب جذب نوری بالا در ناحیه مرئی و خاصیت الکتریکی خوب می‌باشد [۳، ۴]. به طور کلی این دو اکسید مس، در سلول‌های خورشیدی [۵-۷]، به عنوان فتوکاتالیست برای احیای آب [۸، ۹]، حسگرهای گازی و ترانزیستورهای اثر میدان استفاده می‌شوند [۳، ۱۰]. روش‌های مختلفی از قبیل سل ژل [۱۱]، هیدروترمال [۱۲]، اسپری پیرولیز [۱۳]، رسوبدهی الکتروشیمیایی [۱۴]، سونوشیمی [۱۵]، واکنش یک مرحله‌ای حالت جامد [۱۶]، ریز موج [۱۷]، میکروامولسیون [۱۸] و غیره جهت سنتز اکسیدهای مس استفاده شده‌اند. رسوبدهی الکتروشیمیایی از جمله روش‌های ارزان، آسان و با قابلیت صنعتی شدن بالا می‌باشد که می‌توان از آن جهت تولید پوشش‌های فلزی، غیر فلزی و کامپوزیتی با اهداف مختلف استفاده نمود.

از روش رسوبدهی الکتروشیمیایی به منظور ایجاد لایه نازک Cu₂O و سپس عملیات حرارتی جهت ایجاد Cu₂O-CuO استفاده شده است [۱۹]. در این تحقیق رسوبدهی الکتروشیمیایی Cu₂O بصورت متفاوت انجام شده است. قبل از اعمال پتانسیل ثابت، از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای به منظور فراهم آوردن جوانه‌های اولیه استفاده گردید. سپس به منظور ایجاد CuO، لایه نازک Cu₂O تحت عملیات حرارتی قرار گرفته شد.

۲- روش تحقیق

۱-۲- سنتز دو لایه Cu₂O-CuO

رسوبدهی الکتروشیمیایی اکسید مس (Cu₂O) در یک محلول آبی حاوی اسید لاکتیک (۰/۳ M) و سولفات مس (۰/۱ M) در pH=۱۰

انجام گردید. به منظور تنظیم pH از هیدروکسید سدیم استفاده شد. رسوبدهی الکتروشیمیایی به کمک دستگاه پتانسیواستات SAMA500 در پتانسیل ثابت احیایی ۰/۴- ولت به مدت زمان ۱۰۰۰ ثانیه انجام گرفت. قبل از فرآیند رسوبدهی زیرلایه‌های اکسید قلع دوپ شده با فلورور، در سه مرحله توسط آب و ماده شوینده و استون به صورت آلتراسونیک شستشو داده شدند و سپس به عنوان الکتروُد کاری استفاده شد. از الکتروُد (Ag/AgCl) به عنوان مرجع و یک سیم پلاتینی به عنوان الکتروُد کمکی استفاده گردید. قبل از اعمال پتانسیل ثابت، ولتامتری سیکیلی از ۰ تا ۰/۸- ولت با نرخ ۰/۱ V/s اعمال گردید. پس از اتمام فرآیند رسوبدهی، نمونه‌های اکسید مس رسوبدهی شده توسط آب مقطر شسته و خشک شدند. پوشش‌ها به رنگ نارنجی در آمدند. جهت بدست آوردن اکسید مس دو ظرفیتی (CuO)، نمونه‌های اکسید مس رسوبدهی شده (Cu₂O) به مدت ۳۰ دقیقه در دماهای ۷۵۰ °C، ۶۵۰ °C، ۴۵۰ °C، ۳۵۰ °C و ۲۵۰ °C حرارت داده شدند.

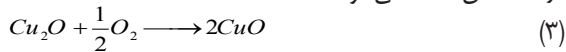
۲-۲- مشخصه یابی و آزمون فتوالکتروشیمیایی

از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) جهت تعیین نوع ترکیب و فاز استفاده گردید. همچنین با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. منحنی جذب نور لایه بدست آمده توسط دستگاه طیف سنج ماوراء بنفش-مرئی APEL PD-303UV بدست آمد. جهت بررسی خواص فتوالکتروشیمیایی اکسیدهای مس، از پتانسیواستات Autolab PGSTAT240 در یک سل سه الکتروودی استاندارد شامل اکسید مس به عنوان الکتروُد کاری، Ag/AgCl به عنوان الکتروُد مرجع و یک ورقه پلاتینی به عنوان الکتروُد کمکی استفاده گردید. تمام اندازه‌گیری‌ها در محلول سولفات سدیم (۱ M) در دمای اتاق و تحت نور مرئی و بدون نور، انجام شد. آزمون‌های فتوالکتروشیمیایی در یک سطح ثابت (۰/۰۶۱۵ cm²) انجام شد.

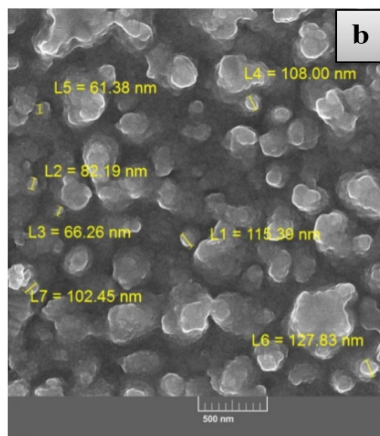
۳- نتایج و بحث

رسوبدهی الکتروشیمیایی به منظور ایجاد لایه نازک Cu₂O در پتانسیل ثابت انجام شد. به منظور فراهم آوردن جوانه‌های اولیه قبل از اعمال پتانسیل ثابت، یک آزمایش ولتامتری چرخه‌ای انجام شد. شکل (a) تصویر لایه نازک Cu₂O ایجاد شده به این روش را نشان می‌دهد. به منظور مقایسه، رسوبدهی الکتروشیمیایی در پتانسیل ثابت بدون استفاده از ولتامتری چرخه‌ای نیز انجام گردید که در شکل (b) نشان داده شده است. همچنانکه از این تصاویر مشخص می‌باشد، لایه نازک ایجاد شده توسط روش ارائه شده در این مقاله شفاف و یکنواخت می‌باشد. آزمایش ولتامتری چرخه‌ای در نمونه مربوط به شکل (a) منجر به ایجاد جوانه‌های اولیه و در نهایت یکنواخت شدن دانه‌ها می‌شود. یکنواخت شدن دانه‌ها منجر به کاهش زبری سطحی و در

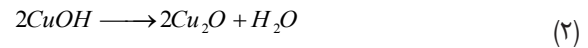
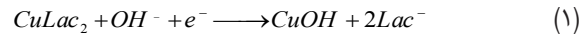
۲(a) مربوط به نمونه رسوب‌دهی شده بصورت الکتروشیمیایی می‌باشد و شکل ۲(b) مربوط به نمونه رسوب‌دهی شده بعد از عملیات حرارتی در دمای 450°C به مدت ۳۰ دقیقه می‌باشد. همانطور که از تصاویر مشخص می‌باشد اندازه دانه‌ها در محدوده نانومتری می‌باشد. نمونه رسوب‌دهی شده (شکل ۲(a)) به لحاظ اندازه دانه یکنواخت‌تر می‌باشد و همچنین دارای چند نقطه سیاه رنگ می‌باشد که بنظر فرورفتگی‌های عمیق یا حفرات می‌باشند. بعد از عملیات حرارتی اکسید مس یک ظرفیتی Cu_2O طبق واکنش (۳) به اکسید مس دو ظرفیتی CuO تبدیل می‌شود. طی واکنش تبدیل Cu_2O به CuO جذب اکسیژن از اتمسفر رخ می‌دهد و اکسید مس CuO جوانه زده و رشد می‌کند که منجر به ایجاد فرورفتگی و برآمدگی‌های بیشتر و همچنین درشت شدن دانه‌ها می‌شود.



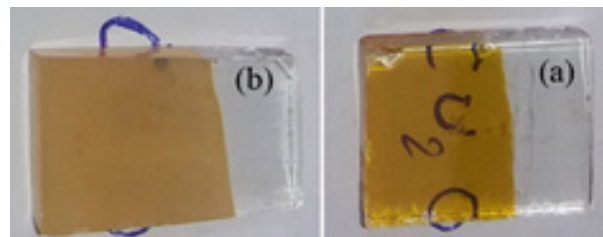
به منظور تعیین فاز نمونه‌های رسوب‌دهی شده و عملیات حرارتی شده آنالیز پراش اشعه ایکس انجام گرفت. شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس را نشان می‌دهد. الگوی پراش (a) مربوط به نمونه رسوب‌دهی شده الکتروشیمیایی می‌اشد که بیانگر وجود زیرلایه FTO و فاز اکسید مس یک ظرفیتی Cu_2O (۱۵۳۱-۰۷۵-۰۱)



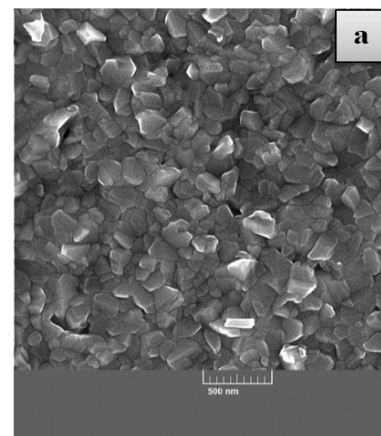
نهایت افزایش شفافیت می‌گردد. جهت ایجاد لایه Cu_2O از اسید لاکتیک به عنوان یک عامل پایدار کننده به منظور ممانعت از ایجاد رسوب $\text{Cu}(\text{OH})_2$ و تشکیل Cu-Lac_2 به عنوان یک کمپلکس پایدار استفاده گردید. واکنش‌های الکتروشیمیایی تشکیل Cu_2O بصورت زیر می‌باشند [۲۰]:



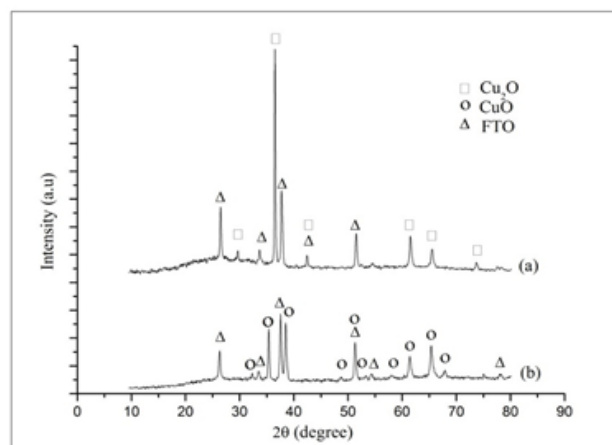
به منظور ایجاد لایه CuO و افزایش کارایی فتوالکتروشیمیایی، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی قرار گرفته شدند. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش‌های اکسید مس را نشان می‌دهد که شکل



شکل ۱: تصویر لایه نازک Cu_2O رسوب‌دهی شده در پتانسیل ثابت به مدت ۱۰۰۰ ثانیه (a) بعد از ولتاژتری چرخه‌ای و (b) بدون استفاده از ولتاژتری چرخه‌ای.



شکل ۲: نمونه رسوب‌دهی شده الکتروشیمیایی (a) و نمونه عملیات حرارتی شده در دمای 450°C به مدت ۳۰ دقیقه (b).



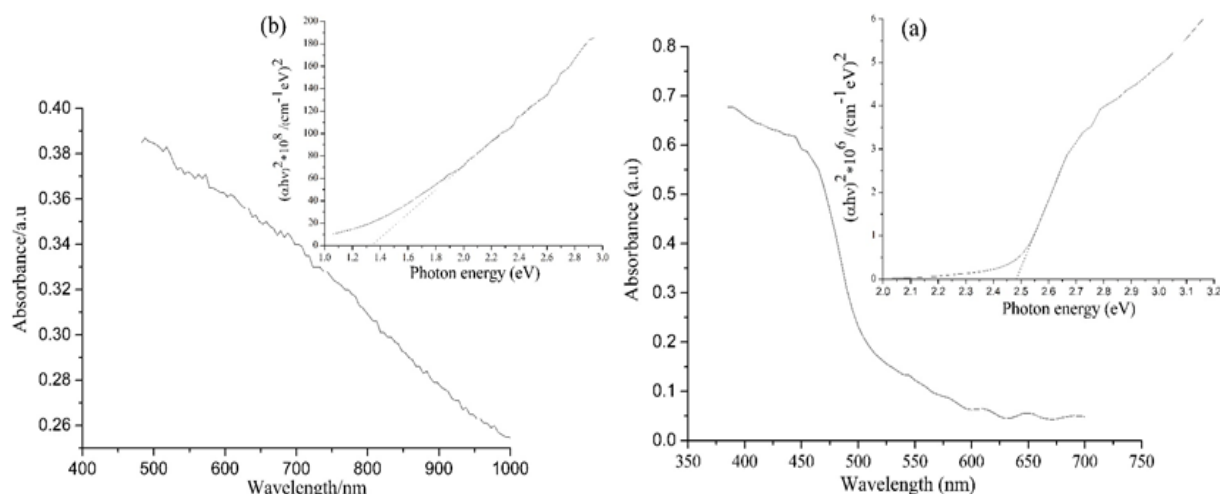
شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه رسوب‌دهی شده الکتروشیمیایی (a) و نمونه عملیات حرارتی شده در دمای 450°C به مدت ۳۰ دقیقه (b).

می‌دهد. همانطور که این شکل نشان می‌دهد مقدار جذب نور در محدوده مرئی در دو لایه Cu₂O-CuO بیشتر از Cu₂O می‌باشد که این می‌تواند منجر به تولید جفت الکترون-حفره بیشتر در اثر تابش نور مرئی شود. گاف نوار انرژی Cu₂O و Cu₂O-CuO با استفاده از رابطه تاک تعیین گردیدند.

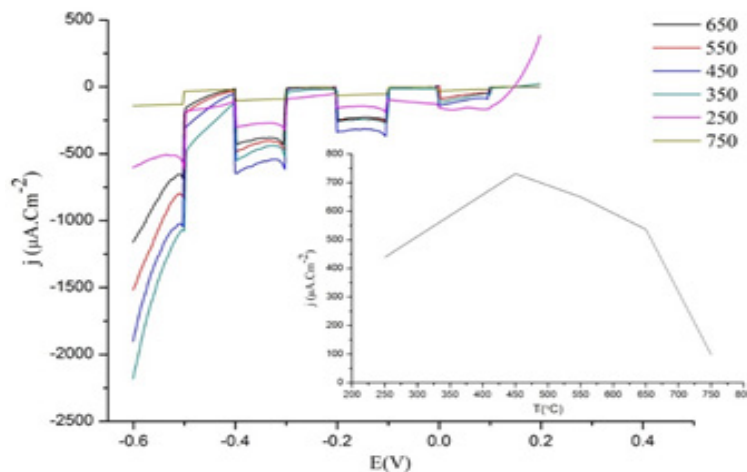
$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

که در آن α ، $h\nu$ ، A و E_g به ترتیب ضریب جذب، انرژی فوتون، یک عدد ثابت و گاف نوار انرژی می‌باشند. مقدار n برای نیمه هادی‌های با انتقال مستقیم ۲ می‌باشد. مطابق با رابطه تاک $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم گردیدند و گاف نوار انرژی با استفاده از برون‌یابی قسمت خطی منحنی تا محور x (شکل های داخلی) تعیین گردید. گاف نوار انرژی Cu₂O و Cu₂O-CuO به ترتیب به مقدار ۲/۴۷ eV و ۱/۳۳ eV بدست آمدند که در گستره گاف نوار انرژی گزارش شده مربوط به Cu₂O و CuO می‌باشند [۲۱]. همچنین می‌توان لبه‌های نوار هدایت و ظرفیت را با استفاده از روابط زیر تعیین نمود [۲۲، ۲۳].

(Ref.Code): می‌باشد. همچنان که از الگوی پراش مشخص می‌باشد هیچگونه فاز دیگری مربوط به Cu و CuO مشاهده نمی‌شود. الگوی پراش (b) مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده می‌باشد که همچنان پیک‌های مربوط به زیرلایه مشخص می‌باشد. علاوه بر آن پیک‌های مربوط به اکسید مس دو ظرفیتی (Ref.Code ۰۰-۰۴۸-۱۵۴۸): مشاهده می‌شود که بیانگر تبدیل فاز Cu₂O به CuO طی عملیات حرارتی می‌باشد. اگر چه طبق الگوی پراش اشعه ایکس در نمونه‌های عملیات حرارتی شده پیک‌های مربوط به Cu₂O مشاهده نمی‌شود ولی طبق تحقیقات انجام شده در مرجع [۱۹] وجود فاز Cu₂O تایید شده است. در این مرجع [۱۹] نیز الگوی پراش اشعه ایکس در نمونه عملیات حرارتی شده بیانگر نبود فاز Cu₂O می‌باشد ولی نتایج XPS از سطح مقطع وجود فاز Cu₂O بین زیرلایه FTO و CuO را تایید نموده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه عملیات حرارتی شده دو لایه Cu₂O-CuO بر روی زیر لایه FTO ایجاد شده است. شکل ۴ منحنی جذب مربوط به Cu₂O و Cu₂O-CuO را نشان



شکل ۴: منحنی جذب مربوط به (a) Cu₂O و (b) Cu₂O-CuO (منحنی‌های داخلی: منحنی‌های تاک جهت تعیین گاف نوار انرژی)



شکل ۵: پتانسیل روشنی خطی مربوط به نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف تحت قطع و وصل نور مرئی (شکل داخلی: مقدار جریان تحت نور در پتانسیل ۰/۵ V- بر حسب دمای عملیات حرارتی).

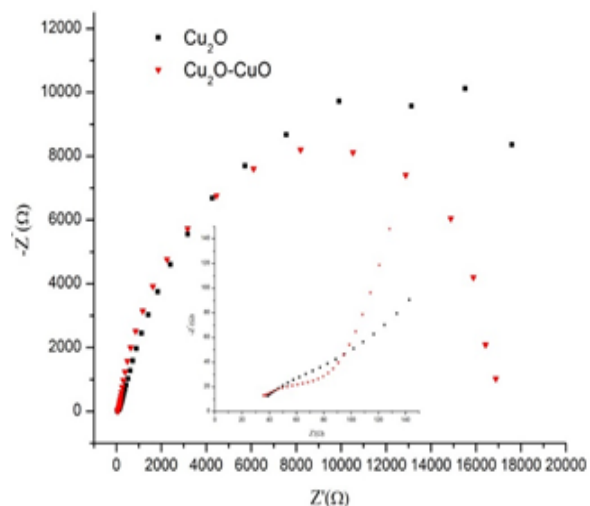
Cu₂O می‌باشد، انتقال الکترون از نوار هدایت CuO جهت احیای هیدروژن تسهیل خواهد شد.

جهت تعیین میزان حساسیت به نور، آزمون پتانسیل روبشی خطی تحت قطع و وصل نور مرئی در محلول (۱ M) Na₂SO₄ برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف انجام گرفت. افزایش جریان در اثر تابش نور به دلیل تجزیه آب می‌باشد. در اثر تابش نور به سطح فتوکاتد الکترون و حفره ایجاد می‌شود که به واسطه‌ی خمش نوارهای ظرفیت و هدایت و ایجاد ناحیه بار فضایی الکترون و حفره از هم جدا می‌شوند. الکترون به سمت سطح فتوکاتد و حفره مثبت به سمت زیرلایه هادی و در نتیجه الکتروود کمکی حرکت می‌کند. الکترون روی سطح فتوکاتد منجر به احیای آب و تولید هیدروژن و حفره مثبت روی سطح الکتروود کمکی منجر به اکسایش آب و تولید اکسیژن می‌شود. شکل ۵ منحنی پتانسیل روبشی خطی تحت قطع و وصل نور برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. شکل داخلی مربوط به شکل ۵ مقدار جریان تحت نور در پتانسیل V -۰/۵ در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با قطع و وصل شدن نور، مقدار جریان اندازه‌گیری شده کم و زیاد می‌شود که در شکل ۵ بخوبی نشان داده شده است. در پتانسیل V -۰/۵ با وصل شدن نور مقدار جریان زیاد شده است (علامت منفی نشان دهنده جریان کاتدی می‌باشد). با اندازه‌گیری مقدار افزایش جریان در پتانسیل V -۰/۵ بعد از وصل شدن نور در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف شکل داخلی مربوط به شکل ۵ حاصل گردید. همچنان که از شکل داخلی مربوط به شکل ۵ مشخص می‌باشد مقدار جریان تحت نور در دمای ۴۵۰ °C بیشترین مقدار می‌باشد (۷۳۱ μA.cm⁻²). علت این امر وجود لایه دوتایی Cu₂O-CuO با ضخامت بهینه در دمای ۴۵۰ °C می‌باشد. در دمای بیشتر از ۴۵۰ °C مقدار فاز Cu₂O خیلی کم می‌شود و تبدیل به تک فاز

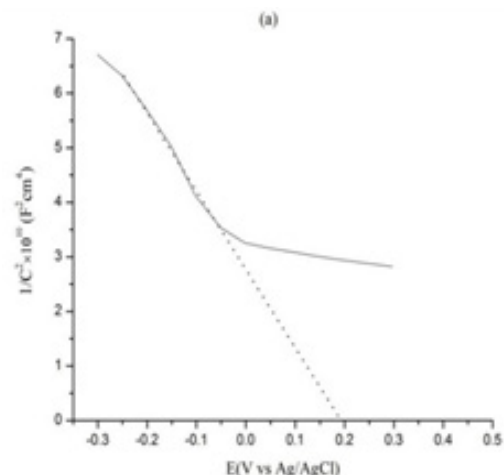
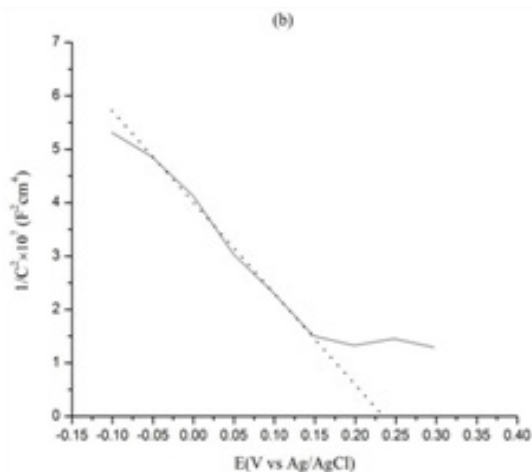
$$E_{CB} = \chi - E^e - 0.5E_g \quad (۵)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (۶)$$

که χ الکترونگاتیویته نیمه هادی و E^e انرژی الکترون‌های آزاد در مقیاس استاندارد هیدروژن (۴/۵ eV) و E_g گاف نوار انرژی می‌باشد. الکترونگاتیویته CuO و Cu₂O به ترتیب به مقدار ۴/۲۴ و ۴/۷۳ می‌باشد [۲۴]. با استفاده از روابط ۵ و ۶ موقعیت لبه نوار هدایت و ظرفیت Cu₂O به ترتیب به مقدار -۱/۴۹ eV و ۰/۹۸ eV و موقعیت لبه نوار هدایت و ظرفیت CuO به ترتیب به مقدار -۰/۴۳ eV و ۰/۹ تعیین گردیدند که با نتایج های گزارش شده همخوانی دارد [۲۵]. با توجه به آن که نوار هدایت CuO و Cu₂O نسبت به پتانسیل احیای هیدروژن منفی‌تر می‌باشند، الکترون ایجاد شده در اثر نور منجر به احیای هیدروژن در فصل مشترک الکتروود-الکتروولیت می‌شود. به دلیل آن که اختلاف فاصله‌ی نوار هدایت مربوط به CuO نسبت به پتانسیل احیای هیدروژن کمتر از



شکل ۶: طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پوشش تک لایه CuO و دولایه Cu₂O-CuO.



شکل ۷: منحنی مات-شاتیکی (a) Cu₂O و (b) Cu₂O-CuO.

منحنی با محور افقی بدست آمد که برای Cu₂O-CuO و Cu₂O به ترتیب به مقدار ۰/۲۳ و ۰/۱۹ V vs Ag/AgCl می‌باشد. همچنین با استفاده از شیب منحنی چگالی حامل بار Cu₂O و Cu₂O-CuO بدست آمدند که به ترتیب به مقدار ۱/۳×۱۰^{۱۸} و ۳/۰۵×۱۰^{۱۸} می‌باشند. مقدار پتانسیل نوار مسطح و چگالی حامل بار بدست آمده در این تحقیق با مقادیر ارائه شده در مقالات هم‌خوانی دارد [۳۰، ۳۱]. یکی دیگر از دلایل بیشتر بودن مقدار جریان تحت نور در فتوکاتد Cu₂O-CuO مقدار بیشتر چگالی حامل بار در آن نسبت به فتوکاتد Cu₂O می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق لایه اکسید مس ایجاد گردید و با استفاده از آن به عنوان فتوکاتد، تجزیه آب تحت نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. لایه Cu₂O به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی تحت پتانسیل ثابت ۰/۴ V- سنتز شد و به لحاظ ساختار کریستالی، ریخت‌شناسی سطحی، خواص الکتروشیمیایی و فتوالکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. می‌توان نتایج زیر را به صورت موردی و خلاصه بیان نمود:

۱. الگوی پراش اشعه ایکس بیانگر وجود فاز Cu₂O در نمونه رسوب‌دهی شده و فاز CuO در نمونه عملیات حرارتی شده می‌باشد. هر چند بر اساس مطالعات مرجع [۱۹] می‌توان وجود فاز Cu₂O را علاوه بر CuO در نمونه عملیات حرارتی شده در نظر گرفت.

۲. ریخت‌شناسی سطحی در نمونه‌ی سنتز شده و عملیات حرارتی شده متفاوت می‌باشد و اندازه دانه‌ها در هر دو حالت در محدوده نانومتری می‌باشد.

۳. مقدار جریان تحت نور در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف با استفاده از پتانسیل روبشی خطی تحت قطع و وصل نور تعیین شدند. که در نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۴۵۰ °C به بیشترین مقدار خود رسید. (۷۳۱ μA.cm⁻²) در پتانسیل (-۰/۵ V).

۴. منحنی نایکویست مربوط به Cu₂O و Cu₂O-CuO با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی رسم شدند که نشان دهنده‌ی دو نیم دایره مربوط به فرآیند انتقال بار در سطح الکتروکاتود-الکترولیت و داخل الکتروکاتود می‌باشد که کاهش قطر دایره در نمونه عملیات حرارتی شده نشان دهنده کاهش انتقال بار در آن می‌باشد.

با رسم منحنی مات-شاتکی مقدار پتانسیل نوار مسطح در نمونه‌ی سنتز شده و عملیات حرارتی شده به ترتیب به مقدار ۰/۱۹ V و ۰/۲۳ نسبت به الکتروکاتود مرجع Ag/AgCl تعیین شدند و همچنین

CuO می‌شود. علت افزایش جریان تحت نور در لایه دوتایی جذب بیشتر نور و انتقال راحت‌تر الکترون به سطح به واسطه لایه CuO می‌باشد.

به منظور بررسی رفتار انتقال بار در پوشش تک لایه CuO و دو لایه Cu₂O-CuO آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یک روش موثر جهت مطالعه رفتار انتقال بار الکتروکاتود می‌باشد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل ثابت ۰/۶ V- نسبت به الکتروکاتود مرجع Ag/AgCl در حالت تاریکی انجام شد. شکل ۶ منحنی نایکویست در محدوده فرکانسی ۱۰^۵ - ۰/۱ Hz را نشان می‌دهد. منحنی نایکویست نشان دهنده وجود دو شبه دایره می‌باشد که بیانگر فرآیند انتقال بار در فصل مشترک الکتروکاتود-محلول و داخل الکتروکاتود می‌باشد [۲۶]. شبه دایره در فرکانس‌های زیاد و کم به ترتیب مربوط به امپدانس در فصل مشترک الکتروکاتود-الکترولیت و در داخل الکتروکاتود می‌باشد [۲۷]. قطر دایره در فرکانس بالا بیانگر مقاومت انتقال بار در فصل مشترک الکتروکاتود-محلول و قطر دایره در فرکانس پایین بیانگر مقاومت در قسمت داخلی الکتروکاتود می‌باشد. مقاومت در قسمت داخلی الکتروکاتود می‌تواند ناشی از مقاومت در ناحیه بار فضایی و یا مقاومت در فصل مشترک پوشش و زیرلایه باشد [۲۸]. بنابراین با مقایسه قطر دایره در فرکانس‌های بالا مربوط به Cu₂O و Cu₂O-CuO می‌توان به این نتیجه رسید که مقاومت انتقال بار در صورت عملیات حرارتی در دمای ۴۵۰ °C به دلیل ایجاد CuO کاهش می‌یابد. کم بودن مقاومت انتقال بار در سطح CuO منجر به تسریع شدن واکنش الکتروشیمیایی احیای هیدروژن می‌شود. همچنین طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در فرکانس ثابت ۱ kHz در پتانسیل‌های مختلف انجام شده است. با اندازه‌گیری ظرفیت خازن در پتانسیل‌های مختلف و با استفاده از رابطه‌ی مات-شاتکی می‌توان نوع نیمه هادی، پتانسیل نوار مسطح و چگالی حامل بار فتوکاتد اکسید مس را بدست آورد. رابطه‌ی مات-شاتکی بصورت زیر می‌باشد:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 N_A} (E - E_{fb} - \frac{KT}{e}) \quad (7)$$

که در آن ϵ_0 نفوذپذیری خلاء، NA چگالی حامل بار، ϵ ثابت دی‌الکتریک نیمه هادی، e بار الکترون، E پتانسیل اعمالی، E_{fb} پتانسیل نوار مسطح و KT/e یک عبارت دمایی می‌باشد. جهت رسم منحنی مات-شاتکی معکوس مربع پتانسیل بر حسب پتانسیل در فرکانس ثابت ۱ kHz رسم شد [۲۹]. منحنی مات-شاتکی Cu₂O و Cu₂O-CuO (شکل ۷) در محلول (۱ M) Na₂SO₄ نشان دهنده شیب منفی می‌باشد که بیانگر نیمه هادی نوع مثبت می‌باشد. پتانسیل نوار مسطح با استفاده از محل تقاطع بخش خطی

۵- مراجع

- [1] Ni, M., et al., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007), 401-425.
- [2] Moniz, S.J., et al., Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—a critical review, *Energy & Environmental Science* 8 (2015), 731-759.
- [3] Guedes, M., J.M. Ferreira, and A.C. Ferro, A study on the aqueous dispersion mechanism of CuO powders using Tiron, *Journal of Colloid and interface Science* 330(2009), 119-124.
- [4] Hsueh, T.-J., et al., Cu₂O/n-ZnO nanowire solar cells on ZnO:Ga/glass templates, *Scripta Materialia* 57 (2007), 53-56.
- [5] Hsu, Y.-K., et al., Fabrication of homojunction Cu₂O Solar Cells by electrochemical deposition, *Applied Surface Science* 354 (2015), 8-13.
- [6] Jeong, S., et al., Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells, *Electrochimica Acta* 53 (2008), 2226-2231.
- [7] Li, Y. and G.A. Somorjai, Nanoscale advances in catalysis and energy applications, *Nano letters* 10(2010), 2289-2295.
- [8] Hu, C.-C., J.-N. Nian, and H. Teng, Electrodeposited p-type Cu₂O as photocatalyst for H₂ evolution from water reduction in the presence of WO₃, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008), 1071-1076.
- [9] Mohamed, R., D. McKinney, and W. Sigmund, Enhanced nanocatalysts, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 73 (2012), 1-13.
- [10] Jia, W., et al., Synthesis and characterization of novel nanostructured fishbone-like Cu(OH)₂ and CuO from Cu₄SO₄(OH)₆, *Materials Letters* 63 (2009), 519-522.
- [11] Ray, S.C., Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, *Solar energy materials and solar cells* 68 (2001), 307-312.
- [12] Lan, X., et al., Morphology-controlled hydrothermal synthesis and growth mechanism of microcrystal Cu₂O, *CrystEngComm* 13 (2010), 633-636.
- [13] Pavan, M., et al., TiO₂/Cu₂O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 132 (2015), 549-556.
- [14] Kim, T.G., et al., The study of post annealing effect on Cu₂O thin-films by electrochemical deposition for photoelectrochemical applications, *Journal of Alloys and Compounds* 612 (2014), 74-79.
- [15] Deng, C., et al., One-pot sonochemical fabrication of hierarchical hollow CuO submicrospheres, *Ultrasonics sonochemistry* 18 (2011), 932-937.
- [16] Solymosi, F. and E. Krix, Catalysis of solid phase reactions effect of doping of cupric oxide catalyst on the thermal decomposition and explosion of ammonium perchlorate, *Journal of Catalysis* 1 (1962), 468-480.
- [17] Wang, H., et al., Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation, *Journal of crystal growth* 244 (2002), 88-94.
- [18] Li, C., et al., Preparation and characterization of Cu(OH)

مقدار چگالی حامل بار به ترتیب به مقدار $۱/۳ \times ۱۰^{۱۸}$ و $۳/۰۵ \times ۱۰^{۱۸}$ بدست آمدند.

قدردانی

نویسندگان این مقاله از مجتمع آموزش عالی فنی مهندسی اسفراین بخاطر حمایت‌های انجام شده تشکر و قدردانی می‌نمایند.

- 2 and CuO nanowires by the coupling route of microemulsion with homogenous precipitation, *Solid State Communications* 150 (2010), 585-589.
- [19] Du, F., Q.-Y. Chen, and Y.-H. Wang, Effect of annealing process on the heterostructure CuO/Cu₂O as a highly efficient photocathode for photoelectrochemical water reduction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 104 (2017), 139-144.
- [20] Yang, Y., Y. Li, and M. Pritzker, Control of Cu₂O Film Morphology Using Potentiostatic Pulsed Electrodeposition, *Electrochimica Acta* 213 (2016), 225-235.
- [21] ÇAVUŞOĞLU, H., Band-gap Control of Nanostructured CuO Thin Films using PEG as a Surfactant *European Journal of Science and Technology* 13 (2018), 124-128.
- [22] Walsh, A. and K.T. Butler, Prediction of Electron Energies in Metal Oxides, *Accounts of Chemical Research* 47 (2014), 364-372.
- [23] Heidari, G., M. Rabani, and B. Ramezanzadeh, Application of CuS-ZnS PN junction for photoelectrochemical water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy* 42(2010), 9545-9552.
- [24] Sriram SUBRAMANIAN, R.V., Chandiramouli RAMANATHAN, Structural and Electronic Properties of CuO, Cu₂O and Cu₂O Nanoclusters – a DFT Approach, *MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA)* 21 (2015), 173-178.
- [25] Nguyen, P.D., T.M. Duong, and P.D. Tran, Current progress and challenges in engineering viable artificial leaf for solar water splitting, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2 (2017), 399-417.
- [26] Saranya, M., et al., Hydrothermal growth of CuS nanostructures and its photocatalytic properties, *Powder Technology* 252 (2014), 25-32.
- [27] Badia-Bou, L., et al., Water oxidation at hematite photoelectrodes with an iridium-based catalyst, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), 3826-3833.
- [28] Annamalai, A., et al., Role of graphene oxide as a sacrificial interlayer for enhanced photoelectrochemical water oxidation of hematite nanorods, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), 19996-20002.
- [29] Zhang, Z. and P. Wang, Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), 2456-2464.
- [30] Cao, D., et al., Facile surface treatment on Cu₂O photocathodes for enhancing the photoelectrochemical response, *Applied Catalysis B: Environmental* 198 (2016), 398-403.
- [31] Dubale, A.A., et al., Heterostructured Cu₂O/CuO decorated with nickel as a highly efficient photocathode for photoelectrochemical water reduction, *Journal of Materials Chemistry A* 3(2015), 12482-12499.