بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۴-۱۲ بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

بهینه‌سازی اثر دمای باز پخت در سنتز هماتیت برای تجزیه فتوالکتروشیمیایی آب

احسان سعیدی نژاد، احمد مشاعی، بهروز افتخاری نیا

دانشگاه تربت مدرس، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک اتمی و مولکولی، تهران، بزرگره جلال آل احمد

چکیده – در این تحقیق تاثیر دمای بازپخت در سنتز هماتیت به روش گرمابی، برعملکرد فتوالکتروشیمیایی آن جهت تجزیه آب مورد بررسی قرار می گیرد. ابتدا به روش گرمابی، ترکیب اکسید آهن هیدراته بر روی *FTO* تشکیل گردید، سپس برای تولید هماتیت، زیرلایه‌های *FTO* در سه دمای مختلف ۴۵۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت درون کوره قرار داده شدند. تغییر فاز ایجاد شده از طریق *XRD* مورد تایید قرار گرفت. برای تعیین بهترین دمای پخت برای تجزیه آب از تست‌های فتوالکتروشیمیایی و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش استفاده گردید. در نهایت، برای دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، در ولتاژ ۰/۵ ولت، جریانی حدود ۰/۳ میلی‌آمپر بدست آمد که در مقایسه با دو دمای دیگر افزایش خوبی را نشان می دهد. همچنین طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش نشان می‌دهد که برای نمونه پخت شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، ناحیه جذبی بالاتری نسبت به نمونه‌های پخت شده در دماهای ۵۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد.

کلید واژه- فتوالکتروشیمیایی، تجزیه آب، هیدروترمال، هماتیت

Optimization of Annealing Temperature Effect on Synthesis of Hematite for Photoelectrochemical Water Splitting

Ehsan Saeidinejad, Ahmad Moshaii, behroz Eftekharinia,

Department of Physics, Tarbiat Modares University, P.O.BOX 14115-175, Tehran, Iran

Abstract: In this research, we have studied the effect of annealing temperature on hydrothermal synthesis of hematite for photoelectrochemical water splitting. First, the hydrated iron oxide was synthesized on FTO substrates. Then, the substrates were annealed in a furnace at three temperatures of 450, 550 and 650 C in order to be converted to hematite. X-ray diffraction patterns were analyzed for occurrence of the transition. Photoelectrochemical tests and UV-Vis spectroscopy were utilized in order to determine the best annealing temperature for water splitting. Finally, in the case of annealing at 650 C in voltage of 0.5, a current about 0.3 mA was obtained, indicating a good increase compared to the other two temperatures. In addition, UV-Vis spectra show that the absorption of the sample annealed at 650 C is higher than those of the other two temperatures.

Keyword: Photoelectrochemistry, Water Splitting, Hydrothermal, Hematite

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

۱- مقدمه

با توجه به تقاضای رو به رشد برای تامین انرژی، کاهش سوخت‌های فسیلی و گرم شدن کره‌ی زمین تلاش‌های زیادی برای منابع پاک و تجدیدپذیر انجام شده است [1].هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک شناخته می‌شود که هیچ آلودگی ندارد و حاصل سوختن آن انرژی و بخار آب است، در حالی که سوختن سوخت-های فسیلی مقدار زیادی CO_2 در جو آزاد می کند[2]. بهترین گزینه برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی، انرژی خورشیدی است و مهمترین مشکل استفاده از انرژی خورشیدی متناوب و ناپایدار بودن آن می باشد[۳]. یکی از روش‌های مقابله با این معضل ذخیره-سازی انرژی خورشیدی به صورت انرژی شیمیایی می-باشد. روش فتوالکتروشیمیایی (PEC) برای تجزیه آب راه حل مناسبی برای تولید هیدروژن است، چون نور خورشید پایان ناپذیر و رایگان در دسترس عموم است[۴]. مهمترین پارامتر در سلول‌های فتوالکتروشیمیایی، فوتوالکترود نیمه‌رسانا می‌باشد. فوتوالکترود خوب، باید دارای خواصی مانند جذب خوب، جدایی الکترون و حفره، انتقال الکترون وحفره، سطح فعال مناسب و پایداری مناسب در محیط‌های آبی داشته باشد و البته باید هزینه ساخت کمی داشته باشد. تاکنون نیمه‌رسانایی که تمام این خواص را داشته باشد، مشاهده نشده است و به همین خاطر باید در فتوالکترودها از مواد ترکیبی استفاده کردهماتیت (α-Fe_2O_3) به علت گاف انرژی مطلوب (E_g=2.2ev)، پایداری شیمیایی و فیزیکی عالی، قابل دسترس بودن و قیمت پایین آن به عنوان یک نیمه هادی مناسب، به طور گسترده جهت تولید هیدروژن به روش فتوالکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است[۵].

در این مقاله ترکیب اکسید آهن (هماتیت) به روش هیدروترمال بر روی شیشه رسانا (FTO) رشد داده شدند و سپس دمای پخت بهینه برای تجزیه بهتر آب با استفاده از تست‌های فوتوالکتروشیمیایی تعیین شد.

۲- مواد و روش آزمایش

ابتدا مقدار ۰/۸۲۱ گرم از کلرید آهن)III(۶آبه ($FeCl_3.6H_2O$) در ۲۰ سی‌سی آب دیونیزه حل شد و سپس ۱/۶۹۹ گرم از نیترات‌سدیم ($NaNO_3$) به آن اضافه شد و به خوبی حل شد و این محلول آماده شده را درون یک تفلون ۱۰۰ سی‌سی ریخته و FTO را به صورت عمودی درون تفلون قرار دادیم و سپس آن را درون یک اتوکلاو ۱۰۰ سی‌سی قرار دادیم و مجموعه را درون آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار دادیم[۶]. بعد از این زمان یک لایه نازک زرد رنگ بر روی قسمت رسانا FTO قرار گرفته بود که با آب دیونیزه شستو شو داده شده و در هوای آزاد خشک شد. بعد از این مرحله برای تغییر فاز نمونه از β-FeOOH به هماتیت نمونه‌ها را درون کوره در دماهای ۴۵۰،۵۵۰و۶۵۰ درجه‌سانتی گراد به مدت یک ساعت قرار دادیم که بعد از این مرحله مشاهده شد رنگ زرد مرحله قبل به رنگ قهوه‌ای مایل به قرمز تغییر پیدا کرده است.

۳- مشخصه‌یابی

روش‌های مشخصه‌یابی الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Visible)، برای تعیین ترکیبات مواد تهیه شده و خواص اپتیکی آن‌ها به کار گرفته شد. سپس تست‌های فتوالکتروشیمیایی با یک لامپ شبیه ساز نور خورشید با توان ۱۰۰وات و یک سلول شامل الکترولیت سدیم-هیدروکسید یک‌مولار با الکترود مرجع نقره‌نقره‌کلرید انجام شد.

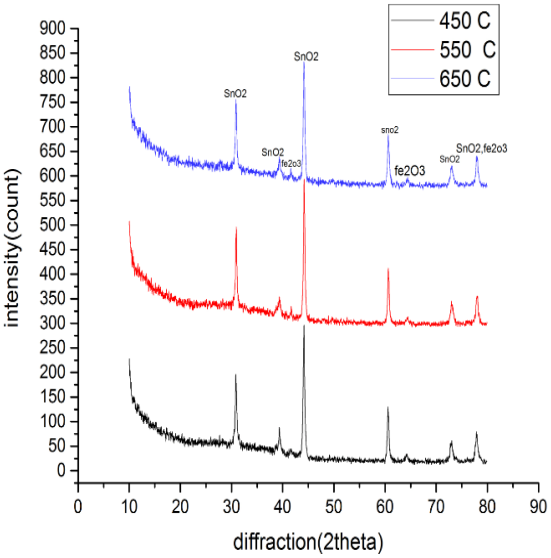
۴- نتایج و بحث

شکل۱ طیف پراش اشعه ایکس را برای نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهد (JCPDS number:00-001-0625). قله‌های پیک پراش اشعه ایکس به ترتیب در زوایای ۳۰/۸۳، ۳۹/۳۲، ۴۱/۵۱، ۴۴/۱، ۶۰/۵۵، ۶۴/۱۸، ۷۲/۸۲، ۷۲/۹ درجه مشاهده می‌شود و همانطور که در شکل دیده می‌شود پیک‌های مربوط به SnO_2 و Fe_2O_3 مشخص شده‌اند و هیچ ناخالصی در نمونه سنتز شده دیده نمی‌شود. مهمترین پیک هماتیت مربوط به زاویه ۴۱/۵۱ می‌باشد. در این زاویه، با مقایسه سه دمای پخت مشخص می‌شود که با افزایش دما، پیک تیزتر شده و

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

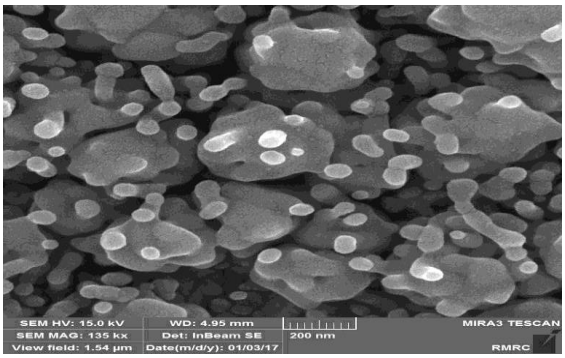
[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

شدت بالاتری پیدا می کند که دلیل این تغییر می‌تواند کریستالیتی بهتر هماتیت در دماهای بالا باشد.



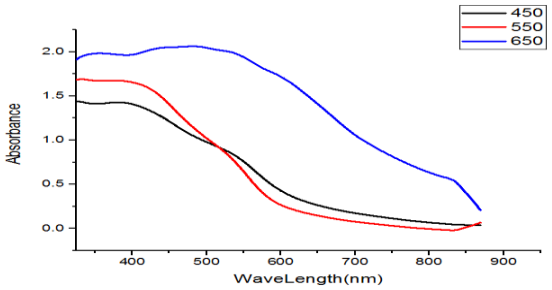
شکل ۱:طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های هماتیت رشد داده شده بر روی FTO در سه دمای متفاوت

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه پخت شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود با استفاده از روش هیدروترمال تحت شرایط سنتز که قبلا توضیح داده شده مورفولوژی به صورت نانو میله بدست می آید. در این شکل نانومیله‌ها به علت دمای بالای پخت جمع‌تر دیده می شوند.



شکل۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه پخت شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد

شکل ۳ طیف جذبی مرئی-فرابنفش را برای نمونه سنتز شده نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود با تغییر دمای پخت ناحیه جذبی نمونه‌ها تغییر می‌کند به طوری که برای نمونه پخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد ناحیه‌ای که در آن جذب زیادی انجام می شود از ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر می‌باشد و بعد از آن جذب کاهش می یابد و برای نمونه پخت شده در دمای ۵۵۰ درجه‌سانتی گراد ناحیه‌ای با بیشترین جذب از ۳۰۰ تا ۴۵۰ نانومتر می باشد و از ۴۵۰ به بعد کاهش می‌یابد برای نمونه با بهترین عملکرد فتوالکتروشیمیایی که در دمای ۶۵۰ درجه‌سانتی گراد پخت شده بود ناحیه ای که در آن جذب قابل توجه‌ای انجام می-شد از ۳۰۰ تا ۵۸۰ نانومتر بود که در مقایسه با نمونه‌های قبلی ناحیه جذبی افزایش یافته است.

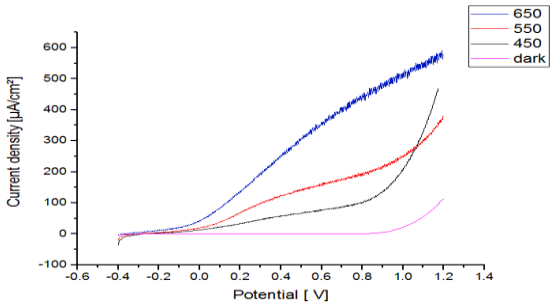


شکل۳: طیف جذبی مرئی–فرابنفش برای نمونه سنتز شده

شکل ۴ نمودار جریان–ولتاژ را برای نمونه سنتز شده نشان می‌دهد. اندازه‌گیری جریان–ولتاژ مهمترین تکنیک برای تعیین عملکرد فوتوآند در تجزیه آب است. اندازه‌گیری جریان-ولتاژ در دو حالت لامپ خاموش و لامپ روشن انجام می‌شود. همانطور که در شکل دیده می شود در حالت تاریک تقریبا هیچ جریانی وجود ندارد ولی در حالت روشن حتی در ولتاژهای پایین تر هم شاهد جریان کمی هستیم و با افزایش ولتاژ این جریان افزایش پیدا می‌کند. در این مقاله ما سه دمای مختلف ۴۵۰، ۵۵۰، ۶۵۰ درجه‌سانتی‌گراد را در عملکرد فتوالکتروشیمیایی و نمودار جریان–ولتاژ بررسی کرده‌ایم. همانطور که در شکل دیده می‌شود در دمای ۶۵۰ درجه‌سانتی‌گراد بهترین عملکرد را داریم و در ولتاژ حدود ۰/۵ولت جریانی حدود ۰/۳ میلی‌آمپر بدست آورده‌ایم. ولی در دماهای دیگر جریان کمتری دیده می‌شود. که این نشان می‌دهد که با افزایش دما جریان بیشتری را مشاهده خواهیم کرد که این می‌تواند ناشی از کریستاله شدن بهتر نمونه‌ها باشد.

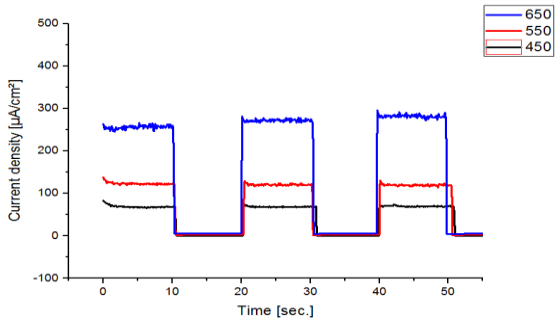
این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]



شکل ۴:نمودار جریان - ولتاژ برای نمونه سنتز شده. منحنی صورتی برای حالت تاریک، منحنی آبی برای دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، منحنی قرمز دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، منحنی مشکی دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد.

شکل ۵ نمودار جریان-زمان (کرنوآمپرومتری) برای نمونه-های پخت شده در دماهای ۴۵۰، ۵۵۰، ۶۵۰ درجه سانتی-گراد را تحت ولتاژ ثابت ۰/۵ولت را نشان می‌دهد . همانطوری که دیده می‌شود با گذشت زمان جریان ما تقریبا ثابت و با نمودار جریان-ولتاژ در شکل ۴ مطابقت دارد.



شکل ۵: نمودار جریان-زمان (کرنوآمپرومتری). منحنی مشکی ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، منحنی قرمز ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، منحنی آبی ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد.

۵- نتیجه‌گیری

با روش هیدروترمال که یک روش پایین به بالاست، ترکیب اکسید آهن هیدراته بر روی زیر لایه‌های رسانای (FTO) رشد داده شدند و سپس برای تغییر فاز و تشکیل هماتیت نمونه‌ها در کوره با سه دمای ۴۵۰، ۵۵۰، ۶۵۰، درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند که با طیف پراش اشعه ایکس این تغییر فاز به اثبات رسید. با استفاده از طیف سنجی مرئی-فرابنفش برای بهترین نمونه که در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد پخت شده بود یک جذب قابل توجه‌ای بین ۳۰۰ تا ۵۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. سرانجام با استفاده از تست‌های فتوالکتروشیمیایی برای بهترین دمای پخت که ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد بود جریانی حدود ۰/۳میلی آمپر در ولتاژ ثابت ۰/۵ولت اندازه‌گیری شد.

مراجع

[۱] J. Deng, X. Lv, H. Zhang, B. Zhao, X. Sun, and J. Zhong, "Loading the FeNiOOH cocatalyst on Pt-modified hematite nanostructures for efficient solar water oxidation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, pp. 10453-10458, 2016.

[۲] Zhou, N. T. Nguyen, and P. .L. Wang, X Schmuki, "Plasmon-Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting Using Au Nanoparticles Decorated on Hematite Nanoflake Arrays," *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 618-622, 2015.

[۳] A. G. Tamirat, W.-N. Su, A. A. Dubale, H.-J. Hwang, -.M. Chen, and B "Photoelectrochemical water splitting at low applied potential using a NiOOH coated codoped (Sn, Zr) α-Fe 2 O 3 photoanode," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 5949-5961, 2015.

[٤] A. Annamalai, A. Subramanian, U. Kang, H. H. Choi, and J. S. Jang, "Activation .Park, S of hematite photoanodes for solar water Splitting: Effect of FTO deformation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 3810-3817, 2015.

[٥] Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. hematite Zhang, and Y. Li, "Sn-doped nanostructures for photoelectrochemical water splitting," *Nano letters*, vol. 11, pp. 2119-2125, 2011.

[٦] F. Malara, A. Minguzzi, M. Marelli, S. Morandi, R. Psaro, V. Dal Santo, *et al.*, "α-Fe2O3/Niooh: An Effective Heterostructure for Photoelectrochemical Water Oxidation," *ACS Catalysis*, vol. 5, pp. 5292-5300, 2015.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]