



بررسی خواص ساختاری، نوری و فوتوالکتریکی فوتوآندهای اکسید روی و دی اکسید تیتانیم برای تولید هیدروژن خورشیدی

ساجده محمدی عارف^{۱*}، مهناز سیاه سهلان^۱، حمید نقش آرا^{۲،۱} و رسول آزمایش کندرود^۱

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز

^۲ پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره‌شناسی، دانشگاه تبریز، تبریز



نویسنده اول:

ساجده محمدی عارف

نویسنده مسئول:

ساجده محمدی عارف

دانشگاه تبریز

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۷۳ تا ۸۴

شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۷/۱۷

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۹/۱۹

DOR: 20.1001.1.17353351.1402.19.0.16.9

چکیده: لایه‌های نازک نانوساختار بلوری اکسید روی و دی اکسید تیتانیم، با روش پوشش دهی چرخشی تهیه شدند. سپس، ویژگی‌های ساختاری و نوری آن‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف جذب فرابنفش-مرئی و طیف فوتولومینسانس به دست آمد. همچنین، ویژگی‌های فوتوالکتروشیمیایی آن‌ها با انجام آزمایشات سه الکترودی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. و نهایتاً پایداری الکتروشیمیایی کوتاه مدت و بلند مدت آن‌ها در محیط‌های اسیدی، بازی و خنثی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که مواد سنتز شده بلوری و نانوساختار هستند. گستره طیف جذب فرابنفش-مرئی اکسید روی بیش تر و ولتاژ آستانه آزمایش سه الکترودی آن به مقدار نظری تجزیه آب نزدیک تر است؛ مقدار فوتوجریان آن در محیط بازی بیش تر بوده و محیط اسیدی باعث خوردگی و تخریب آن می‌شود. از طرفی، امپدانس الکتروشیمیایی و میزان باز ترکیب الکترون-حفره‌ی دی اکسید تیتانیم کم تر است و بنابراین، فوتوجریان و در نتیجه بازده آن بیش تر می‌شود؛ فوتوجریان آن در محیط اسیدی بیش تر بوده و خوردگی مشاهده نمی‌شود. نهایتاً، پایداری شیمیایی دی اکسید تیتانیم بهتر از اکسید روی ارزیابی شد.

کلمات کلیدی: شکافت آب، خواص فوتوالکتروشیمیایی، هیدروژن خورشیدی، پایداری الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

سرعت بالای صنعتی شدن جوامع و کاهش روزافزون منابع سنتی تولید انرژی مانند سوخت‌های فسیلی، استفاده از انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر را به یک ضرورت اساسی تبدیل کرده است. در مواجهه با این چالش بزرگ علمی که می‌تواند به یک معضل سیاسی برای دولت‌ها نیز تبدیل شود، محققان رشته‌های مختلف راهکارهای گوناگونی را ارائه می‌دهند. یکی از راهکارهای کاربردی، در دسترس و نسبتاً کم‌هزینه، استفاده از انرژی خورشیدی در تولید انرژی می‌باشد. این راهکار، شامل دو روش بنیادی استفاده از سلول‌های خورشیدی برای تولید انرژی الکتریکی و استفاده از فوتوآنها و فوتوکاتدها برای تولید هیدروژن تحت یک تبدیل شیمیایی است. بر خلاف انرژی‌های مورد استفاده امروزی مانند سوخت‌های فسیلی، استفاده از انرژی خورشیدی باعث گرم شدن

کره زمین نمی‌شود و تخریب لایه اوزون و محیط زیست را نیز در پی ندارد؛ همچنین، انرژی خورشیدی رایگان و تقریباً در تمام نقاط جهان در دسترس است. شکی نیست که یکی از مسیرهای پیش روی جهان آینده برای تامین سوخت و انرژی، استفاده از هیدروژن است. با توجه به روند رو به رشد استفاده از سوخت‌های هیدروژنی، تحقیقات گسترده‌ای بر روی "مواد جدید حساس به نور" در حال انجام است تا زیرساخت‌های لازم برای تأمین و توزیع هیدروژن تامین شوند [۱]. در این رهیافت، واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی (PEC) می‌توانند با استفاده از انرژی خورشیدی، واکنش شکافت آب را به انجام رسانده و هیدروژن و اکسیژن تمیز تولید کنند [۲]. در این راستا، مطالعات گسترده‌ای بر روی مواد نیمه‌هادی با قابلیت جذب نور خورشید و انجام فرآیند PEC به منظور تجزیه آب به هیدروژن و اکسیژن در حال انجام است [۳]. در واقع، یافتن نیمه‌هادی مناسب که علاوه بر قابلیت جذب کافی نور خورشید، پایداری شیمیایی بالا و موقعیت انرژی لبه‌های نوار مطلوب با توجه به پتانسیل اکسیداسیون آب (۱/۲۳) ولت نسبت الکتروکاتود هیدروژن) را داشته باشد، چالش اصلی این دسته از مطالعات است. از سوی دیگر، کاهش هزینه تمام‌شده این فرآیند نیز، از موضوعات اساسی مورد نظر دانشمندان است. در حال حاضر، روش‌های امیدوارکننده و خلاقانه‌ای برای تولید هیدروژن با استفاده از روش‌های شکافت آب براساس واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی وجود دارد.

امروزه، استفاده از اکسیدهای فلزی مانند ZnO [۴]، TiO₂ [۵]، Fe₂O₃ [۶]، Cu₂O [۷]، BiVO₄ [۸] و SnO₂ [۹] موضوع غالب در حوزه پژوهشی واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی (PEC) است. در این میان، سنتز نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیم و اکسید روی به‌عنوان اکسیدهای فلزی بی‌اثر، با قدرت اکسیداسیون قوی و هزینه کم، گزینه مناسبی برای مطالعات اولیه است [۱۰، ۱۱]. اکسید روی یک نیم‌رسانای نوع n با گاف انرژی مستقیم و پهن است. میزان جذب نور این ماده برای استفاده در دستگاه‌های اپتوالکترونیک و نیز تحرک حامل‌های بار آن تقریباً زیاد است. در یک مطالعه بر پایه ZnO با ترکیب این ماده با مواد دیگر ظرفیت جذب نور، چگالی حامل و سطح فعال الکتروشیمیایی افزایش و مقاومت انتقال بار کاهش می‌یابد [۱۲]. گزارش دیگری از یک ارزیابی الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که با اصلاح سطوح لبه هدایت ZnO می‌توان به کارایی بهینه دست یافت [۱۳].

یک ماده مهم دیگر در کاربردهای الکتروشیمیایی دی‌اکسید تیتانیم است. این ماده دارای سه فاز اصلی مختلف آناتاز، روتیل و بروکیت است که نوع آناتاز آن خاصیت نیم‌رسانایی با گاف غیرمستقیم ۳/۲ eV در دمای اتاق را دارد. این ماده برای ایجاد جفت الکترون-حفره به تابش فرابنفش نیاز دارد [۱۴]. تلاش‌های قابل توجهی نیز برای تغییر TiO₂ از جمله اصلاح مورفولوژی، ساختار بلورینی، مهندسی نقص سطح، مهندسی شکاف باند، و تشکیل رابط ناهمگون انجام شده است.

طراحی مورفولوژی سطح یک رویکرد حیاتی برای افزایش عملکرد سطح نیمه‌هادی‌ها است [۱۵]. یکی دیگر از روش‌های مهم برای اصلاح ویژگی‌های سطحی مهندسی نقص است، که یک فرآیند پیچیده اما حیاتی در مواد فوتوکاتالیستی است و می‌تواند مکان‌های فعال اضافی و مراکز باز ترکیبی متعددی برای الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده توسط نور ایجاد کند؛ بنابراین عملکرد آن‌ها را در واکنش‌های PEC بهبود می‌بخشد [۱۶]. خواص نیمه‌هادی از جمله تحرک بار، جذب نور و پتانسیل ترمودینامیکی برای واکنش‌ها، تا حد زیادی توسط ساختار الکترونیکی آن‌ها تعیین می‌شود. برای بهبود عملکرد PEC و افزایش جذب انرژی خورشیدی، استفاده از یک ساختار پیوند ناهمگون که یک نیمه‌هادی را با یک شکاف باند باریک ادغام می‌کند، ضروری است [۱۷]. آنچه در این میان لازم به نظر می‌رسد بررسی و مقایسه مواد ZnO و TiO₂ به‌عنوان پایه اصلی مطالعات و دلیل انتخاب هر کدام از این مواد در مطالعات مختلف است. در حالی که رسانایی لبه نوار هر دو ماده تقریباً در یک سطح قرار دارد، تحرک الکترون در دی‌اکسید تیتانیم کمتر از مقدار آن در اکسید روی است. همچنین، اکسید روی در سنتز و مورفولوژی انعطاف‌پذیری بیشتری نسبت به TiO₂ نشان می‌دهد [۱۸]. با این حال، پایداری شیمیایی اکسید روی کمتر از دی‌اکسید تیتانیم است و مشخصاً راندمان تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریکی در سلول‌های اکسید روی به‌طور قابل توجهی از موارد گزارش‌شده برای دی‌اکسید تیتانیم کمتر است [۱۹].

این مطالعه به بررسی ساختار بلوری، خواص نوری و فوتوالکتریکی فوتوآندهای نانوساختار اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم تهیه‌شده با روش سل-ژل، به‌عنوان مواد پایه برای ساخت سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی با هدف تولید هیدروژن می‌پردازد. جالب است که با وجود تفاوت قابل توجه در تحرک و جرم موثر الکترون‌ها در نوار رسانش، شباهت قابل توجهی در خواص انتقال این



دو ماده وجود دارد. به همین دلیل، این نوشته به مقایسه پاسخ نوری لایه‌های نازک اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم در محدوده طول موج مرئی با استفاده از اندازه‌گیری‌های فوتوالکتروشیمیایی پرداخته است. نتایج حاصل می‌تواند منبع خوبی برای مطالعات بعدی جهت بهبود عملکرد سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی و افزایش بازده تولید هیدروژن باشد. شایان ذکر است که انتخاب مناسب نیم‌رسانای پایه برحسب شرایط محیط کار، گام موثری در راستای افزایش کارایی سلول‌ها در کنار بهره‌گیری از آلاییدن مواد سنتز شده با انواع مواد معدنی و آلی مناسب خواهد بود. از این رو، این مطالعه به‌عنوان یک مرجع اساسی برای انتخاب مناسب ماده پایه در فرآیندهای فوتوالکتروشیمیایی با توجه شرایط محیط کار (اسیدی یا بازی) نیز می‌تواند مورد استفاده پژوهشگران قرار گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

همه مواد از جمله ایزوپروپانول (۹۹٪، $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)، استات روی دی‌هیدرات (۹۹/۵٪، $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، مونواتانول آمین (۹۸٪، MEA ، $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$)، تیتانیوم آن‌بوتاکسید (۹۸٪، $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)، اتانول (۹۹/۵٪، $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) و اسید نیتریک (۶۵٪، HNO_3) از شرکت مرک تهیه شدند. برای سنتز لایه نازک اکسید روی به روش سل-ژل، ابتدا یک محلول ۰/۵ مول در لیتر از استات روی دی‌هیدرات در ایزوپروپانول تهیه شد. سپس مونواتانول آمین به تدریج به محلول اضافه شد به‌طوری که نسبت مولی مونواتانول آمین به استات روی دی‌هیدرات یک به یک باشد. محلول حاصل را به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد تا محلولی همگن و شفاف به دست آید. در نهایت، محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای استراحت و پیرسازی قرار گرفت [۲۰]. لایه نازک دی‌اکسید تیتانیم نیز با استفاده از روش سل-ژل سنتز شد. در مرحله اول، محلول سل با مخلوط کردن ۲/۳ میلی‌لیتر تیتانیوم آن‌بوتاکسید با ۲۳ میلی‌لیتر اتانول تهیه شد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه به‌طور کامل هم‌زده شد. سپس ۸ قطره اسید نیتریک به‌عنوان کاتالیزور به آن اضافه شد. در نهایت، پس از ۲ ساعت هم‌زدن، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای استراحت و پیرسازی قرار گرفت [۲۱].

محلول‌های آماده‌شده به‌طور جداگانه، روی بسترهای ITO تمیز ریخته شد؛ بسترها به مدت ۲۰ ثانیه در ۱۵۰۰ دور در دقیقه چرخانده شدند و لایه‌های نازک اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم با روش پوشش‌دهی چرخشی تهیه شدند. در هر مرحله پس از پوشش‌دهی، لایه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند و قبل از اعمال پوشش جدید دمای لایه‌ها به دمای اتاق رسید. فرآیندهای پوشش‌دهی و پیش‌گرمایش برای لایه اکسید روی سه بار و برای لایه دی‌اکسید تیتانیم دو بار تکرار شد. برای تکامل تبلور، لایه‌های نازک به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۵۰°C بازپخت شدند و به تدریج تا دمای اتاق خنک شدند.

برای تعیین شکل‌گیری فاز و ساختار لایه‌ها از طیف پراش پرتو ایکس لایه‌ها (D500 Siemens) با منبع تابش $\text{Cu-K}\alpha = 1/54 \text{ \AA}$ استفاده شد. همچنین، ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (Tescan, MIRA3, FEG-SEM, Czech) و خواص نوری لایه‌ها با استفاده از دو دستگاه اسپکتروفتومتر UV-vis (Double beam Shimadzu UV-2450, Japan) و فوتولومینسانس (JASCO, FP-6200, America) مشخص شدند. در نهایت برای بررسی خواص PEC نمونه‌های آماده‌شده، یک سیم مسی با استفاده از چسب نقره به زیر لایه ITO متصل و زیرلایه‌ها کاملاً عایق کاری شدند تا از تماس زیرلایه با الکترولیت جلوگیری شود. عایق کاری در زیر میکروسکوپ انجام شد و مساحت موثر لایه‌ها برای تماس با الکترولیت یک سانتی‌متر مربع نگه داشته شد. سپس از گالوانوستات/پتانسیوستات سه الکترودی (Eco Chemie, AUTOLAB/PGSTAT100) استفاده شد. یک لامپ هالوژن (۱۰۰ وات) به‌عنوان منبع روشنایی نور مرئی استفاده شد و سیستم با توجه به روشنایی شبیه‌سازی شده AM 1.5G کالیبره شده بود. اندازه‌گیری‌های اولیه در آب مقطر انجام شد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در بازه فرکانسی $10^5 \times 44$ - هرتز تحت تابش نور انجام شد. تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از طریق یک LCR KC-605، ساخت کشور ژاپن انجام گرفت. در نهایت، برای بررسی پایداری، نمونه‌هایی از هر دو نمونه به‌طور جداگانه، به مدت ۲ ساعت در داخل آب مقطر، اسید سولفوریک نیم مولار و محلول هیدروکسید پتاسیم نیم مولار قرار گرفت و جریان الکتروشیمیایی آن‌ها بدون اعمال ولتاژ خارجی ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها و جهت‌گیری احتمالی بلورها، از تکنیک پراش پرتو ایکس استفاده شد (شکل ۱-الف). با توجه به طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، هر دو نمونه ساختار بلوری دارد. قله‌های شناسایی شده طیف پراش پرتو ایکس نمونه اکسید روی در مقادیر زاویه‌ای 31.7° ، 34.4° ، 36.2° ، 47.5° ، 56.6° ، 62.8° و 67.9° به ترتیب مربوط به صفحات شبکه (100) ، (002) ، (101) ، (102) ، (110) ، (103) و (112) هستند؛ این داده‌ها، طبق کارت استاندارد JCPDS data (36-1451)، با ساختار بلوری شش‌ضلعی و رتزیست اکسید روی مطابقت دارد. همچنین در این طیف، هیچ قله مشخصه مربوط به ناخالصی شناسایی نشده است که به وضوح نشان‌دهنده تشکیل اکسید روی خالص تک فاز است [۲۲]. در الگوی پراش مربوط به نمونه دی‌اکسید تیتانیم، قله واقع در $2\theta = 35.3^\circ$ ، قله اصلی فاز آناتاز برای دی‌اکسید تیتانیم است که معمولاً جهت‌گیری (101) را در نمونه خالص دارد. تمام قله‌های دیگر در طیف، به شکل‌گیری فاز آناتاز نسبت داده می‌شود که در کارهای قبلی هم گزارش شده است [۱۶]. با فرض اینکه کرنش شبکه در همه بلور همگن باشد، متوسط اندازه بلورها D را می‌توان با استفاده از فرمول شرر-دبای محاسبه کرد [۲۳]:

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta$$

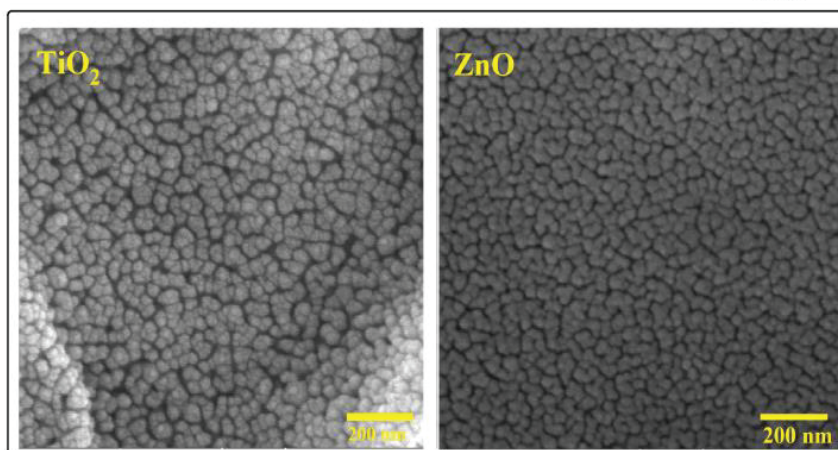
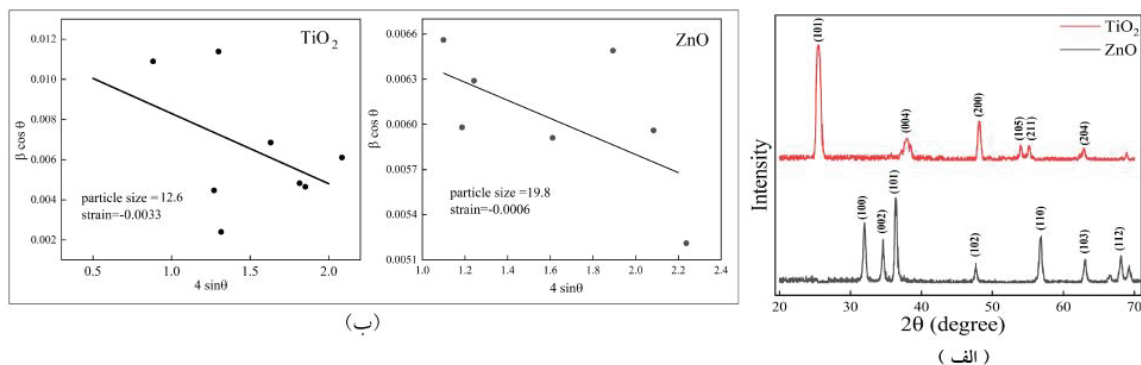
در این رابطه k یک عدد ثابت و برابر 0.9 است، λ طول موج پرتو ایکس ($1.54 \text{ \AA}$)، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه برحسب رادیان و θ زاویه پراش براگ است. با اعمال این روش، اندازه بلورها برای لایه‌های اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم به ترتیب 21 و 13 نانومتر به دست می‌آید. نتایج حاضر با مطالعات قبلی مطابقت دارد [۲۴، ۲۵ و ۱۳].

از سوی دیگر، اگر فرض همگن بودن کرنش در بلور نقض شود، می‌توان از روش ویلیامسون-هال برای تخمین اندازه بلورها استفاده کرد. این روش بر این مبنا استوار است که پهنای یک قله در طیف پراش پرتو ایکس تنها تابعی از اندازه ذرات نیست و عوامل مختلفی در آن نقش تعیین‌کننده‌ای دارند. یکی از این عوامل کرنش شبکه است. بنابراین، علاوه بر تخمین اندازه ذرات، یکی از کاربردهای مهم الگوهای پراش پرتو ایکس تعیین مقدار کرنش شبکه از طریق روش ویلیامسون-هال است. براساس نظریه ارائه‌شده توسط ویلیامسون-هال عرض پیک در نصف شدت بیشینه، به صورت رابطه زیر، تابعی از اندازه دانه و کرنش‌های درون شبکه‌ای است.

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta$$

بنابراین، با رسم نمودار $(\beta \cos \theta - 4 \sin \theta)$ و محاسبه شیب و عرض از مبدا خط برازش شده می‌توان، به ترتیب، کرنش بلور و اندازه متوسط ذرات را به دست آورد (شکل ۱-ب). با اعمال این روش، اندازه بلورها برای لایه‌های اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم به ترتیب 19.8 و 12.6 نانومتر به دست می‌آید. مشاهده می‌شود که اندازه ذرات محاسبه‌شده از هر دو روش تطابق خوبی با هم دارند. همچنین کرنش شبکه محاسبه‌شده برای اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم، به ترتیب، -0.0006 و -0.0033 به دست می‌آید. منفی بودن کرنش به معنی انقباض در مواد و حاکی از وجود تغییرات حجمی یا ابعادی در ساختار ماده است. زمانی که کرنش منفی رخ می‌دهد، کاهش ابعاد جسم تحت اثر بار یا نیروهای خارجی رخ داده به‌طور خاص، به‌عنوان انقباض یا فشردگی شناخته می‌شود.

شکل ۱-ج تصاویر ثبت‌شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های نازک اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. در کاربردهای الکتروشیمیایی برهم‌کنش لایه با الکترولیت در سطح نمونه‌ها انجام می‌شود، بنابراین، تصاویر سطح نمونه‌ها اهمیت بیش‌تری نسبت به تصاویر مقطعی دارند. از تصاویر حاصل مشاهده می‌شود که هر دو نمونه اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم دارای ریزساختار همگن با دانه‌های کروی نسبتاً متراکم هستند. با این حال، فضاهای خالی بین دانه‌ها نیز وجود دارد که امری اجتناب‌ناپذیر است. همچنین از مقایسه دو تصویر می‌توان گفت که تراکم و جمع‌شدگی ذرات دی‌اکسید تیتانیم بیش‌تر از ذرات اکسید روی است و بنابراین، فضای خالی بیش‌تری بین دانه‌ها دیده می‌شود. می‌توان گفت تمایل ذرات اکسید روی بیش‌تر به چسبیدن به زیرلایه است، در حالی که ذرات دی‌اکسید تیتانیم تمایل بیش‌تری به جمع‌شدن به ذرات مشابه خود را دارند.



(ج)

شکل ۱: (الف) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، (ب) نمودار ویلیامسون هال و (ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتز شده

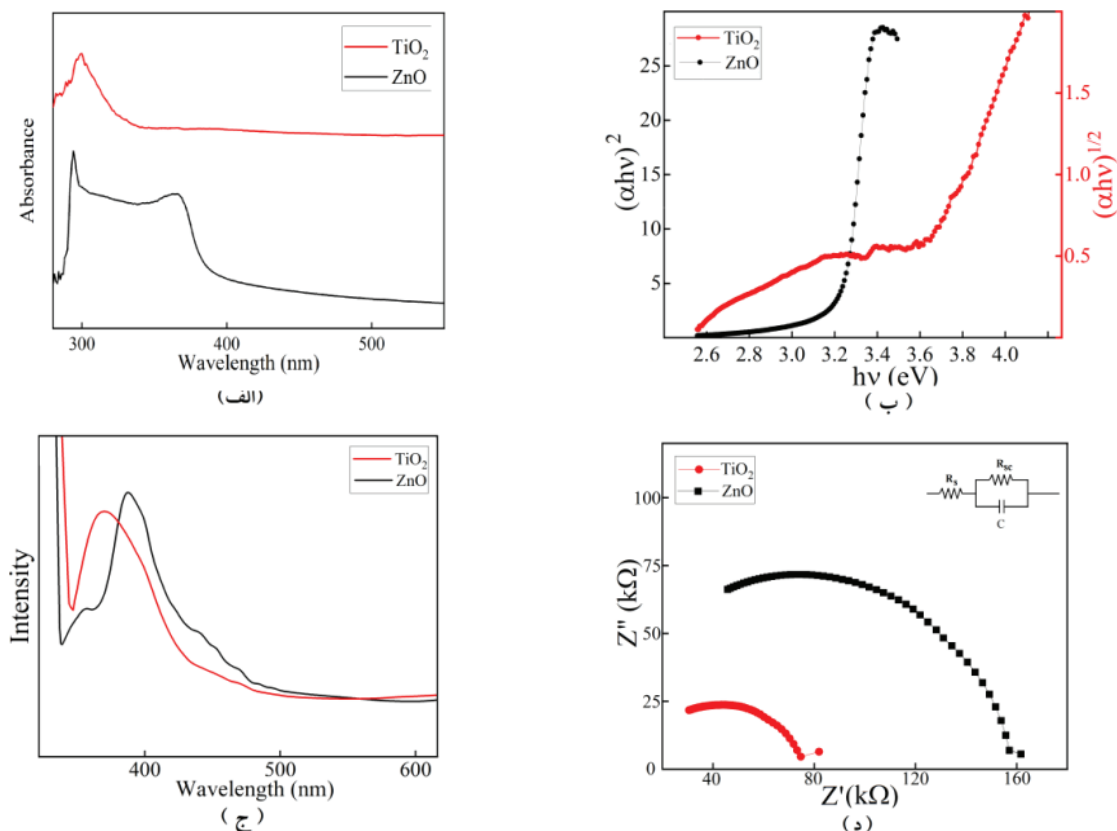
برای بررسی خواص نوری مواد سنتز شده، در ابتدا طیف جذب UV-Vis نمونه‌ها بررسی شد (شکل ۲-الف). واضح است که طیف جذب UV-Vis اکسید روی دو قله جذب در طول موج‌های ۳۶۳ نانومتر و ۲۹۳ نانومتر نشان می‌دهد. قله اول مربوط به جذب ذاتی اکسید روی است که گاف انرژی آن را تعیین می‌کند. قله دوم نیز انرژی مورد نیاز برای تولید اکسایتون را مشخص می‌کند. آنجایی که ذرات اکسید روی در مقیاس نانو هستند، قله اکسایتونی در طول موج کم‌تری ظاهر می‌شود؛ این پدیده، به دلیل محصور شدن الکترون وابسته به پوزیترون و محدودیت مسیر حرکت آن است. از طرفی، طیف جذب دی‌اکسید تیتانیوم تنها یک قله جذب در طول موج ۳۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. آنچه مسلم است گستره جذب اکسید روی بازه‌ای از نور مرئی تا فرابنفش را در بر می‌گیرد، اما فعالیت فوتوکاتالیستی لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم تحت تابش فرابنفش فعال می‌شود که این پدیده، نقطه ضعف اصلی دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان یک فوتوآند برای کار در محدوده نور مرئی محسوب می‌شود [۱۴]. برطبق مطالعات انجام شده، نور فرابنفش تنها ۴-۵ درصد از طیف خورشیدی را تشکیل می‌دهد، در حالی که تقریباً ۴۰ درصد از فوتون‌های خورشیدی در محدوده نور مرئی هستند. بنابراین، کارایی دی‌اکسید تیتانیوم برای کاربردهای خورشیدی با محدودیت مواجه است. از این رو، برای افزایش بازده و فعالیت فوتوکاتالیستی سلول‌های بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم در اثر تابش نور خورشید، نیاز به اصلاح ساختار این نانوماده جهت ایجاد جذب در ناحیه مرئی وجود دارد. امروزه، محققین به دنبال روش‌های جدیدی برای گسترش محدوده جذب دی‌اکسید تیتانیوم به طول موج‌های نور مرئی هستند. افزودن عناصری مانند نیتروژن [۲۶]، کربن [۲۷]، فلزات واسطه [۲۸] و جفت کردن با نیمه‌هادی‌های مختلف [۲۹] در زمره این روش‌ها است.

باتوجه به طیف‌های جذب UV-Vis و همچنین استفاده از مدل تائوک^۱ می‌توان گاف انرژی نمونه‌ها را به صورت تقریبی به دست

¹ Tauc

آورد. معادله تائوک یک روش پرکاربرد برای تخمین گاف انرژی نوری مواد براساس طیف جذب UV-Vis آنها است. در این مدل، رابطه $ahv = C(hv - E_g)^n$ بین ضریب جذب و گاف انرژی نمونه نیم‌رسانا برقرار است که α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی برحسب الکترون‌ولت، E_g گاف انرژی نمونه و C عدد ثابت است. مقادیر n در این معادله برابر $0/5$ ، $1/5$ ، 2 و 3 در نظر گرفته می‌شود که مقدار $0/5$ برای گذار مجاز مستقیم و مقدار 2 برای گذار مجاز غیرمستقیم تعریف شده است. حال، با برون‌یابی بخش خطی منحنی $((ahv)^{1/n} - hv)$ به محور x ، مقدار گاف انرژی نمونه‌ها تخمین زده می‌شود. از آنجا که اکسید روی خالص یک نیم‌رسانای نوع n با گاف انرژی مستقیم است، در معادله تائوک مقدار n برابر $0/5$ خواهد بود. در مقابل، دی‌اکسید تیتانیوم آنتاز یک نیم‌رسانای نوع n با گاف انرژی غیرمستقیم است و بنابراین، مقدار n برای آن برابر 2 خواهد بود. بر این اساس گاف انرژی نوری نمونه‌های اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب $3/24$ و $3/46$ الکترون‌ولت تخمین زده می‌شود (شکل (۲-ب)).

برای بررسی نرخ بازترکیب الکترون-حفره در نمونه‌های آماده‌شده، آنالیز فوتولومینسانس (PL) به کار گرفته شد. شکل ۲-ج طیف فوتولومینسانس لایه‌های نازک را نشان می‌دهد که در دمای اتاق با طول موج تحریک 360 نانومتر به دست آمده است. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود که قله اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب در طول موج‌های 388 نانومتر و 370 نانومتر ظاهر شده است. همچنین، مشاهده می‌شود که لایه نازک اکسید روی انتشار قوی و گسترده‌ای از خود نشان می‌دهد؛ در حالی که نمونه دی‌اکسید تیتانیوم شدت طیف PL کم‌تر و گستره طیفی کم‌تری را برآورده می‌کند. علاوه بر آن، قله دی‌اکسید تیتانیوم در طول موج کم‌تری ظاهر می‌شود. این گفته به آن معنی است که در مقایسه با اکسید روی، نرخ بازترکیب الکترون-حفره در نمونه دی‌اکسید تیتانیوم کم‌تر است. این نتیجه را می‌توان به خاصیت ذاتی دی‌اکسید تیتانیوم در انتقال بهتر الکترون‌ها نسبت داد. بنابراین، اگر تعداد الکترون‌ها و حفره‌های هر دو نمونه یکسان فرض شود، نمونه دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند راندمان فوتوکاتالیستی بالاتری را ارائه دهد.



شکل ۲: الف) طیف جذب نوری (UV-Vis)، ب) نمودار $((ahv)^{1/n} - hv)$ برای تخمین گاف انرژی، ج) آنالیز فوتولومینسانس (PL)، د) طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)



به منظور بررسی بیش تر انتقال حامل های بار، تجزیه و تحلیل طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS) برای نمونه ها تحت تابش اعمال شده است. شکل ۲-۳ نمودارهای EIS نمونه ها را نشان می دهد که مؤلفه موهومی امپدانس در محور عمودی و مؤلفه حقیقی امپدانس در محور افقی نشان داده شده است. همچنین، مدار معادل این ترکیب در قسمت داخلی شکل ۲-۳ ارائه شده است. مقدار مقاومت اهمی سیستم R_s مربوط به زیر لایه و اتصالات است که برای هر دو نمونه یکسان در نظر گرفته می شود؛ زیرا زیر لایه ITO و سیم های اتصال یکسان هستند. علاوه بر این، مقاومت انتقال بار (R_{sc})، که توسط نیم دایره در شکل ظاهر شده است، مقاومت الکترونی است که باید از الکتروود کار به الکتروولیت منتقل شود. مقدار R_{sc} برای اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم به ترتیب $127 \text{ k}\Omega$ و $37 \text{ k}\Omega$ است؛ یعنی مقدار R_{sc} برای نمونه دی اکسید تیتانیوم کم تر است که این نتیجه جداسازی بهتر حامل های بار تولید شده با نور را تأیید می کند. بنابراین، فرآیند انتقال الکترون آسان تر و سریع تر اتفاق می افتد. واضح است که کاهش مقاومت انتقال بار منجر به کارایی بهتر سلول ها می شود. به عبارت دیگر، تجزیه و تحلیل فوق تاییدی است بر نتیجه آنالیز فوتولومینسانس که راندمان فوتوکاتالیستی بالاتری را به نمونه دی اکسید تیتانیوم نسبت داد.

در ادامه این تحقیق، خواص فوتوالکتروشیمیایی فوتوآندهای اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم توسط آزمایشات الکتروشیمیایی بررسی شده است. می دانیم که مساحت سطح ویژه، جذب نور و جداسازی حامل ها عوامل اصلی مؤثر بر فعالیت های فوتوکاتالیستی یک ماده هستند [۳۰]. نمودار (جریان-ولتاژ) نمونه های مذکور در شکل ۳-الف نمایش داده شده است. در این آزمایش، فوتوآندهای اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم به عنوان الکترودهای کار، یک الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده و یک الکتروود کالومل اشباع (sce) به عنوان الکتروود مرجع استفاده شده است. جهت بررسی رفتار خالص نمونه در اثر تابش نور و فارغ از هر نوع عامل دیگر، پاسخ نمونه ها به نور، ابتدا در داخل آب مقطر تحت تابش نور خورشید به دست آمد. پتانسیل اعمال شده خارجی از -0.2 ولت تا 2 ولت در مقابل الکتروود کالومل اشباع تغییر یافت. آنچنان که واضح است تا ولتاژهای تقریباً 1 ولت، با اعمال پتانسیل، افزایش چشمگیری در جریان مشاهده نمی شود. با این حال، با افزایش بیش تر ولتاژ دیده می شود که در محدوده ولتاژ یک تا یک و نیم ولت، جریان هر دو نمونه افزایش سریعی دارد. همچنین، جریان نمونه دی اکسید تیتانیوم با شیب بیش تری افزایش یابد؛ در مقابل، ولتاژ آستانه مربوط به نمونه اکسید روی پایین تر بوده و به مقدار نظری ولتاژ تجزیه آب (1.23 V) (در مقابل RHE) در دمای 25°C بسیار نزدیک است. آزمایش دو الکتروودی می تواند محک قابل قبولی برای مطالعه بازده فوتوآنها و نیز بررسی پایداری نمونه ها در تولید فوتوجریان در داخل الکتروولیت باشد. به این منظور، ابتدا آزمایش دو الکتروودی هر دو نمونه با کمک الکتروود پلاتین، داخل آب مقطر خالص و بدون اعمال اختلاف پتانسیل، در معرض تابش نور به دست آمد (شکل ۳-ب). همان طور که از شکل مشاهده می شود، هر دو نمونه اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم به تابش نور حساس بوده و جریان نوری قابل اندازه گیری را تولید می کنند. اندازه گیری ها نشان می دهد که چگالی جریان دی اکسید تیتانیوم (0.13 mA/cm^2) بیش تر از چگالی جریان اکسید روی (0.08 mA/cm^2) است. همچنین این نمودار بیانگر پایداری کوتاه مدت فوتوجریان تولیدی در مدت زمان 50 ثانیه است. این نتیجه با گفته های قبلی در قسمت آزمایش فوتولومینسانس و طیف سنجی امپدانس در توافق کامل است. با توجه به نتایج طیف PL، جداسازی بار بین دانه های دی اکسید تیتانیوم بهتر صورت می گیرد و الکترون-حفره ایجاد شده می توانند در تولید مقدار بیش تری از فوتوجریان نقش داشته باشند. همچنین، نتایج طیف سنجی امپدانس نشان داد مقاومت انتقال بار در دی اکسید تیتانیوم کم تر است، یعنی فرآیند انتقال حامل بار از الکتروود کار دی اکسید تیتانیوم به الکتروولیت آسان تر و سریع تر اتفاق می افتد. بنابراین، علی رغم بازه طول موج گسترده اکسید روی در جذب نور، طول عمر الکترون-حفره های نوری تولید شده در دی اکسید تیتانیوم بیش تر است. این نتیجه، معادل عملکرد بهتر دی اکسید تیتانیوم در واکنش های فوتوکاتالیستی و بازده بالاتر این فوتوآند خواهد بود.

براساس گزارش های قبلی، می توان از روش کولومتری برای تخمین مقدار گاز هیدروژن تولید شده استفاده کرد. در این روش، سطح زیر نمودار پایداری (چگالی جریان-زمان) برابر بار الکتریکی است [۳۱].

$$Q = \int_0^{t_r} i(t) dt$$

¹ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

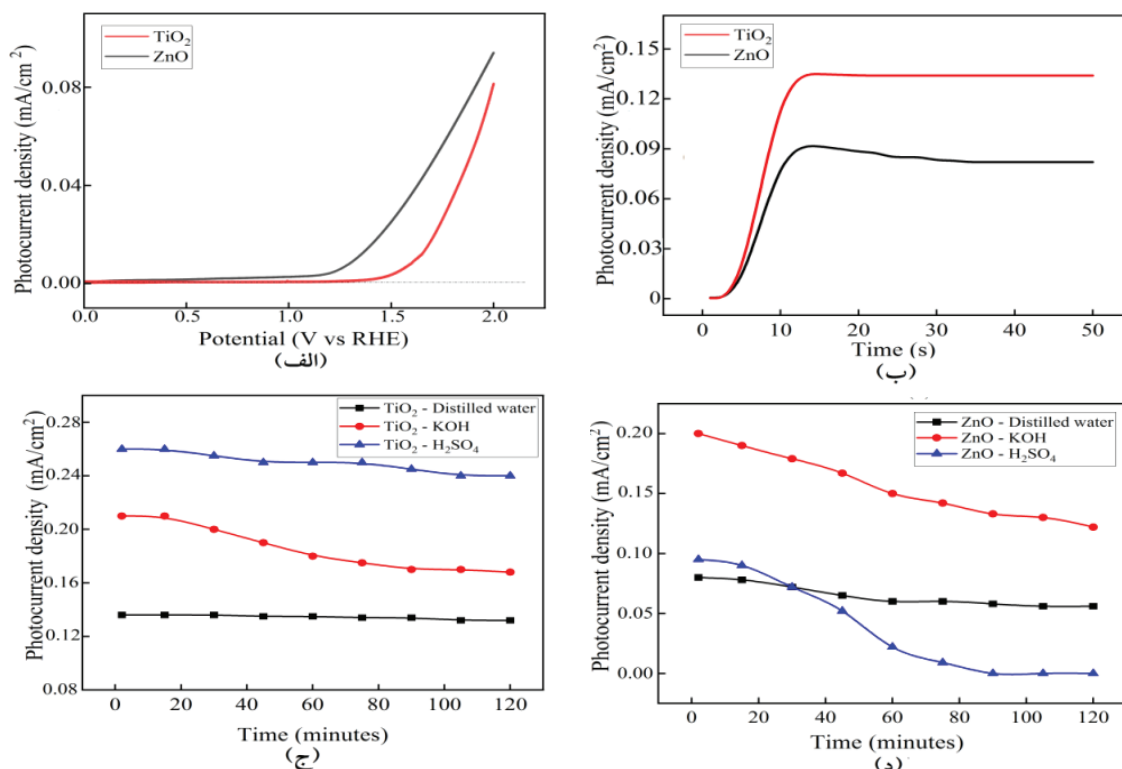
مقدار بار الکتریکی حاصل را می‌توان در رابطه‌ی زیر که به رابطه کولومتری معروف است، قرار داد:

$$n = \frac{W_m Q}{W F}$$

در این رابطه، n تعداد الکترون‌های شرکت‌کننده در فرآیند الکترودی در هر مول از آنالیت است. W_m جرم مولی الکترولیت و W جرم الکترولیت استفاده‌شده در فرآیند و F نیز ثابت فاراده بوده و برابر است با:

$$F = N_A \times e \approx 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

در رابطه فوق، N_A عدد آووگادرو و e بار الکترون است. در این آزمایش، کسر W_m/W برابر $0/1$ انتخاب شده است. می‌دانیم هر 4 الکترون با دو مولکول هیدروژن هم‌ارز است و جرم یک مولکول هیدروژن برابر $10^{-24} \times 3/32$ گرم و چگالی آن برابر $0/08988$ گرم بر لیتر است. با این داده‌ها، میزان گاز هیدروژن تولیدشده برای اکسید روی حدود $4/2$ میکرولیتر و برای دی‌اکسید تیتانیم حدود $6/6$ میکرولیتر است.



شکل ۳: الف) آزمایش سه الکترودی (I-V)، ب) آزمایش دو الکترودی (I-t)، ج) نمودار پایداری نمونه اکسید روی در محیط اسیدی، بازی و خنثی، د) نمودار پایداری نمونه دی‌اکسید تیتانیم در محیط اسیدی، بازی و خنثی

به‌منظور مطالعه پایداری بلندمدت فوتوآندهای اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم و نیز تاثیر pH الکترولیت بر چگالی فوتوجریان، رفتار نوری سه نمونه مجزا از هر فوتوآند در داخل الکترولیت‌های اسیدی، بازی و خنثی در بازه زمانی دو ساعت با آزمایش دو الکترودی مورد مطالعه گرفت. الکترولیت اسیدی محلول $0/5$ مولار اسید سولفوریک، الکترولیت بازی محلول $0/5$ مولار هیدروکسید سدیم و الکترولیت خنثی آب مقطر انتخاب شد. نتیجه اول این است که چگالی جریان دی‌اکسید تیتانیم در هر سه الکترولیت بیش‌تر از چگالی جریان اکسید روی است. همچنین، باتوجه به شکل ۳-ج، چگالی فوتوجریان اکسید روی در شروع آزمایش، در داخل هر دو الکترولیت اسیدی و بازی به دلیل حضور یون‌ها از الکترولیت خنثی بیش‌تر است؛ اگرچه در داخل الکترولیت خنثی چگالی فوتوجریان پایداری بیش‌تری را با گذشت زمان نشان می‌دهد. الکترولیت اسیدی باعث خوردگی اکسید روی شده و فوتوجریان پس از گذشت یک ساعت به صفر میل می‌کند. همچنین، فوتوآند اکسید روی در محیط بازی چگالی جریان و در نتیجه بازده بالاتری دارد؛ افت جریان مربوط به این نمونه را می‌توان به کاهش عملکرد سلول با گذشت زمان نسبت داد که این کاهش در الکترولیت خنثی نیز



قابل رویت است. بنابراین، برای محیط‌های بازی، فوتوآند اکسید روی انتخاب مناسب‌تری خواهد بود. شکل ۳-د عملکرد فوتوآند دی‌اکسید تیتانیم را در داخل سه نوع الکترولیت نشان می‌دهد. در این مورد نیز چگالی فوتوجریان در شروع آزمایش، در داخل هر دو الکترولیت اسیدی و بازی به دلیل حضور یون‌ها از الکترولیت خنثی بیش‌تر است و این شرایط با گذشت زمان حفظ می‌شود. جریان فوتوآند دی‌اکسید تیتانیم و در نتیجه بازده آن در الکترولیت اسیدی بیش‌تر بوده و پایداری بهتری ارائه می‌دهد. همچنین، اثری از خوردگی در این الکترود مشاهده نمی‌شود. در اینجا نیز افت جریان مربوط به کاهش عملکرد سلول با گذشت زمان است. در نهایت، برای محیط‌های اسیدی، فوتوآند دی‌اکسید تیتانیم کاندیدای مناسب‌تری خواهد بود.

باتوجه به این که اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیوم به صورت گسترده به‌عنوان ماده پایه و اصلی در ساخت سلول‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شوند، می‌توان مقایسه‌ای از نتایج قبلی ارائه‌شده و این پژوهش را انجام داد. آنچه مسلم است در همه کارهای قبلی گزارش‌شده، در کنار گزارشی از رفتار ماده خالص، تاثیر یک نوع افزودنی به ساختار ماده پایه استفاده شده است. اما مقایسه بین این دو ماده اساسی در گزارشات وجود ندارد. با توجه به این که شرایط محیطی تاثیر زیادی بر پایداری سلول‌های خورشیدی دارند، مقایسه رفتار این دو ماده در شرایط مختلف ضروری به نظر می‌رسد. جدول ۱ گزارشی از کارهای پژوهشی قبلی و مقایسه آن با نتایج کار حاضر را ارائه می‌دهد. تاکید بر این نکته ضروری است که برخلاف برخی گزارشات قبلی، در کار حاضر بایاس اضافی به سیستم اعمال نشده و فوتوجریان گزارش‌شده فقط ناشی از تابش نور به فوتوالکترود است.

جدول ۱: مقایسه‌ای از نتایج پژوهش‌های قبلی با نتایج کار حاضر

مرجع	چگالی فوتوجریان	نوع الکترولیت	نورتابشی	روش سنتز	فوتوالکترود پایه
[۳۲]	0.09 mA/cm^2	$0.5 \text{ Molar Na}_2\text{SO}_4$	ماوراء بنفش	سل ژل	ZnO
[۳۳]	0.06 mA/cm^2	1 Molar NaOH	ماوراء بنفش	سلووترمال	ZnO
[۳۴]	0.08 mA/cm^2	$0.5 \text{ Molar Na}_2\text{SO}_4$	مرئی	شیمیایی	ZnO
[۳۵]	0.22 mA/cm^2	$1 \text{ Molar H}_2\text{SO}_4$	مرئی	سل ژل	TiO ₂
[۳۶]	0.02 mA/cm^2	$1 \text{ Molar Na}_2\text{SO}_4$	مرئی	شیمیایی	TiO ₂
[۳۷]	0.074 mA/cm^2	مخلوط $0.028 \text{ Molar Na}_2\text{S}$ و $0.032 \text{ Molar Na}_2\text{SO}_4$	مرئی	-	TiO ₂
پژوهش حاضر	0.26 mA/cm^2	$0.5 \text{ Molar H}_2\text{SO}_4$	مرئی	سل ژل	TiO ₂
پژوهش حاضر	0.20 mA/cm^2	1 Molar KOH	مرئی	سل ژل	ZnO

۴- نتیجه‌گیری

باتوجه به محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی و افزایش آلودگی محیط زیست، استفاده از انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر یکی از ضرورت‌های آینده زندگی بشر است. این پژوهش، به معرفی ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوالکتریکی بلورهای نانو ساختار اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم به‌عنوان مواد پایه و اصلی برای ساخت سلول‌های فوتوالکترروشیمیایی با هدف تولید گاز هیدروژن به‌عنوان سوخت آینده جهان می‌پردازد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که لایه نازک بلوری اکسید روی با ساختار شش‌وجهی و رتزی و لایه نازک بلوری دی‌اکسید تیتانیم با فاز آناتاز با اندازه بلورک‌های به ترتیب ۲۱ و ۱۳ نانومتر، هر دو دارای ریزساختار همگن با دانه‌های کروی هستند. همچنین، قله جذب ذاتی اکسید روی در طول موج ۳۶۳ نانومتر و قله جذب اکسایتونی آن در ۲۹۳ نانومتر، و نیز قله جذب دی‌اکسید تیتانیم در طول موج ۳۰۰ نانومتر مشاهده شد که معادل گاف انرژی به ترتیب ۳/۲۴ و ۳/۴۶ الکترون‌ولت برای این دو ماده است. نرخ باز ترکیب الکترون-حفره و مقدار مقاومت انتقال بار در نمونه دی‌اکسید تیتانیم کم‌تر است؛ یعنی جداسازی حامل‌های بار تولیدشده در این نمونه بهتر صورت می‌گیرد که این پدیده، کارایی بهتر سلول‌ها و افزایش بازده آن‌ها را در پی خواهد داشت. با افزایش مقدار ولتاژ اعمالی، جریان نمونه دی‌اکسید تیتانیم با شیب بیش‌تری افزایش یابد؛ در مقابل، ولتاژ آستانه مربوط به نمونه اکسید روی پایین‌تر بوده و به مقدار نظری ولتاژ تجزیه آب (۱/۲۳ ولت (در مقابل RHE)) بسیار نزدیک است. در نهایت،



بررسی پایداری نمونه‌ها در محیط اسیدی، بازی و خنثی حاکی از پایداری خوب و جریان بالای اکسید روی در محیط بازی است در حالی که الکترولیت اسیدی باعث خوردگی اکسید روی می‌شود؛ چگالی جریان فوتوآند دی‌اکسید تیتانیم و در نتیجه بازده آن در الکترولیت اسیدی بیش‌تر بوده و پایداری بهتری ارائه می‌دهد و نیز، اثری از خوردگی در این الکتروود مشاهده نمی‌شود. نتایج حاصل می‌تواند منبع خوبی برای مطالعات بعدی، مانند آلایدن مواد سنتز شده با انواع مواد معدنی و آلی، جهت بهبود عملکرد سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی و افزایش بازده تولید هیدروژن باشد.

مراجع

- [1]. Nowotny J, Sorrell CC, Sheppard LR, Bak T. Solar-hydrogen: environmentally safe fuel for the future. *International journal of hydrogen energy*. 2005 Apr 1; 30(5):521-44.
- [2]. Ziani A, Al-Shankiti I, Khan MA, Idriss H. Integrated photo-electrocatalytic (PEC) systems for water splitting to hydrogen and oxygen under concentrated sunlight: Effect of internal parameters on performance. *Energy & Fuels*. 2020 Aug 30; 34(10):13179-85.
- [3]. Dong Z, Chen M, Qin D, Han S. Recent advances and perspective of modified TiO₂-based photoanodes toward photoelectrochemical water splitting. *Fuel*. 2024 Oct 1; 373:132366.
- [4]. Rosman NN, Yunus RM, Shah NR, Shah RM, Arifin K, Minggu LJ, Ludin NA. An overview of co-catalysts on metal oxides for photocatalytic water splitting. *International Journal of Energy Research*. 2022 Jul; 46(9):11596-619.
- [5]. Aldosari OF, Hussain I. Unlocking the potential of TiO₂-based photocatalysts for green hydrogen energy through water-splitting: Recent advances, future perspectives and techno feasibility assessment. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024 Mar 15; 59:958-81.
- [6]. Liccardo L, Lushaj E, Dal Compare L, Moretti E, Vomiero A. Nanoscale ZnO/ α -Fe₂O₃ heterostructures: toward efficient and low-cost photoanodes for water splitting. *Small Science*. 2022 Mar; 2(3):2100104.
- [7]. Toupin J, Strubb H, Kressman S, Artero V, Krins N, Laberty-Robert C. CuO photoelectrodes synthesized by the sol-gel method for water splitting. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019 Jan 15; 89:255-63.
- [8]. Guo ML, Wan SP, Li CL, Zhang K. Graphene oxide as a hole extraction layer loaded on BiVO₄ photoanode for highly efficient photoelectrochemical water splitting. *Rare Metals*. 2022 Nov; 41(11):3795-802.
- [9]. Guo P, Tang Y, Cheng J, Mo R, Luo J, Li H. Improving Cu₂ZnSnS₄-Based Photocathodes for Solar Water Splitting via SnO₂ Overlayers. *ACS Energy Letters*. 2024 Nov 25; 9:6055-63.
- [10]. O'regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature*. 1991 Oct 24; 353(6346):737-40.
- [11]. Hagfeldt A, Grätzel M. Molecular photovoltaics. *Accounts of chemical research*. 2000 May 16; 33(5):269-77.
- [12]. Marlinda AR, Yusoff N, Sagadevan S, Johan MR. Recent developments in reduced graphene oxide nanocomposites for photoelectrochemical water-splitting applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020 Apr 17; 45(21):11976-94.
- [13]. Azmayesh R, Naghshara H, Aref SM, Ghafouri M, Siahshalan M. The effect of GO content on the improvement of efficient water splitting applications in ZnO/GO nanocomposites. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024 Sep 26; 84:511-20.
- [14]. Li D, Haneda H, Hishita S, Ohashi N. Visible-light-driven N⁻ F⁻ codoped TiO₂ photocatalysts. 1. Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization. *Chemistry of Materials*. 2005 May 17; 17(10):2588-95.
- [15]. Hamdani IR, Bhaskarwar AN. Recent progress in material selection and device designs for photoelectrochemical water-splitting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021 Mar 1; 138:110503.
- [16]. Sawal MH, Jalil AA, Khusnun NF, Hassan NS, Bahari MB. A review of recent modification strategies of TiO₂-based photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting performance. *Electrochimica Acta*. 2023 Sep 3:143142.
- [17]. Zhang Z, Wang S, Bao M, Ren J, Pei S, Yu S, Ke J. Construction of ternary Ag/AgCl/NH₂-UiO-66 hybridized heterojunction for effective photocatalytic hexavalent chromium reduction. *Journal of colloid and interface science*. 2019 Nov 1; 555:342-51.
- [18]. Keis K, Lindgren J, Lindquist SE, Hagfeldt A. Studies of the adsorption process of Ru complexes in nanoporous ZnO electrodes. *Langmuir*. 2000 May 16; 16(10):4688-94.
- [19]. Chandiran AK, Abdi-Jalebi M, Nazeeruddin MK, Grätzel M. Analysis of electron transfer properties of ZnO and TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells. *ACS nano*. 2014 Mar 25; 8(3):2261-8.
- [20]. Meziane K, El Hichou A, El Hamidi A, Mansori M, Liba A, Almaggoussi A. On the sol pH and the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*. 2016 May 1; 93:297-302.
- [21]. Naseri N, Amiri M, Moshfegh AZ. Visible photoenhanced current-voltage characteristics of Au: TiO₂ nanocomposite thin films as photoanodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010 Feb 25; 43(10):105405.
- [22]. Tian J, Chen L, Yin Y, Wang X, Dai J, Zhu Z, Liu X, Wu P. Photocatalyst of TiO₂/ZnO nano composite film: preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange. *Surface and Coatings*



- Technology. 2009 Sep 25; 204(1-2):205-14.
- [23]. Cullity BD, Smoluchowski R. Elements of X-ray Diffraction. Physics Today. 1957 Mar 1; 10(3):50.
- [24]. Alias SS, Ismail AB, Mohamad AA. Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation. Journal of Alloys and Compounds. 2010 Jun 11; 499(2):231-7.
- [25]. Shankar S, Saroja M, Venkatachalam M, Muthukumarasamy N, Kumar V. Influence of pH on structural and optical properties of spin coated ZnO thin films. IJIRSET. 2014; 2:8990-3.
- [26]. Asahi R. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxide. Science. 2001; 293:26.
- [27]. Chu D, Yuan X, Qin G, Xu M, Zheng P, Lu J, Zha L. Efficient carbon-doped nanostructured TiO₂ (anatase) film for photoelectrochemical solar cells. Journal of Nanoparticle Research. 2008 Feb; 10:357-63.
- [28]. Graf C, Ohser-Wiedemann R, Kreisel G. Preparation and characterization of doped metal-supported TiO₂-layers. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2007 May 20; 188(2-3):226-34.
- [29]. Mora ES, Barojas EG, Rojas ER, González RS. Morphological, optical and photocatalytic properties of TiO₂-Fe₂O₃ multilayers. Solar energy materials and solar cells. 2007 Sep 22; 91(15-16):1412-5.
- [30]. Draper B, Yee WL, Pedrana A, Kyi KP, Qureshi H, Htay H, Naing W, Thompson AJ, Hellard M, Howell J. Reducing liver disease-related deaths in the Asia-Pacific: the important role of decentralised and non-specialist led hepatitis C treatment for cirrhotic patients. The Lancet Regional Health-Western Pacific. 2022 Mar 1; 20.
- [31]. Razem M, Ding Y, Morozova K, Mazzetto F, Scampicchio M. Analysis of phenolic compounds in food by coulometric array detector: A review. Sensors. 2022 Oct 2; 22(19):7498.
- [32]. Ghorbani M, Abdizadeh H, Taheri M, Golobostanfard MR. Enhanced photoelectrochemical water splitting in hierarchical porous ZnO/Reduced graphene oxide nanocomposite synthesized by sol-gel method. International Journal of Hydrogen Energy. 2018 Apr 19; 43(16):7754-63.
- [33]. Chandrasekaran S, Chung JS, Kim EJ, Hur SH. Exploring complex structural evolution of graphene oxide/ZnO triangles and its impact on photoelectrochemical water splitting. Chemical Engineering Journal. 2016 Apr 15; 290:465-76.
- [34]. Sharma S, Singh S, Khare N. Enhanced photosensitization of zinc oxide nanorods using polyaniline for efficient photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. International journal of hydrogen energy. 2016 Dec 14; 41(46):21088-98.
- [35]. Naseri N, Amiri M, Moshfegh AZ. Visible photoenhanced current-voltage characteristics of Au: TiO₂ nanocomposite thin films as photoanodes. Journal of Physics D: Applied Physics. 2010 Feb 25; 43(10):105405.
- [36]. Sun WT, Yu Y, Pan HY, Gao XF, Chen Q, Peng LM. CdS quantum dots sensitized TiO₂ nanotube-array photoelectrodes. Journal of the American Chemical Society. 2008 Jan 30; 130(4):1124-5.
- [37]. Mollavali M, Falamaki C, Rohani S. High performance NiS-nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays for water reduction. International Journal of Hydrogen Energy. 2016 Apr 20; 41(14):5887-901.



Investigation of Structural, Optical, and Photoelectrical Properties of ZnO and TiO₂ Photoanodes for Solar Hydrogen Generation

Sajedeh Mohammadi Aref^{1,2*}, Mahnaz Siahshalan¹, Hamid Naghshara^{1,2}, Rasoul Azmayesh Kondrood¹

¹ Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Iran

² Research Institute of Applied Physics & Astronomy, University of Tabriz, Tabriz, Iran

* mohammadiaref@tabrizu.ac.ir

Abstract: Crystalline nanostructured zinc oxide and titanium dioxide thin layers were prepared using the spin-coating method. Their structural and optical properties were characterized using X-ray diffraction spectroscopy, scanning electron microscopy, UV-visible absorption spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy. Additionally, their photoelectrochemical properties were investigated by conducting three-electrode test and electrochemical impedance spectroscopy. Finally, their short-term and long-term electrochemical stability in acidic, alkaline, and neutral environments was studied. The results indicate that the synthesized materials are crystalline and nanostructured. The UV-visible absorption spectrum of zinc oxide exhibits a wider range, and its threshold voltage in the three-electrode test is closer to the theoretical value for water splitting; its photocurrent is higher in alkaline environments, while acidic conditions lead to corrosion and degradation. In contrast, the electrochemical impedance and recombination rate of electrons and holes in titanium dioxide are lower, resulting in a higher photocurrent and, consequently, increased efficiency; its photocurrent is greater in acidic conditions, with no corrosion observed. Ultimately, the chemical stability of titanium dioxide was assessed to be better than that of zinc oxide.

Keywords: Water splitting, Photoelectrochemical properties, Solar hydrogen, Electrochemical stability.