کاربرد نیمه‌رساناهای اکسیدی نانوساختار (TiO_2، ZnO، Fe_2O_3، WO_3 و ...) برای شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب

مهری مقصودی*، شاهین خامنه اصل

گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران



مهندس مهری مقصودی، نویسنده مسئول مقاله، دانشگاه تبریز

* m.maghsoudi9372@gmail.com

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

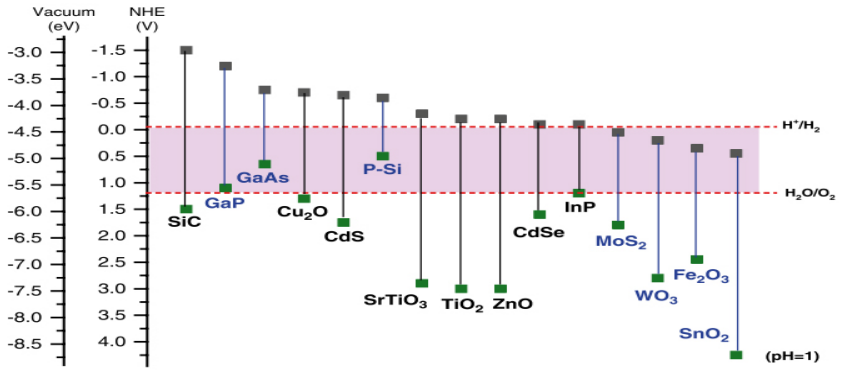
لمات کلیدی: نیمه‌رسانا؛ اکسید فلزات؛ نانوساختار؛ شکافت آب.

۱- مقدمه

متأسفانه بیشتر منابع انرژی ما از منابع متداول غنی از کربن حاصل می‌شوند که بتدریج کاهش می‌یابند و تأثیر منفی بر طبیعت می‌گذارند. بنابراین میزان جستجوی راه حل این مشکل در منابع تجدیدپذیر بسیار زیاد است. شکافت آب با استفاده از نور خورشید برای تولید هیدروژن (به عنوان منبع انرژی پاک، پایدار و فراوان) یکی از گزینه‌ها برای تولید انرژی است [۱، ۲]. در این مورد، اهمیت تجهیزات و دستگاه‌های جمع‌آوری نور خورشید برای استفاده از انرژی پایدار افزایش می‌یابد و مصرف سوخت‌های فسیلی را کاهش می‌دهد. از این‌رو محققان تحقیق و پژوهش‌های فراوانی بمنظور طراحی کاتالیست مناسب و بهبود بازده آن انجام دادند بطوری‌که تحت تشعشع نور خورشید بویژه در محدوده مرئی بطور موثری عمل کند [۳، ۴]. برای اولین بار فوجیشیما و هوندا تجزیه فوتوالکتروکاتالیستی آب روی الکترودهای TiO_2 و پلاتین و تولید اکسیژن و هیدروژن را گزارش کردند [۵]. اکسیدهای فلزی (بصورت منفرد/ترکیبی) متداول‌ترین فوتوکاتالیست‌های مورد مطالعه هستند زیرا علیرغم گاف انرژی وسیع، بیشترین پایداری را دارند. با توجه به توان قوی اکسیداسیون یا احیا (یا هر دو) این اکسیدهای تهییج شده با نور برای شکافت آب بکار می‌روند. تعداد زیادی اکسیدهای فلزی مانند TiO_2، ZnO، Fe_2O_3، WO_3، $BiVO_4$، $SrTiO_3$ و موادی از این قبیل، با مورفولوژی‌های مختلفی برای شکافت آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶]. گاف انرژی برخی از فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانای اکسیدی برای شکافت آب گسترده‌تر از ۳ الکترون ولت است از اینرو جذب نور خورشید فقط به محدوده ماوراء بنفش (UV) آن محدود می‌شود و به بهبود بازده تبدیل کل انرژی خورشیدی نیاز دارند. ساختار نواری انواع نیمه‌رساناها و پتانسیل‌های کاهش- اکسایش برای شکافت آب در شکل ۱ نشان داده شده است [۷].

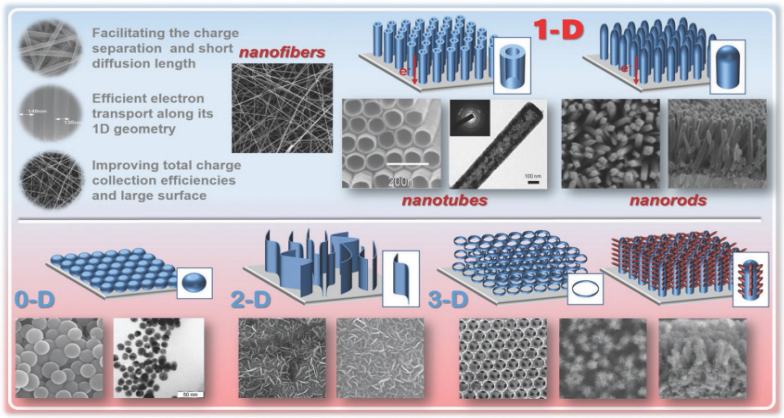
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.2.62.4.8]



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

بهبود بازده شکافت آب به مورفولوژی، ساختار و خواص الکترونی فوتوالکترود وابسته است. مواد کریستالی بسیار منظم در مقایسه با مواد آمورف عملکرد بسیار بهتری نشان می‌دهند. نانومواد را میتوان از نظر ابعاد به نانوساختارهای صفر، یک، دو و سه بعدی طبقه‌بندی کرد (شکل۲) [۸].



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

نانوساختارهای یک بعدی شامل نانومیله (نانومیله TiO_2، نانومیله ZnO و نانومیله WO_3 و ...)، نانوسیم (نانوسیم TiO_2، نانوسیم ZnO و ...) و نانولوله (نانولوله TiO_2، نانولوله ZnO و ...) فوتوالکترودهای مناسبی برای فرآیند شکافت آب هستند. ساختار یک بعدی میزان نفوذ حامل‌های بار را در یک جهت افزایش و میزان بازترکیب جفت الکترون- حفره را کاهش می‌دهند [۹]. نانوساختارهای صفر بعدی (نقاط کوانتومی[1]) مانند نقاط کربنی، نقاط کوانتومی CdS و نقاط کوانتومی گرافن و ... جذب موثر نور مرئی و فعالیت فوتوکاتالیستی بسیار خوبی را نشان می‌دهند. از این‌رو زمانی‌که نیمه‌رسانا با نقاط کوانتومی دارای گاف انرژی مناسب آراییده شود، میزان بازترکیب الکترون- حفره کاسته می‌شود [۱۰، ۱۱]. مهمترین مزیت نانومواد‌های اکسیدی تنظیم گاف انرژی آنهاست. محدود کردن گاف انرژی به جذب محدوده وسیعی از نور خورشید کمک می‌کند. گاف انرژی مناسب برای شکافت موثر آب برابر با ۱/۶ تا ۲/۲ الکترون ولت است. محدود کردن گاف انرژی با ورود عوامل پذیرنده[2] و دهنده[3] درون نیمه‌رسانا امکان پذیر است [۱۲].

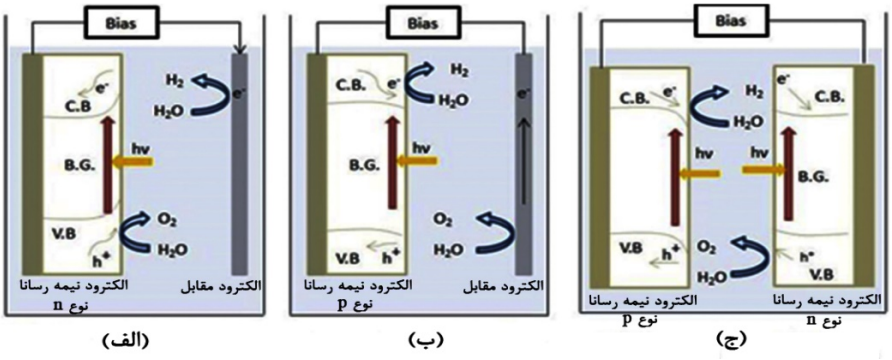
۲- نقش نیمه‌رساناهای اکسیدی در شکافت آب

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

[1] quantum dots (QDs)
[2] acceptor
[3] donor

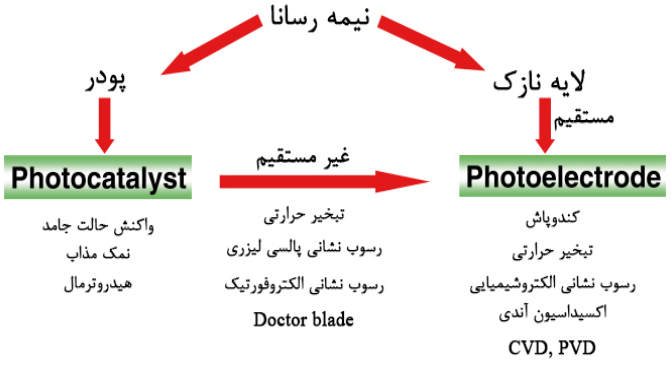
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.2.62.4.8]

در حالی‌که الکترون‌ها از زیرلایه به الکترود مقابل[1] منتقل می‌شوند. در الکترود مقابل نیز یون هیدروژن (H^+) به مولکول هیدروژن (H_2) احیا می‌شود. در مقابل، الکترود نیمه‌رسانا از نوع p مولکول‌های H_2 و O_2 را بترتیب در سطح الکترود نیمه‌رسانا و الکترود مقابل تولید می‌کند. طرحواره شکافت فوتوالکتروکاتالیستی آب با استفاده از نیمه‌رساناهای نوع n و نوع p در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۳]. فوتوالکترود بکار رفته در شکافت آب باید الزامات زیر را برآورده سازد: ۱- جذب موثر نور مرئی به عبارتی گاف انرژی در محدوده ۱/۶ تا ۲/۲ الکترون ولت باشد، ۲- جداسازی موثر و انتقال سریع جفت الکترون- حفره حاصل از نور بمنظور جلوگیری از بازترکیب، ۳- موقعیت مطلوب لبه نوار هدایت و ظرفیت نسبت به پتانسیل کاهش- اکسایش آب، ۴- پایداری شیمیایی بالا در الکترولیت و ۵- هزینه پایین. به منظور بهبود طول عمر سیستم PEC، ماده نیمه‌رسانا باید از پایداری الکتروشیمیایی کافی برخوردار باشد به گونه‌ای که حامل‌های بار در سطح آن فقط به واکنش‌های شکافت آب و بدون هرگونه واکنش جانبی (یعنی خوردگی الکترود) منجر شوند [۱۴].



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

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



شکل ۴- روش‌های آماده‌سازی فوتوکاتالیست و فوتوالکترود [۷]

۲-۱- دی اکسید تیتانیم (TiO_2)

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

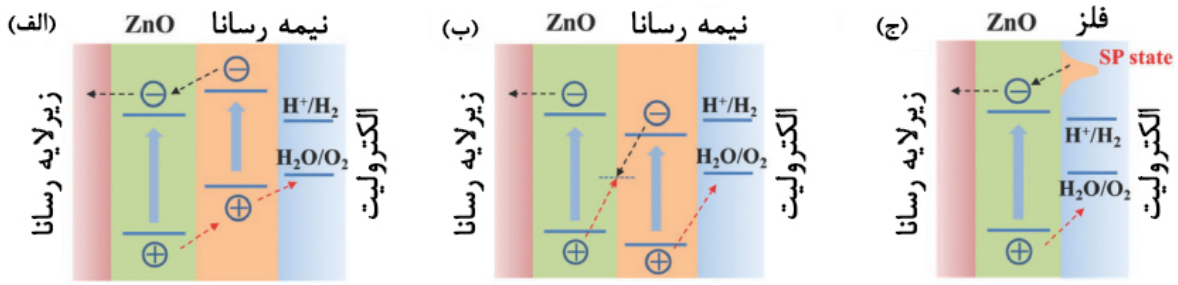
[1] counter

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.2.62.4.8]

دلیل گاف انرژی ۳/۰۳- ۳/۱۸ الکترون ولت، راندمان ضعیف در جذب نور خورشید دارد. در بین انواع نانومواد TiO_2، نانولوله TiO_2 ساختار مناسبی است. اندازه و شکل TiO_2 تاثیر قابل توجهی بر بازده تبدیل دارد. نانولوله‌های تیتانیای آنیل شده (بلوری) در مقایسه با تیتانیای آمورف جریان نوری بیشتری نشان می‌دهد. نانولوله‌های آمورف تیتانیا را میتوان در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد بلوری کرد. نانولوله های منظم با مساحت سطح زیاد، چگالی جریان و در نتیجه میزان هیدروژن بیشتری ایجاد می‌کنند [۱۶]. در پژوهشی مولوی و همکاران آرایه‌های نانولوله‌ای TiO_2 را با نیتروژن و کربن آلاییده و سپس با نانوذرات NiS/ CdS/ ZnS از طریق روش سیلار[1] اصلاح کردند. از این طریق افزایش قابل توجهی در فعالیت فوتوالکتروشیمیایی آرایه‌های TiO_2 حاصل شد بطوریکه جریان نوری $18/79 mA/cm^2$ و بازده تبدیل فوتون به جریان[2] ۸۲٪ حاصل شد [۱۷].

۲-۲-اکسید روی (ZnO)

نانومواد ZnO بطور گسترده برای کاربرد شکافت فوتوکاتالیستی و فوتوالکتروشیمیایی آب بکار می‌روند. ZnO از نوع نیمه‌رسانای n بوده و دارای گاف انرژی ۳/۳ الکترون ولت است و خواص نوری- الکترونی مشابه با TiO_2 است. سطح و ساختار اکسید روی بر انتقال الکترون در فصل مشترک فوتوالکترود/ الکترولیت تاثیر دارد [۱۸]. در پژوهشی، کانگ و همکاران تاثیر فصل مشترک (جامد/ جامد و جامد/ الکترولیت) را بر جذب موثر نور و وضعیت حامل‌های بار در شکافت آب بررسی کردند. روش‌های مهندسی فصل مشترک در فوتوآند ZnO با ساختار ناهمگن در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۹].



شکل ۵- مهندسی فصل مشترک در فوتوآند با ساختار ناهمگن مبتنی بر ZnO و جزء ثانویه [۱۹]

۲-۳- هماتیت (Fe_2O_3)

هماتیت یکی دیگر از نیمه‌رساناهای نوع n در فرآیند شکافت آب هست. در مقایسه با سایر مواد، هماتیت دارای گاف انرژی محدودتری (تقریبا ۲/۱ الکترون ولت) است که باعث جذب ۴۰ درصد نور خورشید می‌شود. در مقایسه با سایر فوتوآندها، هماتیت علاوه بر سازگاری، فراوانی و کم هزینه بودن در اکثر محیطهای آب دارای پایداری شیمیایی عالی است [۲۰]. میزان بالای بازترکیب الکترون- حفره و نفوذ محدود بار و موقعیت تراز ظرفیت هماتیت از معایب آن است. روش سنتز و مورفولوژی هماتیت نقش مهمی در کنترل بازده فوتوالکتروکاتالیست دارند. دما نیز بر هم‌راستایی و همترازی نانومیله‌های هماتیت تاثیر دارد. نانومیله‌های بسیار منظم افزایش در پاسخ فوتوالکتروشیمیایی را نشان می‌دهند که عمدتا میتوان به کاهش مقاومت انتقال بار درون الکترود و در امتداد فصل مشترک الکترود و الکترولیت نسبت داد [۲۱]. شارما[3] و همکاران روش‌های مختلف اصلاح و بهبود هماتیت بخصوص اصلاح سطح را بمنظور دستیابی به جریان نوری و بازده بیشینه معرفی کردند. روش‌های اصلاح هماتیت شامل کنترل مورفولوژی، آلایش و شکلگیری اتصالات و ساختارهای ناهمگن برای بهبود انتقال بار در بالک و در فصل مشترک الکترولیت/ نیمه‌رسانا است [۲۲].

۲-۴-تری اکسید تنگستن (WO_3)

نانومواد تری اکسید تنگستن از نوع نیمه‌رسانای نوع n بوده و دارای گاف انرژی ۲/۵ تا ۲/۷ الکترون ولت است. مزایای WO_3

[1] successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)
[2] incident photon to current efficiency (IPCE)
[3] Sharma

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.2.62.4.8]

بلورینگی بالا، تخلخل، توانایی جذب ۱۲٪ از تشعشع خورشید و پایداری شیمیایی خوب است. بازده شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب با WO_3 را میتوان با استفاده از دوپانت‌ها و کامپوزیت‌ها و ساختارهای ناهمگن بهبود داد. با ایجاد چنین ساختارهایی، عملکرد فوتوالکتروشیمیایی را افزایش می‌دهند از طرف دیگر میزان بازترکیب جفت الکترون- حفره را کاهش و خاصیت نفوذ و انتقال حامل‌های بار را بهبود می‌بخشند [۲۳، ۲۴]. طی پژوهشی، لی[1] و همکاران فوتوالکترود WO_3/CdS/NiOOH/Co-Pi را برای شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب تهیه کرده و آزمایشات PEC را انجام دادند. جریان نوری برابر $۲/۵۹mA/cm^2$ بدست آمد که ۶/۴ برابر الکترود WO_3 است [۲۵].

۳- نتیجه‌گیری

مواد نانوساختار مبتنی بر اکسید فلزی (TiO_2، ZnO، Fe_2O_3، WO_3 و...) به عنوان فوتوالکترود موثر در شکافت فوتوکاتالیستی و فوتوالکتروشیمیایی آب بکار می‌روند. هر یک از این نیمه‌رساناهای اکسیدی مزایا و معایبی دارند و بمنظور افزایش بازده شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب بطور گسترده مورد پژوهش قرار می‌گیرند. بازده واکنش شکافت آب تحت تاثیر فرآیند انتقال الکترون، گاف انرژی، ساختار نواری و مورفولوژی نیمه‌رساناها است. با تنظیم سطوح گاف انرژی، می‌توان خصوصیات الکترونی نانومواد را تغییر داد. ترکیب نانومواد در نیمه‌رساناها باعث کاهش گاف انرژی شده و امکان جذب نور بیشتری را فراهم می آورد. نانوساختارها بطور موثری بارها را انتقال داده و برای فرآیندهای اکسیداسیون و احیا، الکترون‌ها و حفرات را در فصل مشترک آب- نانومواد تزریق می‌کنند. در میان مورفولوژی‌های مختلف فوتوالکترودها، نانولوله‌ها با مساحت سطح بالا، انتقال حامل‌های بار را تسهیل و نرخ واکنش کاهش- اکسایش را افزایش می‌دهند. بطور کلی، برای افزایش بازده، فوتوالکترودهای نیمه‌رسانا را می‌توان اصلاح کرد مانند آلایش با عناصر فلزی- غیرفلزی، کامپوزیت‌های اکسیدهای مختلف و از همه مهمتر و موثرتر، ایجاد ساختارهای ناهمگن.

مراجع

[1] M. G. Walter et al., "Solar water splitting cells," Chemical reviews, vol. 110, no. 11, pp. 6446-6473, 2010.

[2] J. Qi, W. Zhang, and R. Cao, "Solar - to - hydrogen energy conversion based on water splitting," Advanced Energy Materials, vol. 8, no. 5, p. 2018, 1701620

[3] S. K. Saraswat, D. D. Rodene, and R. B. Gupta, "Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 89, pp. 2018 , 228-248

[4] R. Li, "Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions," Chinese Journal of Catalysis, vol. 38, no. 1, pp. 5-12, 2017.

[5] A .Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," nature, vol. 238, no. 5358, pp. 37-38, 1972.

[6] N. Chouhan, R.-S. Liu, and J. Zhang, Photochemical Water Splitting: Materials and Applications. CRC Press, 2017.

[7] G. Ma, T. Hisatomi, and K. Domen, "Semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical solar water splitting," in From molecules to materials: Springer, 2015, pp. 1-56.

[8] S. Kment et al., "Photoanodes based on TiO_2 and α-Fe_2O_3 for solar water splitting–superior role of 1D nanoarchitectures and of combined heterostructures," Chemical Society Reviews, vol. 46, no. 12, pp. 3716-3769, 2017.

[9] F. Wang, L. Song, H. Zhang, L. Luo, D. Wang, and J. Tang, "One-dimensional metal-oxide nanostructures for solar photocatalytic water-splitting," Journal of Electronic Materials, vol. 46, no. 8, pp. 4716-4724, 2017.

[10] J. Du et al., "Enhanced charge separation of CuS and CdS quantum-dot-cosensitized porous TiO_2-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting," Ceramics International, vol. 44, no. 3, pp. 3099-3106, 2018.

[11] J. Xie, J. Chen, and C. M. Li, "Self-assembling reduced graphene quantum dots on hematite photoanode for passivating surface states toward significantly improved water splitting," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 42, no. 10, pp. 7158-7165, 2017.

[12] Y.-C. Chen, Y.-S. Huang, H. Huang, P.-J. Su, T.-P. Perng, and L.-J. Chen, "Photocatalytic enhancement of hydrogen production in water splitting under simulated solar light by band gap engineering and localized surface plasmon resonance of ZnxCd1-xS nanowires decorated by Au nanoparticles," Nano Energy, vol. 67, p. 104225, 2020.

[1] Li

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.2.62.4.8]

[13] J. Joy, J. Mathew, and S. C. George, "Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting–review," international journal of hydrogen energy, vol. 43, no. 10, pp. 4804-4817, 2018.
[14] S. Choudhary et al., "Nanostructured bilayered thin films in photoelectrochemical water splitting–A review," International journal of hydrogen energy, vol. 37, no. 24, pp. 18713-18730, 2012.
[15] C. V. Reddy, K. R. Reddy, N. P. Shetti, J. Shim, T. M. Aminabhavi, and D. D. Dionysiou, "Hetero-nanostructured metal oxide-based hybrid photocatalysts for enhanced photoelectrochemical water splitting–A review," International journal of hydrogen energy, vol. 45, no. 36, pp. 18331-18347, 2020.
[16] M. Ge et al., "One‐dimensional TiO2 nanotube photocatalysts for solar water splitting," Advanced Science, vol. 4, no. 1, p. 1600152, 2017.
[17] M. Mollavali, C. Falamaki, and S. Rohani, "Efficient light harvesting by NiS/CdS/ZnS NPs incorporated in C, N-co-doped-TiO2 nanotube arrays as visible-light sensitive multilayer photoanode for solar applications," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 43, no. 19 ,pp. 9259-9278, 2018.
[18] C. F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications. Springer Science & Business Media, 2010.
[19] Z. Kang et al., "Interface engineering for modulation of charge carrier behavior in ZnO photoelectrochemical water splitting," Advanced Functional Materials, vol. 29, no. 15, p. 1808032, 2019.
[20] Y. W. Phuan, W.-J. Ong, M. N. Chong, and J. D. Ocon, "Prospects of electrochemically synthesized hematite photoanodes for photoelectrochemical water splitting: a review," Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol. 33, pp. 54-82, 2017.
[21] L. Li, C. Liu, Y. Qiu, N. Mitsuzak, and Z. Chen, "The influence of the hydrothermal temperature and time on morphology and photoelectrochemical response of α-Fe_2O_3 photoanode," Journal of Alloys and Compounds, vol. 696, pp. 980-987, 2017.
[22] P. Sharma, J. W. Jang, and J. S. Lee, "Key Strategies to Advance the Photoelectrochemical Water Splitting Performance of α‐Fe2O3 Photoanode," ChemCatChem, vol. 11, no. 1, pp. 157-179, 2019.
[23] Q. Wu et al., "Enhanced interface charge transfer via nn WO_3/Ti–Fe_2O_3 heterojunction formation for water splitting," Journal of Alloys and Compounds, vol. 803, pp. 1105-11, 11 2019.
[24] M. B. Tahir, M. Sagir, and N. Abas, "Enhanced photocatalytic performance of CdO-WO_3 composite for hydrogen production," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 44, no. 45, pp. 24690-24697, 2019.
[25] Y. Li, Z. Liu, J. Zhang, Z. Guo, Y. Xin, and L. Zhao, "1D/0D WO_3/CdS heterojunction photoanodes modified with dual co-catalysts for efficient photoelectrochemical water splitting," Journal of Alloys and Compounds, vol. 790, pp. 493-501, 2019.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-23]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.2.62.4.8]