

رسوب دهی الکتروشیمیایی هماتیت و بررسی خواص فتوالکتروشیمیایی آن جهت فرایند تجزیه آب و تولید هیدروژن

غلامرضا حیدری*

۱- استادیار، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران

*عهده دار مکاتبات: g.heidari@aut.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۶/۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۸/۲۵)

چکیده: تولید هیدروژن با استفاده از تجزیه آب تحت نور خورشید یک روش امیدوار کننده برای تولید سوخت پاک و تجدیدپذیر می‌باشد. با استفاده از نیمه هادی‌های مثبت و منفی به ترتیب به عنوان فتوکاتد و فتوآند می‌توان آب را به عناصر تشکیل دهنده آن یعنی هیدروژن و اکسیژن تجزیه نمود. از هماتیت می‌توان به عنوان فتوآند برای این منظور استفاده نمود. در این تحقیق هماتیت با استفاده از روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی ایجاد شده است. جهت تعیین فاز از تفرق اشعه ایکس استفاده شد که الگوی پراش بیانگر هماتیت با ساختار بلوری رومبوئدرال می‌باشد. مورفولوژی سطحی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده دو لایه پایینی همراه با ترک و لایه بالایی بصورت ذرات می‌باشد. مقدار جریان تحت نور با استفاده از پتانسیل روبشی خطی تحت قطع و وصل نور مرئی تعیین شدند که در پتانسیل ۰/۶۷V نسبت به الکتروآد Ag/AgCl به مقدار $2.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ بدست آمد. منحنی نایکوئیست هماتیت در پتانسیل ۰V و ۰/۶۷V با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بدست آمد و مدار معادل آنها شبیه سازی گردید و مقدار پارامترهای مربوطه بدست آمدند. همچنین با استفاده از منحنی مات-شاتکی مقدار پتانسیل فلت باند و مقدار دانسیته حامل بار به ترتیب به مقدار ۰/۳۵۷V- نسبت به مرجع Ag/AgCl و $8.4 \times 10^{-18} \text{cm}^{-3}$ بدست آمدند.

واژه های کلیدی:

هماتیت، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، فتوالکتروشیمی، تجزیه آب.

۱- مقدمه

هیدروژن به عنوان سوخت سبز و قابل ذخیره سازی را می‌توان با استفاده از نیمه هادی‌ها و فرایند تجزیه فتوالکتروشیمیایی آب تولید نمود. با برخورد نور به نیمه هادی جفت الکترون-حفره ایجاد می‌شود که الکترون و حفره به ترتیب در فرایند احیا و اکسایش آب شرکت می‌کنند [۷-۸]. از زمان کشف این پدیده توسط Fujishima و Honda در سال ۱۹۷۲ تحقیقات گسترده‌ای روی یافتن نیمه هادی مناسب برای فرایند تجزیه آب تحت نور به انجام رسیده است [۹]. نیمه هادی مناسب باید دارای خصوصیاتی از قبیل پایداری شیمیایی در آب، موقعیت مناسب

افزایش تقاضای انرژی (۳۰TW تا سال ۲۰۵۰)، کاهش منابع انرژی طبیعی، اثرات جانبی سوخت‌های فسیلی از قبیل گرم شدن کره زمین و آلودگی هوا توجهات زیادی را به سمت منابع انرژی تجدیدپذیر جلب نموده است. انرژی خورشیدی با توجه به فراهم نمودن انرژی تمیز و کافی برای تقاضای انرژی، جایگزینی ایده آل برای سوخت‌های فسیلی می‌باشد [۱]. انرژی خورشیدی را می‌توان به روش‌های مختلفی دریافت نمود که شامل کارخانه‌های حرارتی-خورشیدی [۲]، سلول خورشیدی [۳-۵]، تجزیه آب به هیدروژن [۶] و غیره می‌باشند.

رسوب‌دهی زمینه‌ی FTO بصورت آلتراسونیکی توسط مواد شوینده، استون و سپس آب مقطر شستشو داده شد. رسوب‌دهی الکتروشیمیایی هماتیت توسط سیستم سه الکترودی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات اتولب (PGSTAT204) در دمای اتاق بدون هم‌زدن انجام گرفت. شیشه‌ی رسانا، الکتروُد $Ag/AgCl$ و ورق پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروُد کاری، الکتروُد مرجع و الکتروُد کمکی استفاده گردید. محلول رسوب-دهی شامل $(1M) H_2O_2$ ، $(5mM) NH_4F$ ، $(5mM) FeCl_3$ ، $(0.1M) KCl$ بود. لایه‌ی هماتیت با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای با نرخ روبش $0.1V/s$ در محدوده پتانسیل $0.5V$ تا $0.7V$ به تعداد ۱۰۰ چرخه ایجاد شد. بعد از رسوب‌دهی، لایه هماتیت بوسیله‌ی آب شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک گردید و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای $500^\circ C$ تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. به منظور مشخصه‌یابی لایه‌ی هماتیت، از تفرق اشعه ایکس (EQUINOX 3000, INEL) به منظور تعیین فاز و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA\TESCAN) جهت مشاهده میکروساختار لایه و از طیف نگاری مرئی-ماورابنفش (APEL PD-303UV) جهت بررسی مقدار جذب نور و تعیین گاف نوار انرژی استفاده گردید. به منظور تعیین گاف نوار انرژی از حالت لایه نازک استفاده شد. آزمون فتوالکتروشیمیایی با استفاده از سیستم سه الکترودی انجام گرفت که در آن از فتوآند هماتیت به عنوان الکتروُد کاری و از الکتروُد $Ag/AgCl$ به عنوان مرجع و از ورق پلاتین به عنوان الکتروُد کمکی استفاده گردید. ولتامتری روبشی خطی با نرخ روبش $10mVs^{-1}$ در محلول $(1M) NaOH$ تحت قطع و وصل نور جهت تعیین جریان تاریکی و جریان تحت نور انجام گرفت. از لامپ مرئی با توان $150W$ در فاصله‌ی ۲۰ سانتیمتری از نمونه جهت تامین منبع نور استفاده گردید. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز در محلول $(1M) NaOH$ در حالت تاریکی با استفاده از سیستم سه الکترودی در محدوده فرکانس $(0.1-100000Hz)$ با دامنه ولتاژ $10mV$ انجام گرفت. سپس داده‌های الکتروشیمیایی با استفاده از نرم‌افزار NOVA جهت

نوارهای هدایت و ظرفیت نسبت به پتانسیل تجزیه آب و جذب حداکثری نور خورشید باشد [۶]. در میان نیمه هادی‌های اکسیدی، هماتیت به عنوان یک نیمه هادی نوع منفی با گاف نوار انرژی باریک ($2eV$) یک ماده‌ی امیدوار کننده به عنوان فتوآند برای تجزیه فتوالکتروشیمیایی آب تحت نور می‌باشد. با توجه به مشخصات هماتیت از قبیل ارزانی و غیرسمی بودن، پایداری در محیط‌های آبی و قابلیت جذب نور مرئی، این نیمه هادی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱۰-۱۱]. اگرچه دارای نقاط ضعفی از قبیل موقعیت نامناسب نوار هدایت، طول نفوذ کوتاه حفره مثبت، سینتیک پایین آزاد شدن اکسیژن، و هدایت الکتریکی ضعیف می‌باشد که استفاده از آن را محدود نموده است [۱۲]. استراتژی‌های مختلفی جهت کاهش این محدودیت‌ها از قبیل دوپ کردن، نانوساختار کردن، اعمال ولتاژ بایاس و استفاده از الکتروکاتالیست گزارش شده است [۱۳-۱۵]. هماتیت را می‌توان به سادگی با استفاده از روش‌های مختلفی از قبیل سل-ژل [۱۶]، اسپری پیرولیز [۱۷]، هیدروترمال [۱۸] و رسوب‌دهی الکتروشیمیایی [۱۹-۲۰] سنتز نمود. رسوب‌دهی الکتروشیمیایی هماتیت را می‌توان با استفاده از محلول‌های مختلفی انجام داد که منجر به میکروساختارهای مختلفی شده است [۱۹-۲۱]. در این تحقیق از محلول مشابهی با محلول مورد استفاده در مراجع [۲۱-۲۳] استفاده شده است. در این تحقیق اندکی تغییر در محلول ایجاد شده است که منجر به تغییر میکروساختار گردیده است. در این تحقیق بجای استفاده از NaF از NH_4F استفاده شده است. همچنین بعد از ایجاد لایه‌ی هماتیت روی شیشه رسانا، خواص الکتروشیمیایی و فتوالکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

جهت سنتز هماتیت و انجام آزمون‌ها از مواد شیمیایی آزمایشگاهی استفاده شده است. شیشه رسانای اکسید قلع دوپ شده با فلونور (Fluorine Doped Tin Oxide (FTO)) به عنوان زمینه جهت رسوب‌دهی الکتروشیمیایی استفاده گردید. قبل از

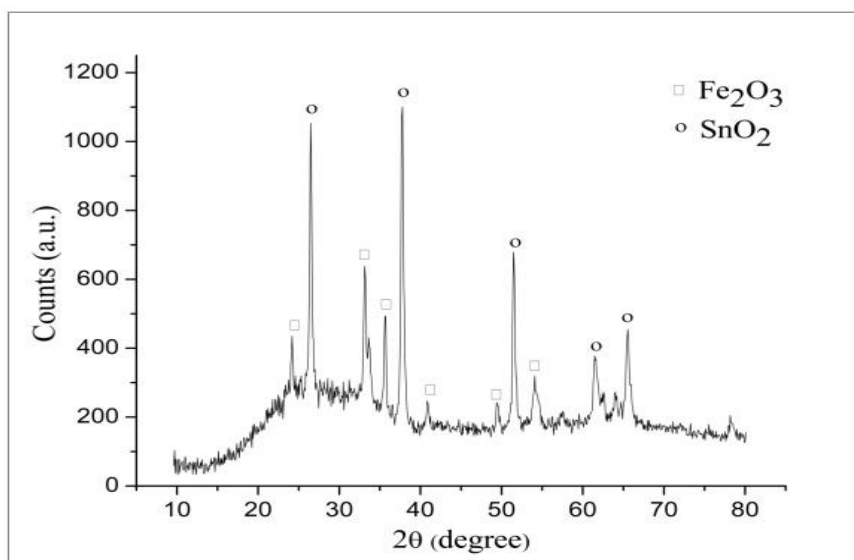


به منظور تعیین فاز لایه‌ی رسوب‌دهی شده روی زمینه شیشه‌ی رسانا، ساختار کریستالی آن توسط تفرق اشعه ایکس بررسی شد. الگوی تفرق اشعه ایکس در شکل (۱) نشان داده شده است که بیانگر فاز هماتیت با ساختار بلوری رومبوئدرال می‌باشد (۰۵۳۴-۰۱۳-PDF No: ۰۰-۰۱۳). الگوی تفرق شامل پیک‌هایی در زاویه‌های ۲۴/۲۵، ۳۳/۳۰، ۳۵/۷۶، ۴۱/۰۲، ۴۹/۶۱ و ۵۴/۳۱ می‌باشد که می‌توان به ترتیب به صفحات بلوری (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴) و (۱۱۶) اختصاص داد.

دستیابی به مدار معادل الکتروشیمیایی شبیه‌سازی شدند. منحنی مات-شاتکی با انجام طیف-سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در فرکانس ثابت ۱kHz در محلول (۱M) NaOH در محدوده پتانسیل ۰/۴۷- تا ۰/۵۷V رسم گردید. با استفاده از این منحنی پتانسیل فلت باند و دانسیته حامل بار فتوکاتد هماتیت تخمین زده شدند.

۳- نتایج و بحث

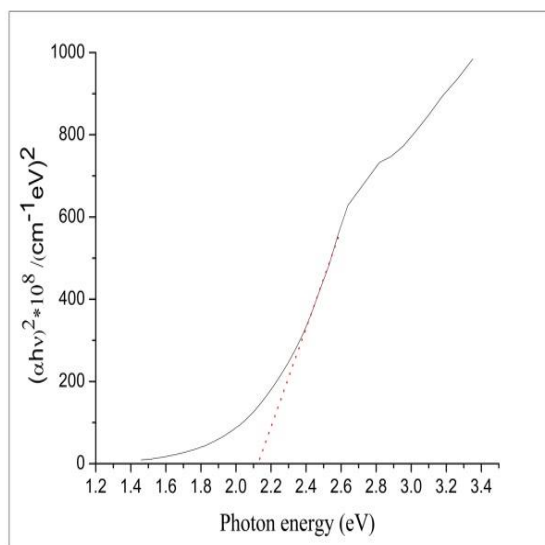
با اعمال پتانسیل منفی طبق واکنش (۱) لایه‌ی آمورف اکسی-هیدروکسید FeOOH روی سطح FTO ایجاد می‌شود [۲۴]. سپس بواسطه عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰°C ترکیب FeOOH به هماتیت تبدیل می‌شود.



شکل (۱): الگوی تفرق اشعه ایکس از لایه رسوب‌دهی شده بعد از عملیات حرارتی در دمای ۴۵۰ °C

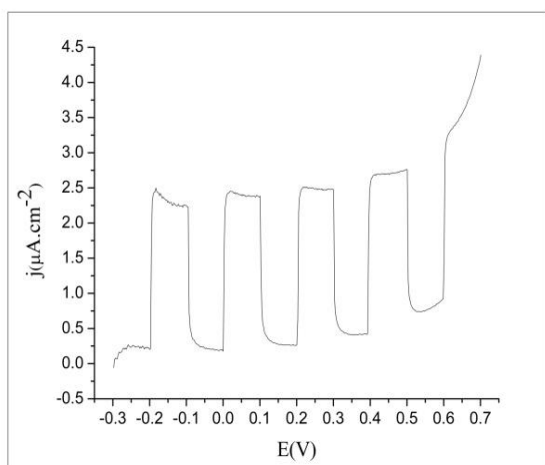
زیرین رشد نموده‌اند. وجود ترک‌ها در لایه زیرین و دانه‌های رشد یافته روی لایه زیرین منجر به یک پوشش هماتیت متخلخل شده است. این حالت میکروساختاری می‌تواند منجر به ایجاد سطح بیشتر جهت انجام فرایند فتوالکتروشیمی شود. این میکروساختار دو لایه متفاوت از نتایج تحقیقاتی که از محلول تقریباً مشابه استفاده کرده‌اند، می‌باشد.

مورفولوژی سطحی هماتیت بوسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۲) مورفولوژی سطحی لایه هماتیت سنتز شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. میکروساختار بیانگر وجود دو لایه می‌باشد که لایه زیرین دارای ترک‌هایی می‌باشد و لایه بالایی به صورت ذراتی روی لایه



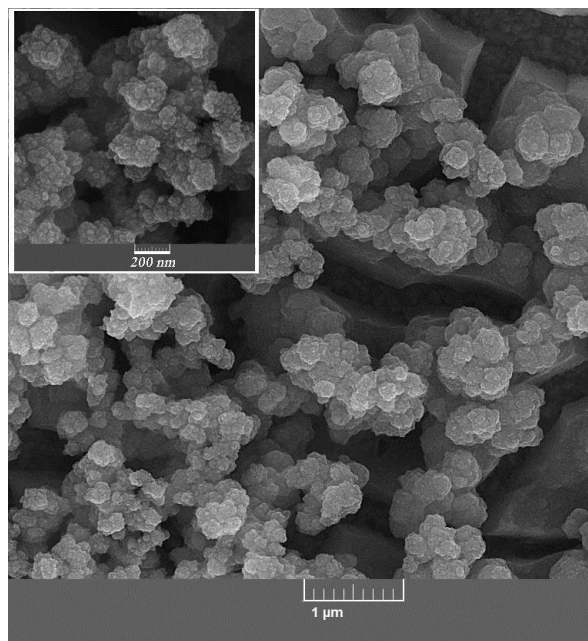
شکل (۳): منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv بر حسب رابطه $Tauc$

به منظور دستیابی به مقدار جریان تحت نور در پتانسیل‌های مختلف، ولتامتری روبشی خطی تحت جریان قطع و وصل نور انجام گرفت. شکل (۴) منحنی ولتامتری روبشی خطی هماتیت تحت قطع و وصل نور را نشان می‌دهد. مقدار جریان تحت نور در پتانسیل $0.6V$ نسبت به الکتروود $Ag/AgCl$ به مقدار $2.5 \mu A \cdot cm^{-2}$ حاصل شد.



شکل (۴): منحنی پتانسیل روبشی خطی تحت قطع و وصل نور مرئی.

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از سیستم سه الکترودی تحت تاریکی به منظور مطالعه رفتار انتقال بار فتوآند

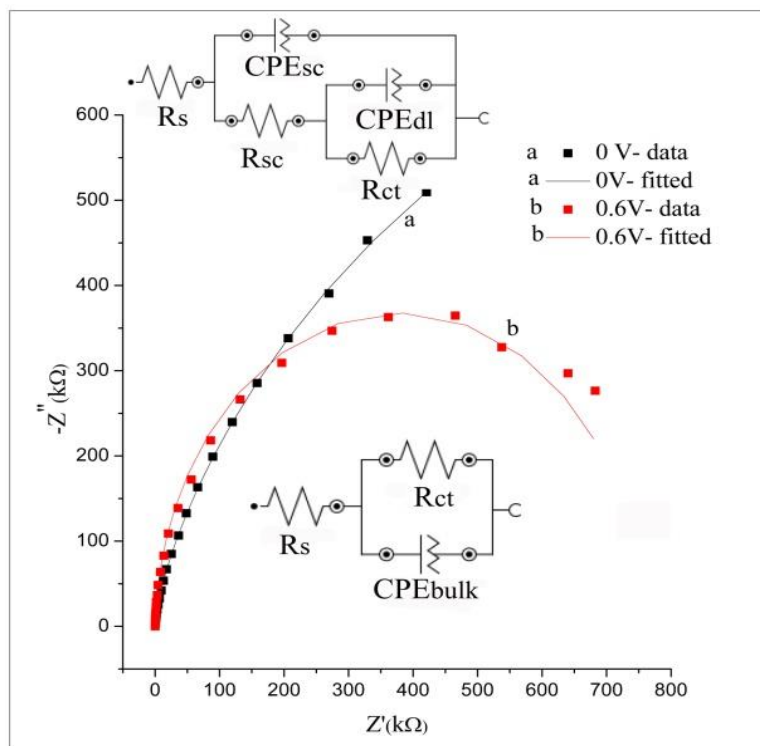


شکل (۲): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه رسوب‌دهی شده به روش الکتروشیمیایی بعد از عملیات حرارتی در دمای $500^\circ C$

مطالعه مقدار جذب نور توسط نیمه هادی یک فاکتور بسیار مهم برای بررسی خواص فتوکاتالیستی می‌باشد. به همین دلیل مقدار جذب نور در محدوده‌ی طول موج‌های مرئی و ماوراء بنفش توسط طیف‌نگاری نوری مرئی-ماوراء بنفش مورد بررسی قرار گرفت. سپس با استفاده از منحنی جذب نور و با استفاده از رابطه $Tauc$ گاف نوار انرژی هماتیت بدست آمد. بدین منظور $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv رسم شده است و با استفاده از محل تقاطع قسمت خطی منحنی با محور افقی مقدار گاف نوار انرژی به مقدار $2.1 eV$ تخمین زده شد. مقدار بدست آمده به مقادیر گزارش شده در مقاله‌ها بسیار نزدیک می‌باشد [۲۱، ۲۵]. شکل (۳) منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv را نشان می‌دهد که از منحنی جذب نور هماتیت حاصل شده است.

انجام گرفت [۲۶]. اندازه گیری امپدانس در پتانسیل ۰/۶۷ V و ۰ V نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl انجام شد. نتایج بصورت منحنی نایکوئیست ارائه شده است. منحنی نایکوئیست فتوآند هماتیت در پتانسیل ۰ V نشان دهنده وجود دو شبه دایره است که بیانگر وجود دو ثابت زمانی می باشد [۲۷]. شبه دایره اول در فرکانس های بالا مربوط به فرایند انتقال بار در بالک فتوآند و شبه دایره دوم در فرکانس پایین مربوط به فرایند الکتروشیمیایی در فصل مشترک الکتروود-الکترولیت می باشد [۲۸]. به منظور مطالعه بهتر خواص انتقال بار در فتوآند، داده های امپدانس بوسیله نرم افزار NOVA توسط یک مدار معادل شبیه سازی شد. مدار معادل در قسمت داخلی شکل (۵) ارائه شده است و پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل در جدول ۱ خلاصه شده است. مدار معادل شامل مقاومت سری مربوط به اتصالات و محلول (R_s)، مقاومت ناحیه بار فضایی (R_{sc}) و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و همچنین شامل دو خازن مربوط به خازن ناحیه بار فضایی (CPE_{sc}) و خازن لایه دوگانه (CPE_{dl}) می باشد. در پتانسیل

۰/۶۷ V، فقط یک شبه دایره در منحنی نایکوئیست مشاهده می شود که توسط یک مدار معادل ساده Randles شامل یک مقاومت سری به همراه یک خازن و مقاومت موازی شبیه سازی شد. مقدار R_{ct} به اندازه ۱۰۰ برابر بزرگتر از مقدار R_{sc} می باشد. در پتانسیل ۰/۶۷ V، هر دو مقدار R_{sc} و R_{ct} کاهش می یابد به طوری که می توان از مقدار R_{sc} صرف نظر نمود [۲۶]. براساس مقادیر بدست آمده از پارامترها، مقدار CPE_{dl} بیشتر از مقدار CPE_{sc} بود، اگرچه مقادیر آنها در گستره یکسانی است. در پتانسیل ۰/۶۷ V، مقدار ظرفیت هر دو خازن غیر ایده آل کاهش می یابد و هیچ کدام از آنها قابل صرف نظر کردن نیستند. بنابراین هر دو خازن را می توان تحت عنوان یک خازن بالک، CPE_{bulk} ، شبیه سازی نمود [۲۹]. بنابراین در پتانسیل ۰/۶۷ V، مقاومت و خازن موجود در مدار موازی RC را می توان به مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و خازن بالک (CPE_{bulk}) نسبت داد. بر اساس جدول (۱)، مقدار R_s (مقاومت شیشه رسانای FTO و اتصالات و محلول [۱۵]) به مقدار ۲۰ Ω است.



شکل (۵): منحنی نایکوئیست حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

جدول (۱): مقادیر بدست آمده از پارامترهای مدار معادل شبیه سازی شده در پتانسیل ۰.۶V و ۰.۷V

R_{ct}	CPE_{bulk}	R_{sc}	CPE_{sc}	R_s	
۷۵۹	۶۸۰ nF	--	--	۲۰,۴Ω	۰.۷
kΩ	$N=۰/۹۸$				
۲,۷۶	۱/۱۸μF	۹۲, ۳	۹۱۷nF	۲۳,۹Ω	۰,۶V
MΩ	$N=۰/۵۳$	kΩ	$N=۰/۹۷$		

شیب مثبت منحنی مات شاتکی بیانگر نیمه هادی نوع منفی می باشد. با استفاده از شیب منحنی می توان مقدار دانسیته حامل بار و با استفاده از محل تقاطع قسمت خطی منحنی با محور افقی می توان مقدار پتانسیل فلت باند را تعیین نمود. مقدار دانسیته حامل بار و پتانسیل فلت باند به ترتیب به مقدار $۸,۴ \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ و $V \text{ vs Ag/AgCl}$ -۰,۳۵ بدست آمد که با مقادیر ارائه شده در مقالات همخوانی دارد [۳۰-۳۲].

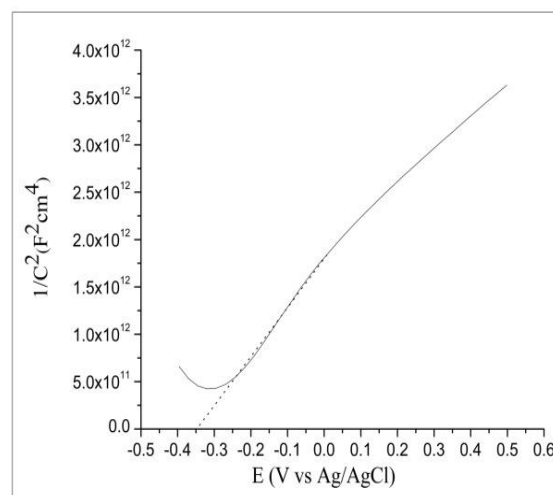
۴- نتیجه گیری

فتوآند هماتیت با استفاده از روش رسوب دهی الکتروشیمیایی بر روی FTO ایجاد گردید و مورد ارزیابی قرار گرفت. الگوی اشعه ایکس بدست آمده از لایه رسوب دهی شده بیانگر ایجاد هماتیت با ساختار بلوری رومبوندرا می باشد. مورفولوژی سطحی نشان داده شده توسط تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده وجود دو لایه می باشد که لایه زیرین آن حاوی ترک بوده و لایه بالایی آن بصورت ذراتی روی لایه بالایی می باشد. به منظور ارزیابی خواص فتوالکتروشیمیایی هماتیت، ولتامتری روبشی خطی تحت قطع و وصل نور انجام گرفت و مقدار جریان تحت نور در پتانسیل ۰,۶V نسبت به الکتروود Ag/AgCl به مقدار $۲,۵ \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ حاصل شد. طیف-سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دو پتانسیل ۰.۷V و ۰,۶V انجام گردید و مدار معادل آنها شبیه سازی شدند و مقادیر مقاومت ها و خازن های مدار معادل تخمین زده شدند. همچنین طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در فرکانس ثابت انجام گرفت و با استفاده از منحنی مات شاتکی مقدار پتانسیل فلت باند و دانسیته

همچنین طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در فرکانس ثابت ۱kHz در پتانسیل های مختلف انجام شده است. با اندازه گیری ظرفیت خازن در پتانسیل های مختلف و با استفاده از رابطه ی مات-شاتکی می توان نوع نیمه هادی، پتانسیل فلت باند و دانسیته حامل بار فتوآند هماتیت را بدست آورد. رابطه ی مات-شاتکی بصورت زیر می باشد.

$$1/C^2 = 2/e\epsilon\epsilon_0 N_A (E - E_{fb} - kT/e) \quad (۲)$$

که در آن ϵ_0 نفوذپذیری خلاء، N_A دانسیته حامل بار، ϵ ثابت دی الکتریک نیمه هادی، e بار الکترون، E پتانسیل اعمالی، E_{fb} پتانسیل فلت باند و kT/e یک عبارت دمایی می باشد. با رسم معکوس مربع ظرفیت خازن بر حسب پتانسیل اعمالی منحنی مات-شاتکی رسم می شود که در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل (۶): منحنی مات-شاتکی حاصل از طیف سنجی امپدانس در فرکانس ثابت ۱kHz

- حامل بار به ترتیب به مقدار Ag/AgCl vs -0.35V و cm^{-3} و 1.0×10^8 بدست آمدند.
- ۵- مراجع**
- [9] A. Fujishima & K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, Vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [10] T. Mariño-Otero, M. Oliver-Tolentino, M. A. Aguilar-Frutos, G. Contreras-Martínez, E. Pérez-Cappe & E. Reguera, "Effect of thickness in hematite films produced by spray pyrolysis towards water photo-oxidation in neutral media", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, pp. 5831-5836, 2015.
- [11] M. J. Katz, S. C. Riha, N. C. Jeong, A. B. Martinson, O. K. Farha & J. T. Hupp, "Toward solar fuels: Water splitting with sunlight and "rust"?", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 256, pp. 2521-2529, 2012.
- [12] A. G. Tamirat, W. N. Su, A. A. Dubale, C. J. Pan, H. M. Chen, D. W. Ayele, J. F. Lee & B. J. Hwang, "Efficient photoelectrochemical water splitting using three dimensional urchin-like hematite nanostructure modified with reduced graphene oxide", *Journal of Power Sources*, Vol. 287, pp. 119-128, 2015.
- [13] C. D. Bohn, A. K. Agrawal, E. C. Walter, M. D. Vaudin, A. A. Herzing, P. M. Haney, A. A. Talin & V. A. Szalai, "Effect of tin doping on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoanodes for water splitting", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, pp. 15290-15296, 2012.
- [14] D. K. Zhong, M. Cornuz, K. Sivula, M. Grätzel & D. R. Gamelin, "Photo-assisted electrodeposition of cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation", *Energy & Environmental Science*, Vol. 4, pp. 1759-1764, 2011.
- [15] A. Annamalai, A. G. Kannan, S. Y. Lee, D. W. Kim, S. H. Choi & J. S. Jang, "Role of graphene oxide as a sacrificial interlayer for enhanced photoelectrochemical water oxidation of hematite nanorods", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, pp. 19996-20002, 2015.
- [16] H. Miyake & H. Kozuka, "Photoelectrochemical Properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ Films Prepared by Sol-Gel Method", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, pp. 17951-17956, 2005.
- [17] A. Duret & M. Grätzel, "Visible light-induced water oxidation on mesoscopic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films made by ultrasonic spray pyrolysis", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, pp. 2834-2860, 2007.
- [2] S. A. Kalogirou, "Solar thermal collectors and applications", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 30, pp. 231-295, 2004.
- [3] R. Zakharchenko, L. Licea-Jimenez, S. Pérez-García, P. Vorobiev, U. Dehesa-Carrasco, J. Pérez-Robles, J. Gonzalez-Hernandez & Y. Vorobiev, "Photovoltaic solar panel for a hybrid PV/thermal system", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 82, pp. 253-261, 2004.
- [4] ف. مومنی و م. کاشفی تربتی، "بررسی اثر روش لایه نشانی دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) بر عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه (DSSC)"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، صفحه ۳۹-۴۶، ۱۳۹۴.
- [5] ا. اسحاقی، ف. مجیری، ا. کرمی و ا. ابراهیم زاده، "اثر اعمال نانو فیلم کربن شبه الماسی بر بازدهی سلولهای خورشیدی سیلیکونی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، صفحه ۹-۱۵، ۱۳۹۴.
- [6] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori & N. S. Lewis, "Solar water splitting cells", *Chemical Reviews*, Vol. 110, pp. 6446-6473, 2010.
- [7] G. Peharz, F. Dimroth & U. Wittstadt, "Solar hydrogen production by water splitting with a conversion efficiency of 18%", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 3248-3252, 2007.
- [8] D. Jing, L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, X. Zhang, K. Zhang, L. Ma & P. Guo, "Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 7087-7097, 2010.

- [26] T. Lopes, L. Andrade, F. Le Formal, M. Gratzel, K. Sivula & A. Mendes, "Hematite photoelectrodes for water splitting: evaluation of the role of film thickness by impedance spectroscopy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 16, pp. 16515-16523, 2014.
- [27] P. Zhang, T. Wang, X. Chang, L. Zhang & J. Gong, "Synergistic cocatalytic effect of carbon nanodots and Co₃O₄ nanoclusters for the photoelectrochemical water oxidation on hematite", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 55, pp. 5851-5855, 2016.
- [28] Z. Hu, Z. Shen & J. C. Yu, "Covalent fixation of surface oxygen atoms on hematite photoanode for enhanced water oxidation", *Chemistry of Materials*, Vol. 28, pp. 564-572, 2016.
- [29] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, T. Hamann & J. Bisquert, "Water Oxidation at Hematite Photoelectrodes: The Role of Surface States", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, pp. 4294-4302, 2012.
- [30] H. Mulmudi, N. Mathews, X. Dou, L. Xi, S. Pramana, Y. Lam & S. Mhaisalkar, "Controlled growth of hematite (α -Fe₂O₃) nanorod array on fluorine doped tin oxide: synthesis and photoelectrochemical properties", *Electrochemistry Communications*, Vol. 13, pp. 951-954, 2011.
- [31] P. Dias, A. Vilanova, T. Lopes, L. Andrade & A. Mendes, "Extremely stable bare hematite photoanode for solar water splitting", *Nano Energy*, Vol. 23, pp. 70-79, 2016.
- [32] A. Annamalai, P. S. Shinde, T. H. Jeon, H. H. Lee, H. G. Kim, W. Choi & J. S. Jang, "Fabrication of superior α -Fe₂O₃ nanorod photoanodes through ex-situ Sn-doping for solar water splitting", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 144, pp. 247-255, 2016.
- [18] Z. Fu, T. Jiang, Z. Liu, D. Wang, L. Wang & T. Xie, "Highly photoactive Ti-doped α -Fe₂O₃ nanorod arrays photoanode prepared by a hydrothermal method for photoelectrochemical water splitting", *Electrochimica Acta*, Vol. 129, pp. 358-363, 2014.
- [19] J. Y. Zheng, S. I. Son, T. K. Van & Y. S. Kang, "Preparation of α -Fe₂O₃ films by electrodeposition and photodeposition of Co-Pi on them to enhance their photoelectrochemical properties", *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 36307-36314, 2015.
- [20] G. Rahman & O. S. Joo, "Electrodeposited nanostructured α -Fe₂O₃ thin films for solar water splitting: Influence of Pt doping on photoelectrochemical performance", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 140, pp. 316-322, 2013.
- [21] A. Kleiman-Shwarsstein, M. N. Huda, A. Walsh, Y. Yan, G. D. Stucky, Y. S. Hu, M. M. Al-Jassim & E. W. McFarland, "Electrodeposited aluminum-doped α -Fe₂O₃ photoelectrodes: experiment and theory", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, pp. 510-517, 2009.
- [22] P. Kumar, P. Sharma, R. Shrivastav, S. Dass & V. R. Satsangi, "Electrodeposited zirconium-doped α -Fe₂O₃ thin film for photoelectrochemical water splitting", *international journal of hydrogen energy*, Vol. 36, pp. 2777-2784, 2011.
- [23] A. Kleiman-Shwarsstein, Y. S. Hu, A. J. Forman, G. D. Stucky & E. W. McFarland, "Electrodeposition of α -Fe₂O₃ doped with Mo or Cr as photoanodes for photocatalytic water splitting", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 15900-15907, 2008.
- [24] J. Cai, S. Li, Z. Li, J. Wang, Y. Ren & G. Qin, "Electrodeposition of Sn-doped hollow α -Fe₂O₃ nanostructures for photoelectrochemical water splitting", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 574, pp. 421-426, 2013.
- [25] E. S. Cho, M. J. Kang & Y. S. Kang, "Enhanced photocurrent density of hematite thin films on FTO substrates: effect of post-annealing temperature", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, pp. 16145-16150, 2015.

Electrochemical deposition of hematite and investigation of its photoelectrochemical properties for water splitting

Gholam Reza heidari^{1*}

1- Assistant Professor, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Khorasan Shomali, Iran

*Corresponding author: g.heidari@aut.ac.ir

Abstract

Production of hydrogen using photoelectrochemical water splitting is a promising method for production of clean and renewable energy source. Using positive and negative semiconductors respectively as photocathode and photoanode, water can be splitted into hydrogen and oxygen. In this study, hematite was synthesized using electrochemical deposition. The diffraction pattern obtained using x-ray diffraction showed hematite having rhombohedral crystal structure. Surface morphology obtained by scanning electron microscope showed a two-layer structure, lower layer with cracks and upper layer consisting of particles. Photocurrent density was obtained using linear sweep voltammetry under chopped illumination and it was obtained at 0.6V vs Ag/AgCl as 2.5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nyquist plot of hematite at potentials of 0V and 0.6V was obtained using electrochemical impedance spectroscopy and an equivalent circuit was fitted to EIS data and the value of the parameters was obtained. Also, using Mott-schottky plot, the flat band potential and the carrier density were obtained to be -0.35V vs Ag/AgCl and $8.4\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$.

Keywords: Hematite, Electrochemical Deposition, Photo-Electrochemistry, Water Splitting.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Gholam Reza heidari, Electrochemical deposition of hematite and investigation of its photoelectrochemical properties for water splitting, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 12(4), 95-103.