

## تهیه و بررسی ویژگی‌های ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی چندسازه‌های تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید

مهناز سیاه‌سپهان<sup>۱</sup>، ساجده محمدی عارف<sup>۲\*</sup>، حمید نقش‌آرا<sup>۲</sup> و رسول آزمایش‌کندرود<sup>۱</sup>

۱. دانشجوی دکترا دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. دانشیار دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۴ بازنگری: خرداد ۱۴۰۴ پذیرش: خرداد ۱۴۰۴



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1404.1204462>

### چکیده

چهار نمونه نانوجندسازه‌های تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید با درصد حجمی تقریبی ۰، ۳، ۵ و ۷ از روی اکسید، با روش سل-ژل سنتز شدند. سنتز موفق نمونه‌ها با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، تأیید و ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. برای بررسی ویژگی نوری لایه‌ها، طیف‌نورسنجی UV-Vis و فوتولومینسانس و برای بررسی رفتار (I-V) نمونه‌ها، گالوانوستات/پتانسیوستات سه الکترودی به کار گرفته شدند. نتیجه‌های به دست آمده حاکی از آن بود که افزودن روی اکسید به تیتانیم دی‌اکسید، انرژی کاف نواری آن را به طور چشمگیری کاهش می‌دهد و بهبود قابل توجهی در کارایی فوتوالکتروشیمیایی چندسازه‌ها ایجاد می‌کند. نمونه حاوی ۵ درصد حجمی از روی اکسید، باریک‌ترین انرژی کاف نوار (۳/۲۸ الکترون ولت)، کم‌ترین شدت طیف فوتولومینسانس و پایین‌ترین مقدار مقاومت انتقال بار (۸۰ کیلو اهم) را از خود نشان داد. همچنین، چگالی جریان پایدار این نمونه بیشترین مقدار را داشت (۱/۱ میلی آمپر بر سانتی متر مربع). کارایی برتر فوتوالکتروشیمیایی این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، گواهی بر کارایی بالای آن است.

**واژه‌های کلیدی:** آب‌شکافی، ویژگی فوتوالکتروشیمیایی، هیدروژن خورشیدی، تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید

### مقدمه

افزایش تقاضا برای انرژی و هزینه‌های آن، نیاز حیاتی به بهره‌برداری از انرژی خورشیدی را نشان داده است [۱]. از این رو پژوهش‌های وسیعی در زمینه «مواد جدید حساس به نور» در حال انجام است تا زیرساخت‌های لازم برای بهره‌برداری از انرژی خورشیدی برای تأمین انرژی مورد نیاز انسان امروزی

در دهه‌های اخیر، ساخت نیم‌رساناها به دلیل ویژگی‌های نوری و الکتریکی بی‌همتا و همچنین، قابلیت آن‌ها برای حل چالش‌های زیست‌محیطی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. به موازات این موضوع، صنعتی شدن سریع، رشد جمعیت و

فراهم شود. در این راستا، واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی<sup>۱</sup> (PEC) می‌توانند با بهره‌گیری از انرژی خورشیدی، فرایند آب‌شکافی را انجام دهند و هیدروژن و اکسیژن پاک تولید کنند [۲]. این روش نه تنها به تولید هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک کمک می‌کند، بلکه می‌تواند به کاهش آلودگی و تغییرهای اقلیمی نیز منجر شود. با توجه به قابلیت بالای انرژی خورشیدی، استفاده از مواد نیم‌رسانا با ویژگی‌های مناسب برای جذب نور و انجام واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی به عنوان یک راهکار مؤثر در تولید هیدروژن، در حال بررسی و توسعه است. برای نیل به این هدف، تیتانیم دی‌اکسید که به عنوان یک نیم‌رسانای اکسیدی با نوار انرژی وسیع شناخته می‌شود، در دو دهه گذشته به طور گسترده‌ای به عنوان الکترودهای الکتروشیمیایی و همچنین، فوتوکاتالیست کارآمد مطالعه و بررسی شده است [۳ و ۴]. در این راستا، تلاش‌های زیادی برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی آن با روش‌های متفاوت اصلاح، انجام یافته است. با این حال، یکی از محدودیت‌های این ماده، فعالیت فوتوکاتالیستی محدود آن برای کاربردهای تجاری گسترده است. در دستگاه‌های فوتوکاتالیستی، باز ترکیب حامل‌های بار یک فرایند مهم است که مانع از کارایی تبدیل انرژی می‌شود. یکی از رویکردها برای کاهش باز ترکیب الکترون-حفره‌های نوری، ایجاد ترکیب تیتانیم دی‌اکسید/اکسید فلزی است که یک ساختار p-n تشکیل می‌دهد. تشکیل ساختار p-n یک مانع انرژی در مرز تیتانیم دی‌اکسید/اکسید فلزی ایجاد می‌کند و جداسازی مؤثر الکترون-حفره را آسان می‌کند. این جداسازی، طول عمر الکترون‌ها را افزایش می‌دهد، ترکیب مجدد الکترون-حفره را مهار می‌کند و در نهایت، کارایی سامانه را افزایش می‌دهد. اهمیت این بحث پژوهشگران زیادی را به مطالعه ساختارهای تیتانیم دی‌اکسید/اکسید فلزی، با استفاده از اکسیدهای فلزی متفاوت واداشته است. برای مثال، دولام<sup>۲</sup> و همکارانش با موفقیت فیلم نازک  $\text{TiO}_2$  آلاینده با آهن

و کروم را با روش سل ژل سنتز کردند و فعالیت فوتوکاتالیست‌های آلاینده  $\text{TiO}_2$  را برای تکامل هیدروژن تحت تابش نور مرئی آزمایش کردند. نتیجه‌ها نشان داد که مواد آلاینده فعالیت بالاتری نسبت به  $\text{TiO}_2$  بدون آلاینش دارند. این نتیجه به نقش کروم و آهن به عنوان عامل‌های به دام انداختن الکترون، نسبت داده می‌شود [۵]. در یک گزارش دیگر، ژو<sup>۳</sup> و همکارانش، کره‌های توخالی  $\text{TiO}_2$  با آلاینش پلاتین را با روش سل-ژل برای استفاده در فرایند تولید هیدروژن تهیه کردند [۶]. مقدار بهینه پلاتین یک درصد وزنی بود که بیشترین فعالیت تولید هیدروژن را نشان داد. این گزارش، فعالیت بالاتر را به جداسازی بار مؤثری که با نانوذره‌های پلاتین رسوب داده شده در سطح ایجاد می‌شود، نسبت می‌دهد. در پژوهش دیگری وانگ<sup>۴</sup> و همکارانش، از روش‌های ترکیبی سل-ژل و آب-گرمایی برای سنتز تیتانیم دی‌اکسید آلاینده با بور و طلا استفاده کردند و تولید موفق هیدروژن فوتوکاتالیستی را به خوبی نشان دادند. در میان فوتوکاتالیست‌های آماده شده متفاوت،  $\text{Au}_{0.5}/\text{B-TiO}_2$  بالاترین فعالیت را نشان داد که این نتیجه به افزایش جذب نور و تأثیر اثر رزونانس پلاسمون طلا در افزایش جداسازی بار نسبت داده می‌شود. افزون‌براین، وجود طلا و بور می‌تواند جداسازی و انتقال بار را آسان سازد [۷]. از سوی دیگر، امروزه روی اکسید (ZnO) به عنوان یک کاندیدای امیدوارکننده در بحث بالا پدیدار شده است و کارایی فوتوکاتالیستی قابل مقایسه‌ای با تیتانیم دی‌اکسید از خود نشان می‌دهد. ساختار ناهمسانگرد تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید می‌تواند ویژگی‌های مطلوب هر دو اکسید را ترکیب کند و آن را به یک جزء ارزشمند در دستگاه‌های فوتوالکتریک و فوتوکاتالیستی تبدیل کند. در این پژوهش، لایه‌های نازک تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید با درصد‌های حجمی متفاوت روی اکسید با روش پوشش‌دهی چرخشی تهیه و تأثیر درصد حجمی روی اکسید بر پاسخ نوری این لایه‌ها با اندازه‌گیری‌های فوتوالکتروشیمیایی

<sup>1</sup>. Photoelectrochemical (PEC)

<sup>2</sup>. Dholam

<sup>3</sup>. Zhu

<sup>4</sup>. Wang

محلول افزوده شد به طوری که نسبت مولی مونواتانول آمین به روی استات دی‌هیدرات یک به یک باشد. محلول به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس هم زده شد تا محلولی همگن و شفاف به دست آید. در پایان، محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای استراحت و پیرسازی قرار گرفت تا محلول شماره ۱ به دست آید [۸]. نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید نیز با روش سل-ژل سنتز شدند. در مرحله اول، محلول سل با مخلوط کردن ۲/۳ میلی لیتر تیتانیوم ان بوتاکسید با ۲۳ میلی لیتر اتانول تهیه شد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه به طور کامل هم زده شد. سپس، ۸ قطره نیتریک اسید به عنوان کاتالیست به آن افزوده شد. محلول به دست آمده ۲ ساعت هم زده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای استراحت و پیرسازی قرار گرفت تا محلول شماره ۲ به دست آید [۹]. برای بررسی رفتار فوتوالکتروشیمیایی نمونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید/روی اکسید، چهار نمونه با حجم ۰، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱۰ و ۰/۰۱۵ میلی لیتر از محلول شماره ۱ هر کدام با ۰/۲۰۰ میلی لیتر از محلول شماره ۲ مخلوط شد. اطلاعات مربوط به چهار نمونه و نام گذاری آن‌ها در جدول ۱ آمده است.

بررسی شد. انتخاب بهینه نیم‌رسانا و ترکیب مناسب مواد سنتز شده، نقش مهمی در بهبود کارایی سلول‌ها دارند. از این رو، ویژگی فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید/روی اکسید بررسی و نسبت بهینه ترکیب این دو ماده و تأثیر آن بر بازده تولید هیدروژن و کاهش نرخ باز ترکیب حامل‌ها مطالعه شد.

## بخش تجربی

مواد و روش‌ها

همه مواد از جمله ایزوپروپانول ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ )، روی استات دی‌هیدرات ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )، مونو اتانول آمین ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ ، 99.5%)، تیتانیوم ان بوتاکسید ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ، 98%)، اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ، 99.5%) و نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ ، 65%) از شرکت مرک تهیه شدند.

سنتز نمونه‌ها

برای سنتز نانوذره‌های روی اکسید با روش سل-ژل، ابتدا یک محلول ۰/۵ مول در لیتر از روی استات دی‌هیدرات در ایزوپروپانول تهیه شد. سپس مونواتانول آمین به تدریج به

جدول ۱ مقدارهای حجمی استفاده شده برای تهیه نمونه‌های نانوجندسازهای

تیتانیوم دی‌اکسید/روی اکسید

| ردیف | نمونه‌ها | درصد تقریبی روی اکسید | درصد تقریبی تیتانیوم دی‌اکسید | حجم محلول شماره ۱ (میلی لیتر) | حجم محلول شماره ۲ (میلی لیتر) |
|------|----------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| ۱    | T-0% ZnO | ۰                     | ۱۰۰                           | ۰                             | ۰/۲                           |
| ۲    | T-3% ZnO | ۳                     | ۹۷                            | ۰/۰۰۵                         | ۰/۲                           |
| ۳    | T-5% ZnO | ۵                     | ۹۵                            | ۰/۰۱۰                         | ۰/۲                           |
| ۴    | T-7% ZnO | ۷                     | ۹۳                            | ۰/۰۱۵                         | ۰/۲                           |

محلول‌ها بر زیر لایه شیشه‌ای و نیز زیر لایه ITO با روش پوشش دهی چرخشی لایه نشانی شدند. سرعت چرخش دستگاه ۱۵۰۰ دور در دقیقه و زمان چرخش ۲۰ ثانیه بود. لایه‌های

ذکر این نکته لازم است که نام گذاری نمونه‌ها برپایه مقدار تقریبی درصد حجمی روی اکسید انجام شده است. چهار محلول به دست آمده، هر کدام به مدت ۲۰ ثانیه هم زده شد. این

## نتیجه‌ها و بحث

برای بررسی ویژگی نوری فیلم‌های نانچندسازه  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  از نمونه‌های لایه‌نشانی‌شده بر زیرلایه شیشه‌ای استفاده شد. دقت به این نکته ضروری است که در فرایند تولید مورد استفاده در این کار، تعامل میان دو ماده با ویژگی‌های بی‌همتا فراهم می‌آید. این ویژگی‌ها به ساختار نسبی انرژی الکترونی این دو ماده مربوط می‌شوند. همان‌طور که در ادامه بحث خواهد شد، وقتی چندسازه تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید ساخته می‌شود، ترازهای انرژی دو ماده در محل پیوند آن‌ها دچار خمیدگی شده و یک انحراف نوار نوع  $\text{II}^v$  در محل پیوند ایجاد می‌شود. این فرایند، انتقال حامل‌های بار تولیدشده در اثر تابش نور را آسان می‌سازد. یعنی، الکترون‌ها به روی اکسید و حفره‌ها به تیتانیم دی‌اکسید سرازیر می‌شوند و در نتیجه حامل‌های بار از هم جدا می‌شود و احتمال بازترکیب آن‌ها کاهش می‌یابد. در نهایت، بازده سامانه به‌طور بسیار موثری افزایش می‌یابد. بدین ترتیب، با تنظیم دقیق نسبت‌های متفاوت سل روی اکسید، می‌توان به ساختارهایی دست یافت که ویژگی بهینه‌ای را به نمایش می‌گذارند. همچنین، این چندسازه‌ها قابلیت‌های مناسب‌تری را برای کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی و نانو فناوری ارائه می‌دهند. برای بررسی تأثیر افزودن روی اکسید بر ویژگی نیم‌رسانای تیتانیم دی‌اکسید، طیف فرابنفش-مرئی نمونه‌ها ثبت شد. در شکل ۱-الف، این طیف‌ها قابل مشاهده است. همه نمونه‌ها جذب نوری را در حدود ۳۰۰ نانومتر نشان می‌دهند. این پدیده، به انتقال الکترون بین پیوندهای  $\text{Ti-O}$  در نانوبلور تیتانیم دی‌اکسید نسبت داده می‌شود. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که افزودن مقدار مشخصی از روی اکسید به تیتانیم دی‌اکسید تأثیر چشمگیری بر ویژگی‌های نوری آن دارد به‌گونه‌ای که شدت قله جذب افزایش می‌یابد و این روند تا زمانی که درصد حجمی روی اکسید به ۵ برسد، ادامه دارد. در این نقطه، شدت جذب به بیشینه خود می‌رسد،

نازک نهایی با دوبار پوشش‌دهی تهیه شدند که پس از هر پوشش، فیلم‌ها در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ دقیقه گرمادهی شدند. انتخاب ویژگی‌های لایه‌نشانی مانند سرعت چرخش دستگاه، زمان لایه‌نشانی و تعداد دفعه‌های لایه‌نشانی پس از تکرار آزمایش‌ها و بررسی کیفیت لایه‌ها انجام شد. در انتها، لایه‌های نازک به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس بازپخت شدند.

### شناسایی نمونه‌ها

برای بررسی ویژگی نوری لایه‌ها، دو دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis (Double beam Shimadzu UV-2450, Japan) و فوتولومینسانس (JASCO, FP-6200, America) به کار گرفته شدند. طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی ( $\text{EIS}^1$ ) در بازه فرکانسی ۱۰۵-۴۴ هرتز تحت تابش نور انجام شد. تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی با یک سلف-ظرفیت-مقاومت‌سنج LCR meter KC-605، ساخت ژاپن انجام گرفت. برای تعیین شکل‌گیری فاز و ساختار لایه‌ها، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه‌ها (با دستگاه D500 Siemens با منبع تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) به کار گرفته شد. همچنین، ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (Tescan, MIRA3, FEG-SEM, Czech) انجام شد. در ادامه، برای بررسی ویژگی فوتوالکتروشیمیایی نمونه‌های آماده‌شده، یک سیم مسی با چسب نقره به زیر لایه ITO متصل شد. زیرلایه‌ها به‌طور کامل عایق کاری شدند تا از تماس زیرلایه با الکترولیت جلوگیری شود. سپس، با تابش نور به‌وسیله شبیه‌ساز نورخورشید که برپایه استاندارد 1.5 AM تنظیم شده بود، رفتار (جریان-زمان) نمونه‌ها بررسی شد. در نهایت، گالوانوستات/پتانسیوستات سه الکترودی (AUTOLAB PGSTAT100 / Eco Chemie) برای بررسی رفتار (I-V) نمونه‌ها به کار گرفته شد.

<sup>1</sup>. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

<sup>2</sup>. Staggered

تیتانیوم دی اکسید برابر با ۳/۳۶ الکترون ولت است. این کاف انرژی که در مقایسه با حالت حجمی بزرگتر است، ناشی از اثر محدودشدگی کوانتومی است. در محدودشدگی کوانتومی، ذراتی مانند الکترون‌ها در یک منطقه محدود از فضا حبس می‌شوند و این محدودیت موجب تغییر در ویژگی الکتریکی، نوری و گرمایی مواد می‌شود. برای مثال، در نانوذره‌ها، کاف انرژی و ویژگی‌های نوری می‌توانند به شدت تحت تأثیر ابعاد نانوذره قرار گیرند، که این امر به توسعه فناوری‌های جدید در حوزه‌های متفاوت مانند حسگرها و کاتالیست‌ها کمک می‌کند. کاف انرژی نوری نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲ مقدارهای محاسبه‌شده کاف انرژی نمونه‌های چندسازه‌ای، مقاومت انتقال بار ( $R_{sc}$ ) و چگالی جریان پایدار آن‌ها

| نمونه   | کاف انرژی<br>(الکترون ولت) | مقاومت انتقال بار<br>(کیلو اهم) | چگالی جریان<br>(میلی آمپر بر سانتی متر مربع) |
|---------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|
| T-0%ZnO | ۳/۳۶                       | ۱۵۳                             | ۰/۸۰                                         |
| T-3%ZnO | ۳/۳۳                       | ۱۳۱                             | ۰/۹۰                                         |
| T-5%ZnO | ۳/۲۸                       | ۸۰                              | ۱/۱۰                                         |
| T-7%ZnO | ۳/۳۰                       | ۹۴                              | ۱/۰۵                                         |

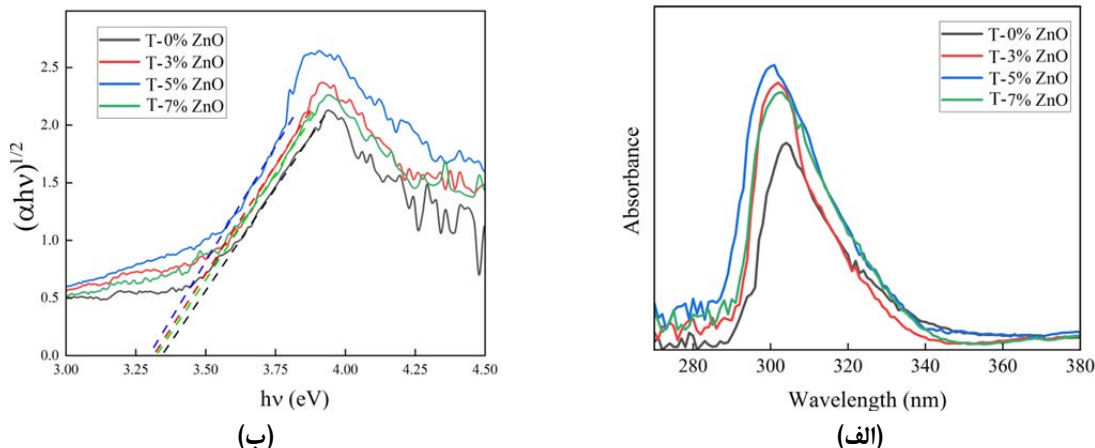
یکی از اصلی‌ترین دلایل کاهش کاف انرژی در نتیجه افزودن روی اکسید در تیتانیوم دی اکسید، ایجاد سطوح جدید انرژی در نوارهای انرژی ماده است. وقتی روی اکسید به ساختار تیتانیوم دی اکسید افزوده می‌شود، یون‌های Zn به‌عنوان ناخالصی در شبکه تیتانیوم دی اکسید وارد می‌شوند. این ناخالصی‌ها می‌توانند سطوح جدیدی از انرژی را در نوارهای انرژی ایجاد کنند که به الکترون‌ها اجازه می‌دهد در انرژی‌های پایین‌تر بین نوارهای انرژی حرکت کنند. این روند منجر به کاهش کاف انرژی بین نوارهای ظرفیت و نوارهای رسانش می‌شود. به عبارت دیگر، با کاهش کاف انرژی، انتقال الکترون‌ها به حالت‌های انرژی بالاتر آسان‌تر می‌شود، که این ویژگی می‌تواند ویژگی نوری و الکتریکی ماده را تحت تأثیر

ولی اگر محتوای روی اکسید بیشتر شود، شدت قله جذب کاهش می‌یابد. با افزایش شدت جذب در طیف فرابنفش-مرئی، تعداد بیشتری از الکترون‌ها به حالت‌های انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند. به‌طور کلی، افزودن روی اکسید به تیتانیوم دی اکسید منجر به بهبود قابلیت‌های نوری می‌شود. این تغییرها به معنای تغییر در ساختار الکترونی و حالت‌های انرژی مواد است که تأثیر مثبتی بر کارایی‌های فوتوالکتروشیمیایی و نوری سامانه دارد. به عبارت دیگر، فعالیت نوری چندسازه‌ها افزایش و ویژگی فوتوالکتریکی آن‌ها بهبود می‌یابد. از دید میکروسکوپی، می‌توان گفت که ترکیب روی اکسید با ساختار تیتانیوم دی اکسید در مقادیر کم و قرارگرفتن آن بین ذره‌ها، فرایند انتقال بار را در ساختار مرزی p-n افزایش می‌دهد. این روند به دلیل ایجاد مسیری برای حامل‌های بار بین دانه‌های تیتانیوم دی اکسید است. با توجه به طیف‌های جذب فرابنفش-مرئی و همچنین، استفاده از مدل تائوک<sup>۱</sup> می‌توان کاف انرژی نمونه‌ها را به‌صورت تقریبی به‌دست آورد. معادله تائوک یک روش پرکاربرد برای تخمین کاف انرژی نوری مواد برپایه طیف جذب فرابنفش-مرئی آن‌ها است. در این مدل، معادله  $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n$  بین ضریب جذب و کاف انرژی نمونه نیم‌رسانا برقرار است که  $\alpha$  ضریب جذب،  $h\nu$  انرژی بر حسب الکترون ولت،  $E_g$  کاف انرژی نمونه و  $C$  عدد ثابت است. مقادیر  $n$  در این معادله برابر ۰/۵، ۱/۵، ۲ و ۳ در نظر گرفته می‌شود که مقدار ۰/۵ برای گذار مجاز مستقیم و مقدار ۲ برای گذار مجاز غیر مستقیم تعریف شده است. حال، با برون‌یابی بخش خطی منحنی  $(\alpha h\nu)^{1/n} -$  به محور  $x$ ، مقدار کاف انرژی نمونه‌ها تخمین زده می‌شود. از آنجا که روی اکسید خالص یک نیم‌رسانای نوع  $n$  با کاف انرژی مستقیم است، در معادله تائوک مقدار  $n$  برابر ۰/۵ خواهد بود. در مقابل، تیتانیوم دی اکسید آاناتاز یک نیم‌رسانای نوع  $n$  با کاف انرژی غیرمستقیم است و بنابراین، مقدار  $n$  برای آن برابر ۲ خواهد بود. بر این پایه کاف انرژی نوری به‌دست‌آمده برای

<sup>1</sup>. Tauc

تهیه و بررسی ویژگی‌های ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی چندسازه‌های تیتانیوم ...

قرار دهد.



شکل ۱ طیف جذب نوری فرابنفش-مرئی (الف) و نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  برای تخمین انرژی کاف نوار (ب) نمونه‌های چندسازه‌ای

حامل‌های بار را افزایش می‌دهد و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی نانومواد سنتز شده را افزایش می‌دهد.

برای بررسی بیشتر انتقال حامل‌های بار، تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی برای نمونه‌ها اعمال شد. رهنبدی الکتروشیمیایی یک روش تحلیلی است که برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی سامانه‌ها به کار گرفته می‌شود. این روش، با اعمال یک نشانک تناوبی (به‌طور معمول در بسامدهای متفاوت) به سامانه و اندازه‌گیری پاسخ آن، اطلاعاتی درباره ویژگی‌های الکتروشیمیایی مانند مقاومت و ظرفیت ارائه می‌دهد. با این روش، می‌توان ویژگی‌های نانوسازه‌ها را بررسی کرد. شکل ۲-ب نمودارهای EIS نمونه‌ها را نشان می‌دهد که مؤلفه موهومی رهنبدی در محور عمودی و مؤلفه حقیقی رهنبدی در محور افقی نشان داده شده است. همچنین، مدار معادل این ترکیب در قسمت داخلی شکل ارائه شده است. واضح است که  $R_s$  مقاومت اهمی سامانه و مربوط به زیرلایه است که برای همه نمونه‌ها یکسان است؛ زیرا زیرلایه ITO و سیم‌های اتصال یکسان هستند. مقاومت انتقال بار ( $R_{sc}$ )، با نیم‌دایره در شکل پدیدار شده و مقدار آن برای تیتانیوم دی‌اکسید

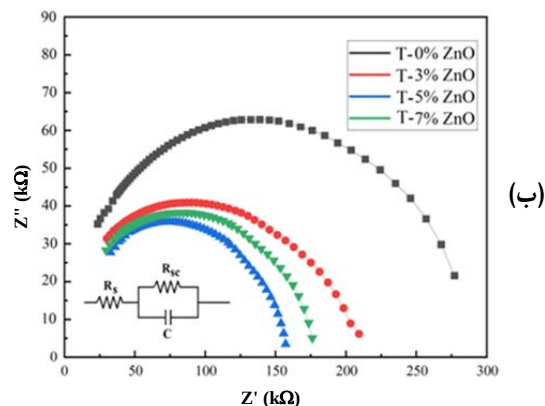
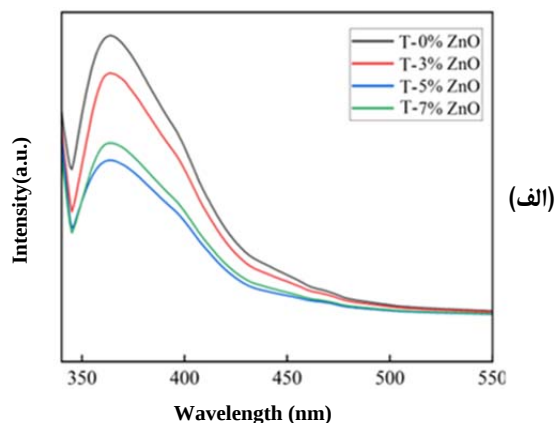
طیف‌سنجی فوتولومینسانس ( $PL^1$ ) روشی دیگر برای بررسی ویژگی نوری مواد است. در این روش، نمونه‌ها تحت تابش نور قرار می‌گیرند و سپس نور ساطع شده از آن‌ها تحلیل می‌شود. طیف فوتولومینسانس نمونه‌های مذکور در شکل ۲-الف نشان داده شده است. قله مشاهده شده، برای همه نمونه‌ها در طول موج حدود ۳۶۰ نانومتر پدیدار شده است. شدت انتشار طیف فوتولومینسانس با افزودن روی اکسید کمتر شده است. کاهش شدت طیف فوتولومینسانس می‌تواند به ایجاد نقص‌ها و سطوح انرژی جدید مرتبط باشد. افزودن روی اکسید می‌تواند به تشکیل نقص‌ها در ساختار بلوری منجر شود که می‌توانند به عنوان مراکز غیرطبیعی در جذب و انتشار نور عمل کنند و در نتیجه شدت فوتولومینسانس را کاهش دهند. کمترین شدت طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه حاوی ۵ درصد اکسید روی است که این به بهبود نرخ جداسازی بار مربوط می‌شود، که به نوبه خود موجب کاهش بازترکیب تابشی جفت الکترون-حفره‌ها می‌شود. بنابراین، جداسازی بار کارآمد، طول عمر

<sup>1</sup>. Photoluminescence spectroscopy (PL)

آن در شکل‌های ۳-الف و ب به تصویر کشیده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در همه نمونه‌ها، برهم‌کنش‌های کافی بین سطح دانه‌های تیتانیم دی‌اکسید و مولکول‌های آب برقرار است و این تعامل‌ها منجر به تولید جریان نوری قابل‌اندازه‌گیری می‌شوند. افزون‌براین، وابستگی چگالی جریان به درصد حجمی نانوذره‌های ZnO مشاهده می‌شود. برپایه نمودار، مقدارهای عددی چگالی جریان تیتانیم دی‌اکسید خالص و نمونه‌های T-3% ZnO، T-5% ZnO و T-7% ZnO در جدول ۲ آمده است. روشن است که افزودن روی اکسید به سامانه، موجب افزایش فوتوجریان الکترودها می‌شود. این افزایش را می‌توان با توجه به نتیجه‌های قبلی توجیه کرد. از آنجا که با افزودن روی اکسید، باز ترکیب جفت الکترون-حفره کمتر می‌شود، مقدار فوتوجریان ایجادشده بیشتر خواهد بود. به بیان دیگر، تحلیل‌های صورت‌گرفته در بخش طیف‌سنجی نوری، نشان می‌دهد که جذب نور منجر به تولید الکترون و حفره نوری می‌شود و جداسازی بار به‌طور مؤثر بین دانه‌های تیتانیم دی‌اکسید و روی اکسید اتفاق می‌افتد. این فرایند به‌طور بالقوه می‌تواند طول عمر الکترون‌ها را افزایش دهد و در نتیجه فعالیت فوتوالکتروشیمیایی نانوچندسازه را بهبود بخشد. به‌طور مشخص، نانوچندسازه حاوی ۵ درصد روی اکسید، به دلیل افزایش تعداد حامل‌های بار تولیدشده با نور و همچنین، کاهش احتمال بازترکیب الکترون-حفره، از راه حرکت بهینه الکترون-حفره در مرزهای ناهمگن، بیشینه مقدار چگالی جریان نوری را برآورده می‌کند. این نتیجه‌ها نشان‌دهنده قابلیت بالا و قابلیت‌های این نانوچندسازه‌ها در کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی است.

آزمون سه الکترودی (I-V) یک روش مهم دیگر برای ارزیابی کارایی فوتوالکتروشیمیایی (PEC) نانوچندسازه‌ها است. نتیجه‌های این آزمون در شکل ۳-ج قابل مشاهده است. در این آزمون، نانوچندسازه‌ها به‌عنوان الکتروود کار، الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل سیر به عنوان الکتروود

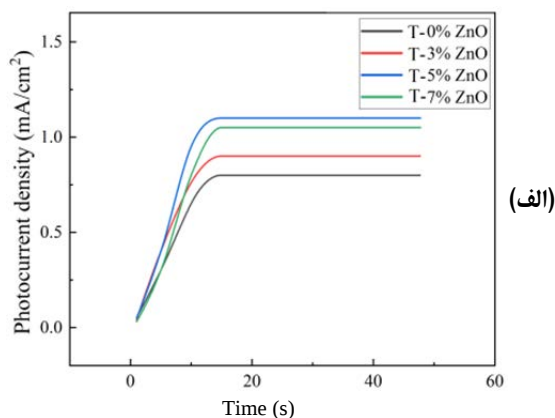
خالص و نمونه‌های T-3%G، T-5%G و T-7%G در جدول ۲ آمده است. کمترین مقدار  $R_{sc}$  برای نمونه T-5%ZnO است که بهبود جداسازی حامل‌های بار تولیدشده با نور در نمونه را تأیید می‌کند. بنابراین، فرایند انتقال بار آسان‌تر می‌شود و انتقال الکترون سریع‌تر اتفاق می‌افتد. روشن است که کاهش مقاومت انتقال بار منجر به کارایی بهتر سلول‌ها می‌شود. این نتیجه تأییدی بر تحلیل فوتولومینسانس است که بازده فوتوکاتالیستی بالاتری را برای نمونه T-5% ZnO پیش‌بینی کرده بود.



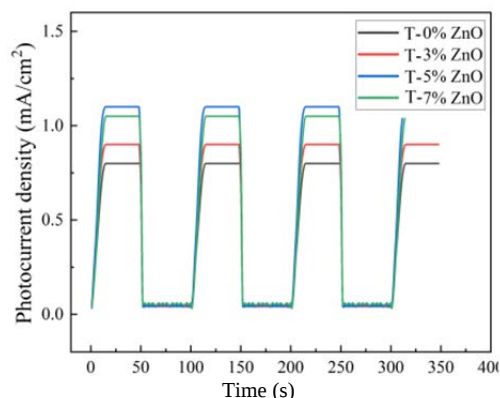
شکل ۲ طیف فوتولومینسانس (PL) (الف) و طیف رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) (ب) نمونه‌های چندسازه‌ای

برای ارزیابی کارایی فوتوالکتروشیمیایی (PEC) نمونه‌ها، نخست آزمایش پایداری جریان با زمان انجام شد که نتیجه‌های

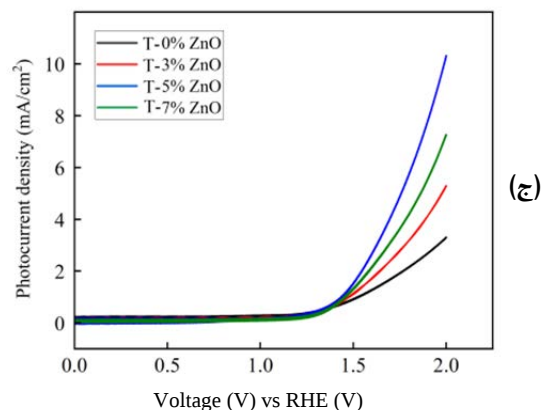
تهیه و بررسی ویژگی‌های ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی چندسازه‌های تیتانیم ...



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳ پایداری کوتاه مدت چگالی جریان الکتریکی (الف)، پایداری بلند مدت چگالی جریان الکتریکی (ب) و آزمایش سه الکترودی (I-V) (ج) نمونه‌های چندسازه‌ای

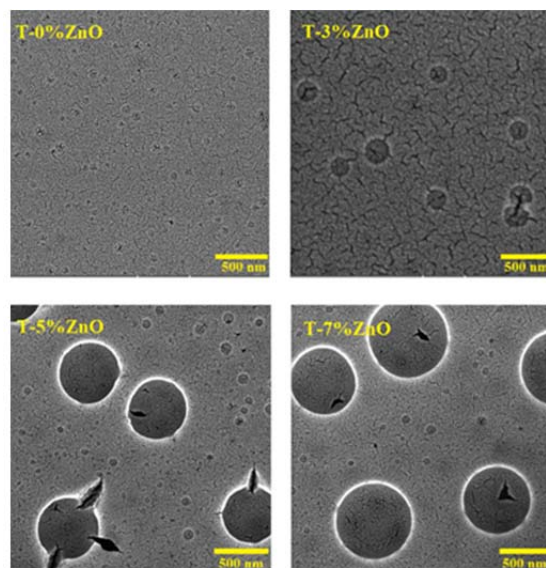
مرجع در یک محلول الکترولیت آبی با غلظت نیم‌مولار  $H_2SO_4$  قرار گرفتند. پتانسیل خارجی بین صفر تا ۲/۰ ولت نسبت به الکترود کالومل سیر تغییر داده شد (پتانسیل خارجی بین الکترود کالومل سیر و الکترود کار اعمال شد) و جریان نوری از الکترود پلاتین اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که جریان نوری به‌طور چشمگیری در ولتاژ نزدیک به ۱/۵ ولت افزایش می‌یابد. این افزایش چشمگیر در جریان نوری، نشان‌دهنده تأثیر مثبت الکترودهای نانوحندسازه‌ای بر کارایی فوتوالکتروشیمیایی در گستره بالای ولتاژ است. افزودن روی اکسید به تیتانیم دی‌اکسید منجر به افزایش جریان می‌شود که به بهبود ویژگی‌های نوری و الکتریکی مانند کاهش کاف انرژی، کاهش شدت انتشار طیف فوتولومینسانس و کاهش مقاومت انتقال بار ( $R_{sc}$ ), نسبت داده می‌شود. همچنین، برای نمونه‌های چندسازه‌ای که حاوی روی اکسید هستند، کاهش چشمگیری در ولتاژ موردنیاز برای دستیابی به جریان نوری بالا مشاهده می‌شود. این روند به‌روشنی نشان‌دهنده نقش مثبت روی اکسید و تشکیل پیوند p-n در بهبود کارایی فوتوالکتروشیمیایی الکترودهاست. به بیان دیگر، در محل پیوند تیتانیم دی‌اکسید با روی اکسید در نانوحندسازه، در اثر تفاوت ترازهای انرژی دو ماده، یک پیوند p-n به‌وجود می‌آید که حرکت حامل‌های بار را آسان و جداسازی آن‌ها را تسریع می‌کند. مشاهده می‌شود که نمونه حاوی ۵ درصد روی اکسید کمتر از سایر نمونه‌ها به پتانسیل برق‌کافت نیاز دارد و شرایط بهینه‌تری برای فرایند آب‌شکافی فراهم می‌آورد. ذکر این نکته لازم است که ولتاژ تجزیه آب (۱/۲۳ ولت (در مقابل RHE) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس) است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که افزودن ZnO به نانوحندسازه‌ها می‌تواند به‌عنوان یک راه‌برد مؤثر برای بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی و بهبود بازده در واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی عمل کند.

تشکیل کلوخه‌های بزرگ و کوچک در سطح نمونه‌ها می‌شود که به صورت یکنواخت در سراسر فیلم پراکنده شده‌اند. تشکیل کلوخه، در لایه نازک  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  که با روش سل ژل سنتز شده، در مطالعه‌های پیشین نیز گزارش شده است [۱۱ و ۱۲].

برای بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها و جهت‌گیری احتمالی بلورها، از روش پراش پرتو ایکس استفاده شد. با توجه به این که نمونه  $\text{T-5\% ZnO}$  بهترین رفتار الکتروشیمیایی را از خود نشان داد، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانیم دی‌اکسید خالص، روی اکسید خالص و نمونه چندسازه‌ای  $\text{T-5\% ZnO}$  بررسی و در شکل ۵ باهم مقایسه شده‌اند. الگوی پراش لایه نازک روی اکسید سنتز شده با الگوی ساختار هگزاگونال و رتزیست روی اکسید همخوانی دارد [۸]. در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به تیتانیم دی‌اکسید، قوی‌ترین قله در زاویه  $2\theta$  برابر با  $25/3^\circ$  درجه مشاهده می‌شود. این قله به وضوح نشان‌دهنده فاز آناتاز تیتانیم دی‌اکسید است که به عنوان یکی از حالت‌های بلوری اصلی این ترکیب شناخته می‌شود. [۱۶].

به طور معمول این فاز با جهت‌گیری (۱۰۱) مشخص می‌شود که بیانگر تمایل بلورهای تیتانیم دی‌اکسید به رشد و توسعه در امتداد این صفحه مشخص بلوری است. شدت بالای این قله نشان‌دهنده بلوری بودن بالای نمونه و خلوص فاز آناتاز است. در نمونه چندسازه‌ای  $\text{T-5\% ZnO}$  نیز فاز آناتاز تیتانیم دی‌اکسید به عنوان فاز غالب در نمونه مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد درصد حجمی کم روی اکسید و پراکندگی نانوذره‌های روی اکسید در سطح تیتانیم دی‌اکسید عامل اصلی رویت نشدن قله مربوط باشد. نتیجه‌های مشابه نیز گزارش شده است [۱۲ و ۱۳]. همچنین، با توجه به تغییرهای مشاهده شده در ویژگی نوری نمونه‌ها، به ویژه کاهش کاف انرژی، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روی اکسید در ساختار نمونه‌ها وجود دارد.

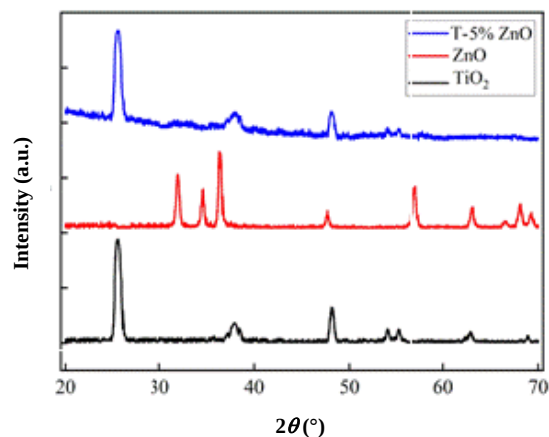
برای بررسی ساختار سطحی و ویژگی‌های میکروسکوپی نمونه‌ها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آن‌ها تهیه شد. شکل ۴ تصویرهای SEM نمونه‌های سنتز شده را برای بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های نازک، نشان می‌دهد.



شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتز شده

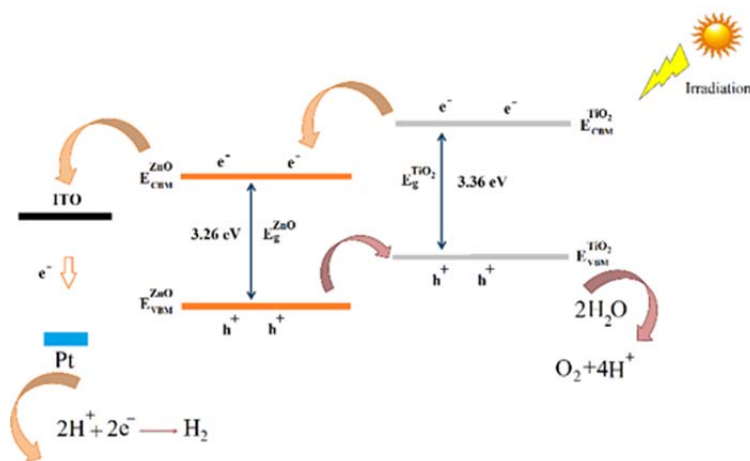
در کاربردهای الکتروشیمیایی، برهم‌کنش لایه با الکترولیت در سطح نمونه‌ها انجام می‌شود. بنابراین، تصاویرهای سطح نمونه‌ها اهمیت بیشتری نسبت به تصویرهای مقطعی دارند. در تصویرهای به دست آمده مشاهده می‌شود که نمونه‌ها ریزساختار همگن با دانه‌های کروی به نسبت متراکم دارند. با این حال، فضاهای خالی بین دانه‌ها نیز وجود دارد که امری اجتناب‌ناپذیر است. در این پژوهش، همه شرایط مانند زمان پیرسازی و دمای بازپخت برای نمونه‌ها به طور یکسان در نظر گرفته شد و تأثیر درصد حجمی روی اکسید بر ریزساختارهای فیلم به طور دقیق بررسی شد. برپایه مشاهده‌ها، مشخص است که همه نمونه‌ها ریزساختار همگن و یکدستی دارند. افزودن روی اکسید موجب

افزایش طول عمر موثر آن‌ها می‌شود و کارایی الکترو شیمیایی این نانو چندسازه‌ها را بهبود می‌بخشد. به نظر می‌رسد افزایش بیشتر روی اکسید از یک مقدار بهینه به‌نحوی موجب تغییر در سد پتانسیل ایجاد شده در مرز p-n می‌شود که طول عمر موثر الکترون-حفره باز هم کاهش می‌یابد. به این معنی که افزایش بیشتر روی اکسید (به بیشتر از ۵ درصد حجمی) موجب افزایش ضخامت این لایه در بین دانه‌های تیتانیوم دی‌اکسید می‌شود. در نتیجه، الکترون‌های رسیده به ناحیه روی اکسید با مقاومت الکتریکی بالاتری مواجه می‌شوند و تعداد الکترون‌های رسیده به ITO کاهش می‌یابد. این روند، به کاهش ویژگی بهینه نانوحندسازه مانند چگالی جریان پایدار و در نتیجه، کاهش بازده سامانه منجر می‌شود. گزارش‌هایی در مورد استفاده از مواد افزودنی متفاوت برای بهبود ویژگی‌های الکترو شیمیایی تیتانیوم دی‌اکسید وجود دارد. مقایسه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این کار تجربی با گزارش‌های پیشین نشان می‌دهد که این نمونه چندسازه‌ای توانایی رقابت با نمونه‌های موفق دیگر را دارد (جدول ۳).



شکل ۵ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) تیتانیوم دی‌اکسید خالص، روی اکسید خالص و نمونه T-5%ZnO

به‌طور خلاصه می‌توان گفت که افزودن مقداری روی اکسید به ساختار  $\text{TiO}_2$  موجب تشکیل پیوند p-n در ساختار ماده شده و منجر به جداسازی بهینه الکترون-حفره‌های تولید شده در اثر تابش نور می‌شود. شکل ۶ طرح‌واره این پدیده را نشان می‌دهد. جداسازی موثر الکترون‌ها و حفره‌ها موجب



شکل ۶ طرح کلی انتقال حامل‌های بار بین تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید برای تفسیر فرایند آب‌شکافی با سلول فوتوالکتروشیمیایی

جدول ۳ مقایسه فوتوجریان نمونه چندسازه‌ای بهینه تیتانیم دی‌اکسید/روی اکسید (T-5% ZnO)

با کارهای تجربی گزارش شده

| فوتو الکترود                        | روش سنتز                                             | نور تابشی   | نوع الکترولیت                               | فوتوجریان               | مرجع     |
|-------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------|-------------------------|----------|
| TiO <sub>2</sub> :Au                | سل ژل                                                | لامپ زنون   | ۱ M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /۱ M KOH | ۰/۴ A/m <sup>2</sup>    | [۹]      |
| TiO <sub>2</sub> /Si                | ترکیب لیتوگرافی (NIL) و فرایندهای حکاکی واکنشی (RIE) | لامپ زنون   | ۰/۲۵ M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>      | ۰/۳۵ mA/cm <sup>2</sup> | [۱۴]     |
| TiO <sub>2</sub> /CuO               | اکسایش آندی کنترل شده<br>فویل های Ti                 | ---         | ۱/۰ M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>       | ۰/۶ mA/cm <sup>2</sup>  | [۱۵]     |
| TiO <sub>2</sub> /rGO/Pt            | پراکنده کردن<br>پودر TiO <sub>2</sub> در اتانول      | لامپ زنون   | ۰/۵ M NaSO <sub>4</sub>                     | ۱۰ μA/cm <sup>2</sup>   | [۱۶]     |
| TiO <sub>2</sub> /Sr                | آب گرمایی                                            | لامپ زنون   | ۰/۵ M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | ۰/۱ mA/cm <sup>2</sup>  | [۱۷]     |
| TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> | آب گرمایی                                            | لامپ زنون   | ۱ M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>         | ۱/۸ mA/cm <sup>2</sup>  | [۱۸]     |
| TiO <sub>2</sub> /ZnO               | سل ژل                                                | لامپ هالوژن | ۰/۵ M NaSO <sub>4</sub>                     | ۱/۱ mA/cm <sup>2</sup>  | کار حاضر |

## نتیجه گیری

باز ترکیب الکترون-حفره و کارایی مناسب فوتوالکتروشیمیایی، در کنار سنتز آسان و کم هزینه، بهینه ترین شرایط را برای فرایند آب شکافی فراهم کرد.

بی شک، روش این مقاله به منظور به کارگیری انرژی خورشیدی برای تولید هیدروژن، می تواند به کاهش وابستگی به سوخت های فسیلی منجر شود. هیدروژن تولید شده به عنوان سوخت برای خودروهای هیدروژنی و کمک به کاهش آلودگی هوا و بهبود کیفیت هوا، کاربرد خواهد داشت. همچنین، بهبود کارایی فوتوکاتالیست ها می تواند منجر به توسعه فناوری های جدید مانند پیل های PEC واقعی و نیز بهینه سازی فرایندهای صنعتی شود.

در این پژوهش، چندسازه های تیتانیم دی اکسید/روی اکسید با روش سل-ژل سنتز شدند و رفتار فوتوالکتروشیمیایی لایه های نازک آن ها به عنوان تابعی از درصد حجمی روی اکسید مطالعه شد. نتیجه ها نشان داد که افزودن روی اکسید به تیتانیم دی اکسید به طور کلی ویژگی مورد نظر آن را بهبود می بخشد. همچنین، نمونه با ۵ درصد حجمی از روی اکسید کمترین مقدار انرژی نوری و شدت طیف فوتولومینسانس و مقاومت در برابر انتقال بار را داشت. شدت طیف جذب فرابنفش-مرئی این نمونه و چگالی جریان نوری پایدار آن بالاترین مقدار را داشت. این نمونه مقدار کمتری از پتانسیل برق کافت را برآورده کرد و با افزایش جذب نور، کاهش

## مراجع

- [1] Nowotny J, Sorrell CC, Sheppard LR, Bak T. Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. International journal of hydrogen energy. 2005;30(5):521-44. doi: [org/10.1016/j.ijhydene.2004.06.012](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.06.012)
- [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;34(10):13179-85. doi: [org/10.1021/acs.energyfuels.0c02481](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02481)
- [3] Ge M, Li Q, Cao C, Huang J, Li S, Zhang S, Chen Z, Zhang K, Al-Deyab SS, Lai Y.

- One-dimensional TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalysts for solar water splitting. *Advanced science*. 2017;4(1):1600152. doi: [org/10.1002/advs.201600152](https://doi.org/10.1002/advs.201600152)
- [4] Mora ES, Barojas EG, Rojas ER, González RS. Morphological, optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007;91(15-16):1412-5. doi: [org/10.1016/j.solmat.2007.05.010](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.010)
- [5] Muttaqin R, Pratiwi R, Dewi EL, Ibadurrohman M. Degradation of methylene blue-ciprofloxacin and hydrogen production simultaneously using combination of electrocoagulation and photocatalytic process with Fe-TiNTAs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47(42):18272-84. doi: [org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.031](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.031)
- [6] Zhu Z, Kao CT, Tang BH, Chang WC, Wu RJ. Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO<sub>2</sub> hollow spheres under visible light. *Ceramics International*. 2016;42(6):6749-54. doi: [org/10.1016/j.ceramint.2016.01.047](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.047)
- [7] Wang C, Hu QQ, Huang JQ, Deng ZH, Shi HL, Wu L, et al. Effective water splitting using N-doped TiO<sub>2</sub> films: Role of preferred orientation on hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39(5):1967-71. doi: [org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.097](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.097)
- [8] Meziane K, El Hichou A, El Hamidi A, Mansori M, Liba A, Almagoussi A. On the sol pH and the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*. 2016;93:297-302. doi: [org/10.1016/j.spmi.2016.03.041](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.041)
- [9] Naseri N, Amiri M, Moshfegh AZ. Visible photoenhanced current-voltage characteristics of Au: TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films as photoanodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010;43(10):105405. doi: [org/10.1088/0022-3727/43/10/105405](https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/10/105405)
- [10] Tian J, Chen L, Dai J, Wang X, Yin Y, Wu P. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and TiO<sub>2</sub>/ZnO nanofilms via sol-gel process. *Ceramics International*. 2009;35(6):2261-70. doi: [org/10.1016/j.ceramint.2008.12.010](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.12.010)
- [11] Liao DL, Badour CA, Liao BQ. Preparation of nanosized TiO<sub>2</sub>/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;194(1):11-9. doi: [org/10.1016/j.jphotochem.2007.07.008](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.07.008)
- [12] Pérez-Larios A, Lopez R, Hernández-Gordillo A, Tzompantzi F, Gómez R, Torres-Guerra LM. Improved hydrogen production from water splitting using TiO<sub>2</sub>-ZnO mixed oxides photocatalysts. *Fuel*. 2012;100:139-43. doi: [org/10.1016/j.fuel.2012.02.026](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.026)
- [13] AbuDakka M, Qurashi A, Hari P, Alam MW. Formamide driven synthesis of well-aligned ZnO nanorod arrays on glass substrate. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2010;13(2):115-8. doi: [org/10.1016/j.mssp.2010.05.001](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2010.05.001)
- [14] Noh SY, Sun K, Choi C, Niu M, Yang M, Xu K, et al. Branched TiO<sub>2</sub>/Si nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy*. 2013 May 1;2(3):351-60. doi: [org/10.1016/j.nanoen.2012.10.010](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.010)
- [15] de Brito JF, Tavella F, Genovese C, Ampelli C, Zanoni MV, Centi G, et al. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO<sub>2</sub> nanotube thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;224:136-45. doi: [org/10.1016/j.apcatb.2017.09.071](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.071)
- [16] Wang P, Zhan S, Xia Y, Ma S, Zhou Q, Li Y. The fundamental role and mechanism

- of reduced graphene oxide in rGO/Pt-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for high-performance photocatalytic water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;207:335-46. **doi: org/10.1016/j.apcatb.2017.02.031**
- [17] Fazil M, Ahmad T. Pristine TiO<sub>2</sub> and Sr-doped TiO<sub>2</sub> nanostructures for enhanced photocatalytic and electrocatalytic water splitting applications. *Catalysts*. 2023;13(1):93. **doi: org/10.3390/catal13010093**
- [18] Lee MG, Yang JW, Park H, Moon CW, Andoshe DM, Park J, et al. Crystal facet engineering of TiO<sub>2</sub> nanostructures for enhancing photoelectrochemical water splitting with BiVO<sub>4</sub> nanodots. *Nano-micro letters*. 2022 Dec;14(1):48. **doi: org/10.1007/s40820-022-00795-8**

## Preparation and structural and photoelectrochemical properties of titanium dioxide/zinc oxide composites

M. Siahshalan<sup>1</sup>, S. Mohammadi Aref<sup>2,\*</sup>, H. Naghshara<sup>2</sup>, R. Azmayesh Kondrood<sup>1</sup>

1. PhD Student of Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

2. Associate Prof. of Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

**Abstract:** Four nanocomposite samples of titanium dioxide/zinc oxide with approximate volume percentages of 0, 3, 5, and 7 of zinc oxide were synthesized using the sol-gel method. The success of the syntheses was confirmed by X-ray diffraction patterns. Morphology of the prepared samples was studied by scanning electron microscope (SEM). Properties of the samples were investigated by using UV-Vis spectrometry and photoluminescence spectrometry. The obtained results indicated that adding zinc oxide to titanium dioxide significantly decreased its band gap energy and substantially improved the photoelectrochemical performance of the composites. The sample containing 5% by volume of zinc oxide exhibited the narrowest band gap energy (3.28 eV), the lowest photoluminescence spectrum intensity, and the lowest charge transfer resistance (80 k $\Omega$ ). Additionally, this sample showed the highest stable current density (1.1 mA/cm<sup>2</sup>). Furthermore, the superior photoelectrochemical performance of this sample compared to the others confirmed its high efficiency.

**Keywords:** Water splitting, Photoelectrochemical properties, Solar hydrogen, Titanium dioxide/zinc oxide.