

تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب و تولید هیدروژن با استفاده از نیم‌رسانای BiVO_4

آزمایش، رسول^۱؛ نقش آرا، حمید^۱؛ غفوری، محمد^۲

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، بلوار ۲۹ بهمن، تبریز

^۲دانشکده علوم، گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شبستر

چکیده

با رشد علم و صنعت و با توجه به چشم‌انداز توسعه دانش بشری می‌توان پیش‌بینی کرد که هیدروژن، سوخت آینده جوامع بشری خواهد بود. تولید سوخت شیمیایی از طریق تبدیل مستقیم انرژی خورشید به سوخت، اخیراً به عنوان یک زمینه‌ی بسیار جذاب در علوم مطرح گردیده است. اما تا ساخت سیستمی که بتواند هم از لحاظ هزینه تولید و هم از لحاظ عمر مفید صرفه اقتصادی داشته باشد فاصله وجود دارد. برای تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب از اکسید های فلزی مختلفی به عنوان کاتالیزور جهت جداسازی شیمیایی آب در دو قطب آند و کاتد استفاده می‌شود. در این کار تجربی، تولید هیدروژن با استفاده از نیم‌رسانای بیسموت وانادات در نقش فوتوآند و پلاتین در نقش الکترود خنثی بررسی شد. مقدار هیدروژن تولید شده برای بایاس خارجی صفر ولت، ۰/۱ ولت و ۰/۲ ولت محاسبه گردید و نمودار جریان - ولتاژ نیز با استفاده از پیکربندی سه الکترودی رسم شد.

Photoelectrochemical water splitting and Hydrogen generation using BiVO_4 semiconductor

Azmayesh, Rasoul¹; Naghshara, Hamid¹; Ghafouri, Mohammad²

¹ Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz,

² Faculty of Science, Department of Physics, Islamic Azad University of Shabestar,

Abstract

With the growth of science and technology and according to the vision of human knowledge, it can be predicted that hydrogen will be the fuel of the future of human society. Chemical fuel production through direct conversion of solar energy into fuel, has recently been proposed as an interesting topic in science. But far there we have a system that is cost-effective both in terms of cost and in terms of useful life. To photoelectrochemical water splitting, various metal oxides as catalysts for chemical separation of water in both the anode and cathode are used. In this experimental work, the production of hydrogen using bismuth vanadate semiconductor photoanode and platinum counter electrode checked out. The amount of hydrogen generated for external biasing zero volts, 0.1 volts and 0.2 volts was calculated and I-V curves was plotted using three-electrodes configuration.

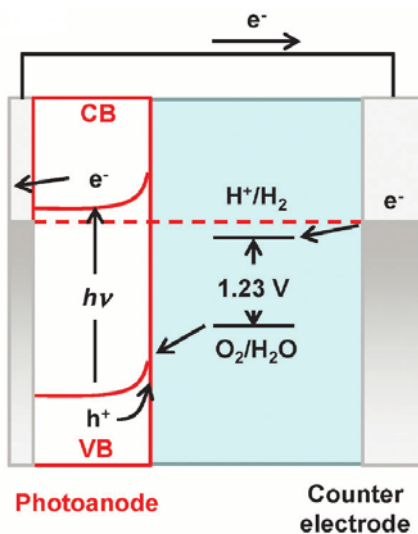
PACS No. 79.60

از زمان کشف اثر هوندا - فوجیشیما، در اوایل دهه‌ی ۱۹۷۰، که اکسیداسیون الکتروشیمیایی آب را به کمک نور نشان داد، تجزیه‌ی فوتوکاتالیستی و فوتوالکتروشیمیایی آب در مواد نیمه هادی به‌طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته است [۴].

مقدمه

برای تولید هیدروژن تجدیدپذیر از آب، تجزیه‌ی کلی آب تحت نور خورشید توجه بسیاری را جلب کرده است [۱-۳].

در یکی از روش‌های تجزیه‌ی فوتوالکتروشیمیایی آب، یک فوتوآند و یک الکتروود خنثی کار تجزیه آب را بر عهده دارند. در الکتروودهای نیم‌رسانای نوع n، که به عنوان فوتوآند عمل می‌کنند، حفره‌های فوتوتحریکی، روی سطح نیم‌رسانا انباشته شده و در واکنش‌های اکسایش مصرف می‌گردند در حالی‌که الکترون‌ها از طریق تماس و یک مدار خارجی، به یک الکتروود خنثی منتقل شده و در واکنش‌های کاهش استفاده می‌شوند (شکل ۲). برای این‌که یک فوتوآند اجازه‌ی تولید اکسیژن داشته باشد، بالای باند والانس باید مثبت‌تر از پتانسیل تکامل اکسیژن باشد.

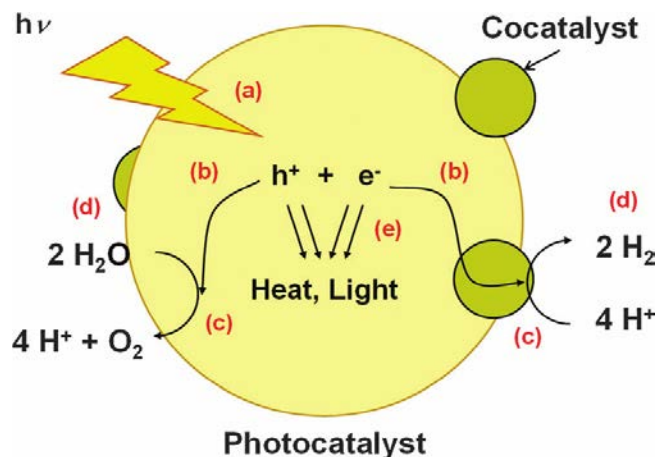


شکل ۲: سیستم تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب، متشکل از یک فوتوآند و یک الکتروود خنثی.

واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی در فوتوالکتروودها، از طریق تحریک نوری حامل‌های اقلیت انجام می‌گیرد. پتانسیل الکترون‌ها در الکتروود خنثی برابر با تراز فرمی فوتوالکتروود تحت عمل فوتوتحریک می‌باشد. در حالت ایده آل، چهار الکترون، با دو مولکول هیدروژن و یک مولکول اکسیژن هم‌ارز است. گاهی برای جبران کمبود پتانسیل به منظور انجام واکنش‌های اکسایش و کاهش در یک الکتروود خنثی، یک ولتاژ خارجی نیز می‌تواند اعمال شود؛ حتی اگر تراز فرمی فوتوالکتروود در یک پتانسیل نامطلوب واقع شده باشد [۷].

BiVO_4 با یک مشخصه‌ی نیم‌رسانای نوع n، یک خاصیت فوتوالکتروشیمیایی عالی را نشان می‌دهد [۸]. سلول

واکنش تجزیه‌ی آب یک واکنش دشوار است که در آن انرژی آزاد گیبس تا $237 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ افزایش می‌یابد. جهت تأمین انرژی لازم برای پیش بردن تجزیه‌ی فوتوالکتروشیمیایی آب، از نور خورشید استفاده می‌شود. شکل ۱، فرایندهای واکنش تجزیه‌ی فوتوکاتالیستی آب را به صورت شماتیک نشان می‌دهد [۵]:



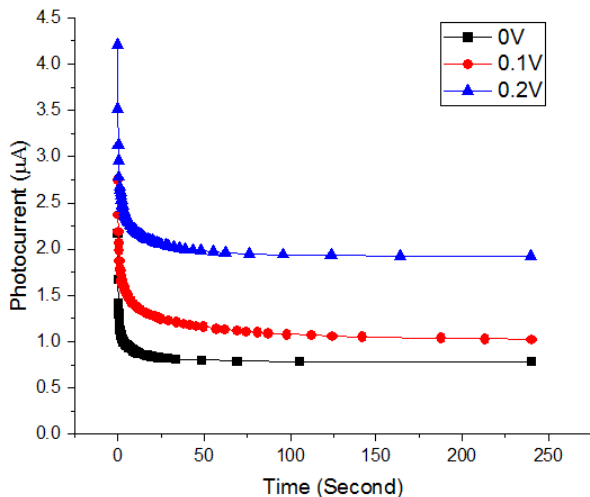
شکل ۱: فرایندهای واکنش تجزیه‌ی فوتوکاتالیستی آب.

الکترون‌ها و حفره‌ها در داخل ذرات نیمه‌هادی فوتوکاتالیست، با تحریک بندگپ تولید می‌شوند. حامل‌های فوتو تحریک شده به سطح مناطق فعال منتقل شده و سپس توسط واکنش‌های اکسایش - کاهش مصرف می‌شوند. اغلب به منظور تسهیل جدایی بار و واکنش سطحی و همچنین کاهش گاف انرژی، فوتوالکتروودها با کوکاتالیست‌های مناسب بهبود می‌یابند.

وقتی یک نیم‌رسانا فوتون‌هایی با انرژی‌های بالاتر از انرژی گاف انرژی خود را جذب می‌کند؛ الکترون‌های موجود در باند ظرفیت به باند رسانش تحریک می‌شوند، در نتیجه الکترون‌های تحریک شده در باند رسانش و حفره‌های ایجاد شده در باند ظرفیت قرار خواهند داشت. این حامل‌های فوتوتولیدی، در صورتی که تزریق بار به واکنش‌دهنده‌ها، از لحاظ ترمودینامیکی در شرایط مطلوبی باشد می‌تواند واکنش‌های کاهش و اکسایش را پیش ببرند.

از آن‌جا که در یک نیم‌رسانا چگالی الکترون‌ها محدود است و پتانسیل‌های باند واقع در سطوح مشترک، می‌تواند به هم چسبیده فرض شود، انتقال الکترون باعث «خمیدگی باند» می‌شود [۶].

حال با استفاده از روش کولومتری مرسوم در شیمی تجزیه [۱۲]، مقدار هیدروژن حاصل شده در مدت زمان مشخص شده، در حدود ۲/۲۲ نانولیترا برای صفر ولت، ۴/۵ نانولیترا برای ۰/۱ ولت و ۵/۴۵ نانولیترا برای ۰/۲ ولت بدست آمد.



نمودار ۱: نمودار فوتوجریان- زمان برای سلول فوتوالکتروشیمیایی BiVO_4 و پلاتین در صفر ولت، ۰/۱ ولت و ۰/۲ ولت.

نمودار ۲، نمودار I-V را برای فوتوآند BiVO_4 تحت تاریکی و نوردهی مشابه خورشید نشان می‌دهد که با استفاده از سیستم سه الکترودی متشکل از الکترود BiVO_4 به عنوان الکترود کار، Pt به عنوان الکترود خشتی، در حضور الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع حاصل شد. بعد از انجام اندازه‌گیری، پتانسیل الکترود کار که با توجه به یک الکترود مرجع اندازه‌گیری شده بود بر اساس متد نرنست در الکتروشیمی به پتانسیل در برابر RHE تبدیل گردید. با توجه به نمودار دیده می‌شود که در اندازه‌گیری تحت شرایط تاریکی، جریان در ولتاژهای بالاتر از ۲ به شدت افزایش می‌یابد و در واقع جریان تاریکی شروع می‌شود. جریان نسبتاً ناچیزی که قبل از آن، در پتانسیل‌های ابتدایی دیده می‌شود موسوم به جریان باقیمانده است. لذا از تحلیل منحنی I-V در شرایط تاریکی چنین برمی‌آید که برای پتانسیل‌های بالاتر از ۲ ولت (در برابر RHE)، تکامل اکسیژن الکترود شروع می‌گردد (جریان تاریکی).

فوتوالکتروشیمیایی، شامل BiVO_4 در کنار یک الکترود خشتی پلاتین (Pt)، می‌تواند آب را تحت پرتودهی نور مرئی تجزیه نماید [۹ و ۱۰]. اصلاحات سطحی، یک روش مفید برای بهبود مشخصه-های فوتوالکتروشیمیایی است. اصلاح با اکسید کبالت، فوتوجریان الکترود BiVO_4 را افزایش می‌دهد [۱۱].

در این کار تجربی، عملکرد فوتوآند ساخته شده از لایه نازک بیسموت وانادات بر روی زیر لایه FTO، در بایاس‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تجربی

فوتوآند BiVO_4 اصلاح شده با کوکاتالیست اکسید کبالت، به طریق زیر آماده شد:

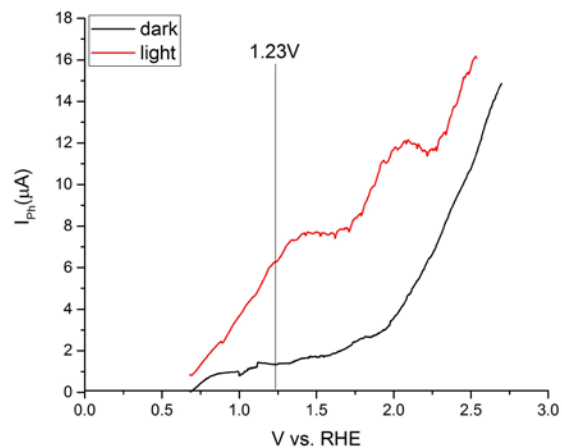
۰/۲۳ گرم NH_4VO_3 و ۰/۹۷ گرم $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ را وزن کرده، سپس آرام آرام در ۱۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار HNO_3 حل نمودیم. در نهایت محلول کاملاً زرد رنگی حاصل شد. لایه ای از محلول زرد رنگ BiVO_4 را با روش اسپری پرولیز، روی زیرلایه FTO بارگذاری نموده و به مدت ۲ ساعت در ۴۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه گردید.

حال ۰/۱۱۶ گرم نیترات کبالت ۶ آبه، را وزن کرده و به تدریج در ۵ میلی لیتر آب دی‌یونیزه حل شد تا محلول اشباع ۸۰ میلی مولار $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ بدست آمد. سپس این محلول، با استفاده از روش پوشش‌دهی چرخشی روی لایه نازک BiVO_4 بارگذاری شد. این بار هم در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت کلسینه گردید تا اکسید کبالت به عنوان کوکاتالیست، بر روی لایه نازک قرار گیرد.

نتیجه‌گیری و بحث

با بکارگیری الکترود BiVO_4 به عنوان فوتوآند، و پلاتین به عنوان الکترود خشتی در داخل آب دی‌یونیزه، و با استفاده از پرتودهی نور مرئی ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$) توسط لامپ هالوژن ۱۵۰ واتی، ابتدا بدون بکارگیری هیچ بایاس خارجی و سپس با بکارگیری ۰/۱ و ۰/۲ ولت بایاس خارجی، فوتوجریان حاصل شد (نمودار ۱).

بعد از اعمال نور، جریان به میزان قابل توجهی افزایش یافته و در پتانسیل تعادلی تکامل اکسیژن (۱/۲۳) ولت در برابر (RHE) از جریان باقیمانده (در شرایط تاریکی) به بالاتر از ۶/۵ میکروآمپر می‌رسد.



نمودار ۲: نمودار I-V برای فوتوآند BiVO_4 تحت شرایط تاریکی و نوردهی.

مرجع‌ها

- [۱] K. Maeda and K. Domen; "*J. Phys. Chem. Lett.*"; 2010, **1**, 2655.
 [۲] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori and N. S. Lewis; "*Chem. Rev.*"; 2010, **110**, 6446.
 [۳] A. Kudo and Y. Miseki; "*Chem. Soc. Rev.*"; 2009, **38**, 253.
 [۴] A. Fujishima and K. Honda; "*Nature*"; 1972, **238**, 37.
 [۵] T. Hisatomi, T. Minegishi and K. Domen; "*Bull. Chem. Soc. Jpn.*"; 2012, **85**, 647.
 [۶] K. Sivula; "*J. Phys. Chem. Lett.*"; 2013, **4**, 1624.
 [۷] Z. Chen, T. F. Jaramillo, T. G. Deutsch, A. Kleiman-Shwarscstein, A. J. Forman, N. Gaillard, R. Garland, K. Takanabe, C. Heske, M. Sunkara, E. W. McFarland, K. Domen, E. L. Miller, J. A. Turner and H. N. Dinh; "*J. Mater. Res.*"; 2010, **25**, 3.
 [۸] Sayama K (2003); Photoelectrochemical decomposition of water on nanocrystalline BiVO_4 film electrodes under visible light; "*Chem Commun*" 2908–2909.
 [۹] Sayama K (2006); Photoelectrochemical decomposition of water into H_2 and O_2 on porous BiVO_4 thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment; "*J Phys Chem B*" 110:11352–11360.
 [۱۰] Iwase A and Kudo A (2010); Photoelectrochemical water splitting using visible-light-responsive BiVO_4 fine particles prepared in an aqueous acetic acid solution; "*J Mater Chem*" **20**:7536–7542.
 [۱۱] Long. M. C, Cai. W. M and Kisch. H (2008); Visible light induced photoelectrochemical properties of n- BiVO_4 and n- $\text{BiVO}_4/\text{p-CO}_3\text{O}_4$; "*J Phys Chem C*"; **112**:548–554.

[۱۲] گلابی، سید مهدی؛ «مقدمه ای بر الکتروشیمی تجزیه» انتشارات ستوده؛