



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

دفاع از رساله دکتری مهندسی مواد و متالورژی

ارزیابی خواص فوتوالکتروشیمیایی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم سیاه با نواقص ساختاری کنترل شده برای بهبود عملکرد تفکیک آب در محدوده نور مرئی

ارائه دهنده: نرگس غفوری

زمان (تاریخ و ساعت): روز دوشنبه ۱۴۰۴/۰۶/۱۷ ساعت ۹ صبح

مکان: سالن سمینار دانشکده مهندسی مواد

اعضای کمیته داوری:

استاد راهنما و مشاور: دکتر علی اشرفی، دکتر سید مهران نحوی، دکتر نعیمه ناصری

اساتید داور: دکتر کیوان رئیسی، دکتر عباس بهرامی، دکتر بهروز شایق بروجنی

چکیده

در دهه‌های اخیر استفاده بی‌رویه از سوخت‌های فسیلی علاوه بر کاهش منابع انرژی، منجر به آلودگی زیست‌محیطی، افزایش گازهای گلخانه‌ای و تغییرات اقلیمی و گرم شدن زمین شده است. این چرخه منفی بر اکثر جوانب زندگی انسان تأثیرگذار است. تولید هیدروژن فوتوالکتروشیمیایی با استفاده از تفکیک آب یک راه حل امیدوارکننده برای برطرف کردن مسائل مربوط به انرژی و محیط‌زیست در آینده است. فوتوکاتالیست اکسید تیتانیوم به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد نظیر پایداری شیمیایی خوب و شکاف باند انرژی وسیع برای کاربرد تفکیک آب به روش فوتوالکتروشیمیایی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این حال شکاف باند انرژی زیاد، جذب پایین نور به ویژه در محدوده مرئی و بازترکیبی حامل‌های بار نوری تولید شده، منجر به کاهش راندمان فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیوم می‌شود. برای افزایش راندمان تفکیک فوتوالکتروشیمیایی آب و افزایش جذب نور مرئی، تولید فوتوکاتالیست Black-TiO₂ با ایجاد جای خالی اکسیژنی و دوپ Ti³⁺ در ساختار مطرح است. این مطالعه به بررسی سنتز نانولوله‌های Black-TiO₂ از طریق کاهش حرارتی تک‌مرحله‌ای تحت گاز آرگون (Ar)، کاهش الکتروشیمیایی تک‌مرحله‌ای (A-E) و فرآیند کاهش دومرحله‌ای حرارتی-الکتروشیمیایی (Ar-E) می‌پردازد که منجر به ایجاد جاهای خالی اکسیژنی (Ov) و دوپ Ti³⁺ در ساختار می‌شود. بررسی‌های FESEM نشان داد که هر دو فرآیند کاهش موجب حفظ مورفولوژی نانولوله‌های TiO₂ شد. نتایج XRD و رامان حاکی از پایداری فاز آناتاز با کاهش جزئی شدت پیک‌ها، جابجایی پیک‌ها و افزایش نقص‌های شبکه‌ای بود. بررسی‌های FESEM نشان داد که هر دو فرآیند کاهش موجب حفظ مورفولوژی نانولوله‌های TiO₂ شد. نتایج XRD و رامان حاکی از پایداری فاز آناتاز با کاهش جزئی شدت پیک‌ها، جابجایی پیک‌ها و افزایش نقص‌های شبکه‌ای بود. نتایج UV-Vis-DRS باریک شدن شکاف باند انرژی را از ۳/۲ eV (A) به ۲/۸ eV (Ar-E) نشان داد و به افزایش جذب نور مرئی منجر شد. نتایج XPS درصد بالاتر جاهای خالی اکسیژنی و Ti³⁺ در نمونه Ar-E (۴۸٪) نسبت به نمونه A-E (۲۴٪) و نمونه Ar (۱۷٪) و اثر هم‌افزایی عیوب در نمونه Ar-E را تأیید کرد. اندازه‌گیری زاویه تماس نمونه‌ها نشان داد که عملیات کاهش باعث افزایش آب دوستی نانولوله‌های Black-TiO₂ شد. نتایج مات شاتکی نشان داد که دانسیته حامل‌های بار در نمونه‌های Black-TiO₂ افزایش یافت و در فوتوآند Ar-E حدود ۱۳۰۰ برابر بیشتر از نمونه اکسید تیتانیوم اولیه (A) بود. دانسیته جریان نوری اکسید تیتانیوم سیاه اصلاح شده (۳۱۱ μA.cm⁻²) در ولتاژ Vvs RHE ۱/۲۳، ۲/۸ برابر اکسید تیتانیوم اولیه بود. بازده تزریق بار (η_{inj}) و بازده جداسازی بار بالک (η_{sep}) به ترتیب به ۷۵/۵٪ و ۲۳/۲٪ در نمونه Ar-E و در ولتاژ Vvs RHE ۱/۲۳ رسید. شیب Tafel در نمونه Ar-E به ۱۷۱ mV.dec⁻¹ کاهش یافت، که نشان‌دهنده سینتیک سریع تر واکنش OER است. آزمون کروموفرومتری پایداری ۹۶/۹٪ را در نمونه Ar-E در ۱ ساعت نشان داد. سطح ویژه فعال الکتروشیمیایی در نمونه Ar-E نسبت به نمونه A، ۶/۹ برابر بیشتر شد. تحلیل آزمون OCP، فوتولتاژهایی تا ۱۵۵ mV و طول عمر کوتاه‌تر حامل‌های بار (۰/۶۷ ثانیه) در Ar-E را نشان داد که نشان‌دهنده جداسازی بار بهبود یافته است. نتایج EIS کاهش مقاومت انتقال بار (R_{ct})، افزایش سینتیک انتقال بار (k_{ct}) و کاهش طول عمر حفرها را در نمونه Ar-E نشان داد. این نتایج نشان می‌دهند که کاهش دومرحله‌ای در تولید Black-TiO₂، با افزایش جذب نور مرئی و بهبود راندمان جداسازی بار، عملکرد تفکیک آب فوتوالکتروشیمیایی را ارتقا می‌دهد.

کلمات کلیدی: تفکیک آب فوتوالکتروشیمیایی، فوتوکاتالیست Black-TiO₂، جای خالی اکسیژنی، دوپ ساختاری Ti³⁺، دانسیته جریان نوری.