



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد دفاع از رساله دکتری مهندسی مواد

توسعه و بهینه‌سازی پوشش‌های لایه‌نازک هماتیت (Fe_2O_3) برای کاربرد در فتوالکتروشیمیایی در سلول‌های تاندم

Development and Optimization of Hematite (Fe_2O_3) Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting in Tandem Cells

ارائه دهنده: محمد میرزایی

مکان: سالن سمینار دانشکده مهندسی مواد

زمان: چهارشنبه ۱۴۰۵/۰۷/۰۸

اعضای کمیته داوری

اساتید مشاور: دکتر علی اشرفی، دکتر نعیمه ناصری

استاد راهنما: دکتر سید مهران نحوی

اساتید داور: دکتر علیرضا مشفق، دکتر کیوان رئیسی، دکتر مهدی رنجبر

چکیده

تولید هیدروژن از طریق تجزیه فتوالکتروشیمیایی آب، یکی از رویکردهای امیدبخش برای تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی خورشیدی در قالب سوخت شیمیایی است. در این میان، هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به دلیل فراوانی، پایداری شیمیایی مناسب، سمیت پایین و گاف نواری حدود 2.1 eV ، گزینه‌ای مناسب برای ساخت فتوآند به شمار می‌رود؛ با این حال، طول نفوذ کوتاه حفره‌ها، رسانایی الکتریکی محدود و بازترکیب سریع حامل‌های نوری، عملکرد فتوالکتروشیمیایی آن را محدود می‌کند. در این پژوهش، ابتدا فتوآندهای هماتیتی با ترکیب رسوب‌دهی لایه نازک آهن به روش کندوپاش مگنترونی، آندایزینگ الکتروشیمیایی و عملیات حرارتی ساخته شدند و اثر زمان کندوپاش و مدت زمان آندایزینگ بر ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی، نوری و فتوالکتروشیمیایی آن‌ها بررسی شد. مشخصه‌یابی نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، ولتامتری روبش خطی (LSV)، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، آزمون‌های جریان نوری گذرا و سایر تحلیل‌های الکتروشیمیایی انجام گرفت. بررسی اثر شرایط ساخت نشان داد که عملکرد فتوآند هماتیتی حاصل برآیند هم‌زمان میزان جذب نور، مورفولوژی و تخلخل سطح، سطح فعال الکتروشیمیایی و فرایندهای جدایش و انتقال حامل‌های بار است. در مجموعه نمونه‌های ساخته‌شده با زمان ثابت ۲۵ دقیقه برای کندوپاش، افزایش زمان آندایزینگ از ۲۰ به ۷۰ ثانیه موجب توسعه ساختار متخلخل و بهبود پاسخ فتوالکتروشیمیایی شد، در حالی که افزایش بیشتر زمان آندایزینگ تا ۱۲۰ ثانیه با تخریب موضعی لایه و آشکارشدن بخش‌هایی از زیرلایه FTO همراه بود و عملکرد الکتروود را کاهش داد. نتایج حاصل از ظرفیت دولایه الکتریکی، پاسخ جریان نوری گذرا، آنالیز موت-شانتکی و طیف‌سنجی امپدانس نیز برتری شرایط میانی آندایزینگ را نسبت به زمان‌های کوتاه‌تر و طولانی‌تر تأیید کرد. برای بررسی هم‌زمان اثر پارامترهای فرایندی، از طراحی آزمایش مبتنی بر روش سطح پاسخ (RSM) استفاده شد. استفاده از طراحی کامپوزیت مرکزی امکان بررسی فضای آزمایش با ۱۰ آزمایش را در مقایسه با ۲۵ ترکیب متناظر در یک طراحی فاکتوریل کامل فراهم کرد. بهینه‌سازی عددی، زمان کندوپاش ۲۷/۹ دقیقه و زمان آندایزینگ ۳۷/۶ ثانیه را با مطلوبیت ۰/۹۳ به عنوان شرایط بهینه پیش‌بینی کرد و چگالی جریان نوری پیش‌بینی‌شده در پتانسیل $1.23\text{ V}_{\text{RHE}}$ برابر با 0.345 mA cm^{-2} به دست آمد. اعتبارسنجی تجربی این شرایط با ساخت سه فتوآند مستقل، چگالی جریان متوسط $0.392 \pm 0.036\text{ mA cm}^{-2}$ را در $1.23\text{ V}_{\text{RHE}}$ نشان داد. همچنین، فتوآند بهینه در پتانسیل $1.60\text{ V}_{\text{RHE}}$ به چگالی جریان نوری حدود 1.5 mA cm^{-2} دست یافت. در ادامه، با هدف گسترش پاسخ فتوالکتروشیمیایی فتوآند به محدوده پتانسیل‌های پایین‌تر و فراهم کردن شرایط مناسب‌تر برای تطبیق با یک فتوکاتد، سطح هماتیت با CdS اصلاح شد. تشکیل ساختار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ با بررسی‌های میکروسکوپی و آنالیز عنصری ارزیابی شد و پاسخ فتوالکتروشیمیایی آن در مقایسه با $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بدون اصلاح، تغییر مطلوبی به‌ویژه در محدوده پتانسیل‌های پایین‌تر نشان داد. در بخش بعد، فتوکاتد CuO با ترکیب کندوپاش لایه Cu، اصلاح شیمیایی و عملیات حرارتی تهیه شد و تشکیل فاز CuO با آزمون XRD تأیید گردید. این فتوکاتد تحت نور عبوری از فتوآند $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ نیز