

سنتز هیدروترمال نانو ذرات هماتیت آلائیده شده با Ti و Sn و لایه نشانی بر روی FTO

زهرا خاکپور^{*}، حجت اله پورفراهانی، امیر مقصودی پور و تورج عبادزاده

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۴/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۶/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۷/۲

چکیده در این پژوهش نانوذرات هماتیت آلائیده شده با تیتانیم و قلع به روش هیدروترمال با هدف افزایش سطح و بهبود خواص فوتوآندی هماتیت سنتز و به طور همزمان بر روی شیشه FTO نشانده شد. در این روش برای رسیدن به لایه کامل هماتیت با چسبندگی مناسب بر روی شیشه FTO واکنش گرما (محلول آمونیوم و کلرید آهن) به طور غیرمستقیم با یکدیگر در دمای ۱۲۰ °C و زمان ۲۴ ساعت واکنش داده شدند. پوششها در دمای ۵۵۰ °C کلسینه شدند. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) سنتز فاز هماتیت خالص را با ساختار بلورین رمبوهدرال α -Fe₂O₃ پس از عملیات حرارتی لایه نشانده شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد تایید کرد. بررسی کامل تر سنتز با کمک آنالیز FTIR صورت گرفت و با استفاده از نتایج UV-Vis انرژی پهنای باند نمونهها با و بدون افزودنی محاسبه شد. به کمک تصاویر FESEM نیز ریزساختار و مورفولوژی پودرهای سنتز شده بررسی و مقایسه گردید. نتایج نشان دادند که افزودن ۱٪ وزنی تیتانیم به سنتز نانوذرات کروی شکل یکنواخت و با کمترین انرژی پهنای باند ۱/۸۵ eV منجر می شود.

کلمات کلیدی: سنتز هیدروترمال، هماتیت دوپ شده با قلع و تیتانیم، فوتوآند.

Hydrothermal Synthesis of Hematite Nanoparticles Doped With (Ti and Sn) and Deposition on FTO

Zahra Khakpour^{*}, Hojjatollah Pourfarahani, Amir Maghsoudipour and Toraj Ebadzadeh

Material and Energy research Center, Department of Ceramic, Karaj, Iran.

Abstract In this study, hematite nanoparticles and hematite nanoparticles doped with Ti, Sn doped have been synthesized and deposited on FTO glass for photo anode application. To make a thin layer of hematite by hydrothermal method, ammonia and ferric chloride solution react indirectly at 120 °C for 24 h for better adhesion of synthesized iron hydroxide on FTO glass. The synthesized samples were calcined at 550 °C. XRD analysis was confirmed that FeOOH-coated were subsequently converted to the rhombohedral structure of the α -Fe₂O₃. A complete synthesis study was performed using FTIR analysis and using UV-Vis results, the bandgap energy of the samples was calculated with and without the additive. The finite structure and morphology of synthesized powders were also compared with FESEM images. The results showed that the addition of 1% wt of titanium caused the synthesis of uniform spherical nanoparticles leads to allow electrons bandgap energy of 1.85 eV.

Keywords: Hydrothermal synthesis, Ti and Sn doped hematite, photoanode.

۱- مقدمه

شیمیایی ارزان و قیمت ارزان را دارد ولی بازدهی فوتوالکتروشیمیایی آن با بیشترین مقدار ممکن تئوری تفاوت زیادی دارد که دلیل آن جذب کم، عمر کوتاه حامل‌ها و مشکلات انتقال بارها در این ماده است. پیشرفت‌هایی که به تازگی در زمینه لایه نازک هماتیت [۲-۵] و نانو ساختارهای آن صورت گرفته است امیدها برای حل این مشکلات را افزایش داده است. به تازگی استفاده از اکسید آهن در سلول‌های چند لایه‌ای مورد توجه قرار گرفته است [۵]. یک راهکار برای غلبه بر این موانع افزایش سطح ویژه پودر هماتیت با استفاده از سنتز نانوذرات آن می‌باشد [۴-۵]. راهکار دیگر، آلابیدن نیمه هادی با عناصر مناسب به منظور افزایش هدایت الکتریکی است که در این بین می‌توان به نیمه‌های نوع n شامل TiO_2 [۶]، ZnO [۷] و WO_3 [۸] اشاره کرد که در زمینه فوتوناندی به کار رفته‌اند. در هماتیت افزودنی‌های با ظرفیت کمتر نظیر Mg^{2+} و Cu^{2+} تولید نیمه‌های نوع p و افزودن Nb^{5+} و Zr^{4+} ، Ti^{4+} و Sn^{4+} تولید نیمه‌های نوع n می‌کنند. مقدار بهینه مواد آلابنده‌ها ۱٪ و یا کمتر می‌باشند [۳ و ۴]. این امر به کاهش پهنای انرژی ممنوعه و افزایش قابلیت هدایت حامل‌ها در حین واکنش فوتوکاتالیستی کمک می‌کند. علاوه بر داشتن قابلیت هدایت الکتریکی حامل‌های بار، یک سلول تجزیه آب باید توانایی انتقال بارها را نیز داشته باشند. به همین منظور طول عمر حامل‌های بار عامل بسیار مهمی است. نتایج تحقیقات تاکنون نشان داده‌اند که هماتیتهایی که با Si^{4+} و Sn^{4+} و Ce^{4+} تولید نیمه‌های نوع n می‌کند، شرایط بهتری ایجاد می‌کند نسبت به افزودنی‌هایی که تولید نیمه هادی نوع p می‌کنند [۴ و ۵].

تاکنون پژوهش‌های بسیاری بر روی سنتز نانوذرات هماتیت با مورفولوژی و سطح ویژه مناسب صورت گرفته است. برای این منظور، روش‌های شیمیایی سنتز نظیر سل-ژل، احتراق، سالوترمال، بخار حلال و هم‌رسوبی را می‌توان نام برد. بهترین مورفولوژی هماتیت با اندازه دانه‌های ۱۰ تا ۲۰ نانومتر می‌باشد [۴-۲] ولی تشکیل لایه بسیار نازک هماتیت روی سطح شیشه FTO به دلیل پدیده باز ترکیب حفره‌ها و الکترون‌ها نیز اهمیت بالایی دارد. اهمیت این موضوع به این دلیل است که عمقی که حامل‌های بار می‌توانند در هماتیت

تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب با استفاده از نور خورشید یکی از روش‌های تبدیل انرژی خورشیدی است که از طریق آن هیدروژن تولید می‌شود. امروزه با افزایش مشکلات محیط زیستی و کاهش منابع سوخت فسیلی، تبدیل منابع تجدیدپذیر انرژی رو به گسترش است. ماده‌ای که برای ذخیره‌سازی و توزیع انرژی تبدیل شده مورد توجه قرار دارد، هیدروژن است. تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب روشی پاک و تجدیدپذیر برای تولید هیدروژن است که در آن جذب نور و تجزیه آب به‌طور هم‌زمان در یک سیستم بر پایه نیمه‌های انجام می‌شود [۳-۱].

برای آنکه بتوان از تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب به صورت بهینه استفاده کرد، موفقیت‌های زیادی در زمینه‌های مختلف باید حاصل شود؛ مواد نیمه‌های جدید باید به صورت ذره یا لایه نازک با توانایی جذب بالا و انتقال مناسب حامل‌های بار تهیه شود. برای این منظور، ماده مورد نظر می‌بایست پتانسیل کافی برای تجزیه آب را فراهم کند. به عبارت دیگر جدایش تراز شبه فرمی می‌بایست به اندازه کافی بزرگ باشد تا پتانسیل برگشت پذیر و پتانسیل‌های اضافی برای تجزیه آب را فراهم کند. به‌طور معمول جدایش تراز شبه فرمی باید بیشتر از eV ۱/۶ باشد [۲-۱]. هم‌چنین این ماده نباید در آب خورده شود. فصل مشترک‌های جدید با خصوصیات انرژی و سینتیکی مورد نظر و مقاوم در برابر خوردگی باید طراحی شوند. حتی پس از دستیابی به این مواد و فصل مشترک‌ها، لازم است سیستم‌های هوشمند با هزینه کم و در مقیاس صنعتی طراحی و ساخته شوند و به‌طور کلی برای دستیابی به تعادل نهایی که در تولید فوتوالکتروشیمیایی هیدروژن لازم است، فاکتورهای زیادی باید تامین گردند [۲].

هماتیت یکی از پایدارترین اکسیدهای آهن بوده که رنگ قرمز و قهوه‌ای آن نشان‌دهنده جاذب نور خورشید بودن این ماده است. علاوه بر این ویژگی‌های دیگری مانند فراوانی و غیرسمی بودن، هماتیت را به عنوان ماده‌ای مناسب برای استفاده در تجزیه آب با استفاده از نور خورشید مطرح می‌کند. هماتیت به عنوان فوتوالکتروود برای استفاده در تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب مزایایی زیادی از جمله مقدار انرژی شکاف و تراز ظرفیت هماتیت مناسب، پایداری خوب در محلول

محلول ۰/۱۵ مولار آهن (III) و ۱ wt.٪ تیتانیم، به طور جداگانه در الکل اتیلیک تهیه شد. لازم به ذکر است به دلیل واکنش شدید آب با کلرور تیتانیم نمی توان آن را با آب مقطر رقیق کرد و باید در الکل اتیلیک حل شود و به دلیل آزاد کردن گاز کلر باید این رقیق سازی در زیر هود انجام گیرد. شیشه FTO در داخل لوله آزمایش درون کپسول فلزی محفظه اتوکلاو قرار داده شد. جهت کاهش سرعت رسوب هیدروکسید آهن مشخص گردید که دو ماده یون های آهن و آمونیاک به صورت مجزا از هم و به تدریج واکنش داده شوند. لذا به این منظور روش واکنش بخارات آمونیاک با محلول حاوی یون های آهن انتخاب شد که در مطالعات انجام گرفته در گذشته از این روش استفاده نشده بود و این روش مطابق مراحل زیر انجام گرفت (شکل ۱): ابتدا شیشه FTO در داخل لوله آزمایش قرار داده شد و به مقدار ۲۰ میلی لیتر از محلول حاوی یون های آهن و قلع (برای پوشش هماتیت آلاینده شده با قلع) و در مرحله بعد محلول حاوی یون های آهن و تیتانیم درون آن ریخته شد. لوله آزمایش در داخل استوانه تفلونی قرار داده شد و محفظه تفلونی نیز در داخل کپسول فولادی قرار گرفت و مقدار پنج میلی لیتر از محلول آبی آمونیاک ۲۵٪ با احتیاط داخل استوانه تفلونی ریخته شده و درب استوانه فولادی به خوبی بسته و آب بندی گردید.

محفظه اتوکلاو درون آون قرار گرفت و در دماهای ۱۰۰ و ۱۱۰ و ۱۲۰ درجه سانتی گراد و در زمان های شش، ۱۲ و ۲۴ ساعت واکنش سنتز کامل شد. پوشش های سنتز شده در زمان های کمتر از ۲۴ ساعت یکنواخت نبوده و قسمت های پایین شیشه پایه بدون پوشش باقی مانده بودند. لذا آزمایشات براساس زمان ۲۴ ساعت انجام گرفت. همین امر در مورد دمای اتوکلاو نیز مشاهده شد لذا دمای مناسب سنتز ۱۲۰ °C تعیین شد. دلیل این امر واکنش OH⁻ و یون آهن (III) بر اثر تبخیر آمونیاک و انتقال بخارات آن به سطح مایع حاوی یون آهن در لوله آزمایش است. واکنش بین هیدروکسید و یون های آهن، تولید هیدروکسید آهن کرده که دارای حلالیت بسیار کمی است و در محلول شروع به رسوب می کند. در صورت تماس مستقیم آمونیاک و یون های آهن سرعت تشکیل رسوب به حدی بالا است که در داخل تمامی سطوح محفظه رسوب هیدروکسید آهن تشکیل شده و بر روی شیشه FTO لایه ای

پایدار بمانند، کم است. به عبارت دیگر حامل های باری که در فاصله ی ۱۰ تا ۲۰ نانومتر از فصل مشترک قرار می گیرند می توانند در واکنش های تجزیه آب شرکت کنند. از طرف دیگر، الکترودی که از لایه هماتیت با ضخامت کمتر از ۱۰ نانومتر تشکیل شده است به دلیل اینکه چنین لایه ای بسیار شفاف و قسمت زیادی از نور از آن عبور می کند و درصد کمی از آن جذب می شود مناسب نیست که برای حل این مشکل می توان چندین الکترو را پشت سر هم قرار داد [۹ و ۴].

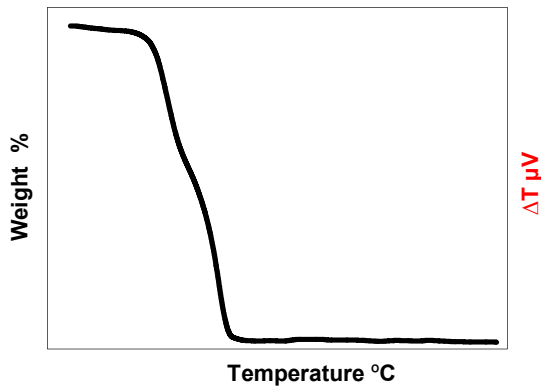
در این پژوهش نانوذرات هماتیت به روش شیمیایی هیدروترمال سنتز و به طور هم زمان بر روی شیشه FTO نشانده شد. برای افزایش هدایت الکتریکی و کاهش انرژی باند ممنوعه هماتیت، افزودنی تیتانیم و قلع استفاده شد و نتایج با هم مقایسه گردید. ایجاد یک لایه چسبنده به شیشه FTO با استفاده از رسوب هیدروکسید آهن کار مشکلی بوده و لایه رسوب کرده به طور معمول چسبندگی کمی دارد، لذا کنترل غلظت مواد اولیه و نوع آنها بسیار حائز اهمیت است. به طور نمونه، Kim و همکاران [۱۰] قبل از پوشش دهی با غوطه ور کردن بستر در محلول غیرقطبی سیکلو هگزان چسبندگی را افزایش دادند. Shinde و همکاران عملیات حرارتی را در چند مرحله و پوشش را بر سطوح نسبتاً زبر از شیشه FTO اعمال کردند [۱۱].

۲- روش تحقیق

مواد مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: کلرید آهن (III) آبدار (Merck, FeCl₃.6H₂O)، محلول آمونیاک ۲۵٪ (Merck, NH₄OH)، کلرید قلع (Merck, SnCl₄.5H₂O)، مایع کلرید تیتانیم (Merck, TiCl₄) و الکل اتیلیک (Merck, C₂H₅OH). فرآیند هیدروترمال در یک کپسول از جنس فولاد ضد زنگ که دارای یک غلاف از جنس تفلون بوده و تحت دما و فشار بالا کار می کند انجام گرفت. شیشه^۱ FTO مورد استفاده در این تحقیق به ابعاد ۱ در ۲ سانتی متر بریده و در محلول های اتانول و استن و اتیل استات شسته و در نهایت با آب مقطر تمیز شده بود. ابتدا محلول ۰/۱۵ مولار آهن (III) و ۱ درصد وزنی قلع در یک بالن ژوژه و

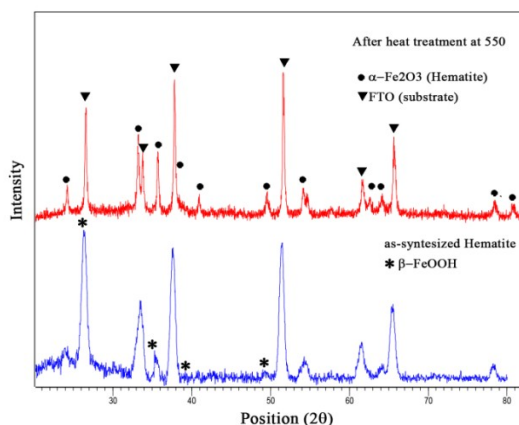
^۱ Fluorine Tin Oxide

می‌شود که نشان‌دهنده خروج آب و واکنش تجزیه هیدروکسید آهن FeOOH به هماتیت است. برای بررسی دقیق-تر و کامل‌تر، تشکیل فاز هماتیت از نمونه آنالیز XRD گرفته شد.



شکل ۲. منحنی‌های DTA/TG نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال.

نتایج آنالیز XRD مربوط به نمونه پوشش تشکیل شده در محفظه اتوکلاو قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰°C در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود فرآیند سنتز هیدروترمال در محفظه اتوکلاو به تشکیل لایه هیدروکسید آهن آبدار بر روی شیشه FTO منجر شده که این لایه با عملیات حرارتی در ۵۵۰°C به فاز بلورین هماتیت قرمز رنگ تبدیل و تمامی پیک‌های شناسایی منطبق با کارت (JCPDS 33-06 64) می‌باشد. پیک‌های زیرلایه FTO نیز در الگوی XRD مشخص شده‌اند. براساس نتایج آنالیز حرارتی در دماهای بیشتر از ۵۰۰°C هیچ‌گونه تغییر وزن و واکنش دمایی مشاهده نمی‌شود لذا انتخاب دمای ۵۵۰°C با توجه به زیرلایه شیشه‌ای مناسب می‌باشد.

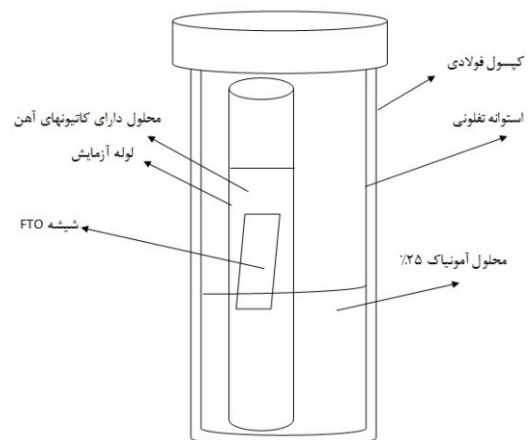


شکل ۳. الگوی به‌دست آمده از آنالیز شناسایی فاز XRD مربوط لایه سنتز

شده بلافاصله بعد از سنتز و بعد از عملیات حرارتی در ۵۵۰°C.

تشکیل نمی‌شود. پوشش‌ها ابتدا به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آن قرار داده شد تا به‌طور کامل خشک و سپس در دمای ۵۵۰°C به مدت دو ساعت در داخل کوره کلسینه شوند.

جهت شناسایی فازهای بلوری از آنالیز پراش اشعه ایکس توسط دستگاه Philips و برای بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی با مشخصات TESCAN MIRAJ استفاده شد. مشخصات نوری نمونه‌ها به وسیله طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل ۱. تصویر شماتیک کپسول فولادی و نحوه قرارگرفتن اجزاء در آن به منظور سنتز.

۳- نتایج و بحث

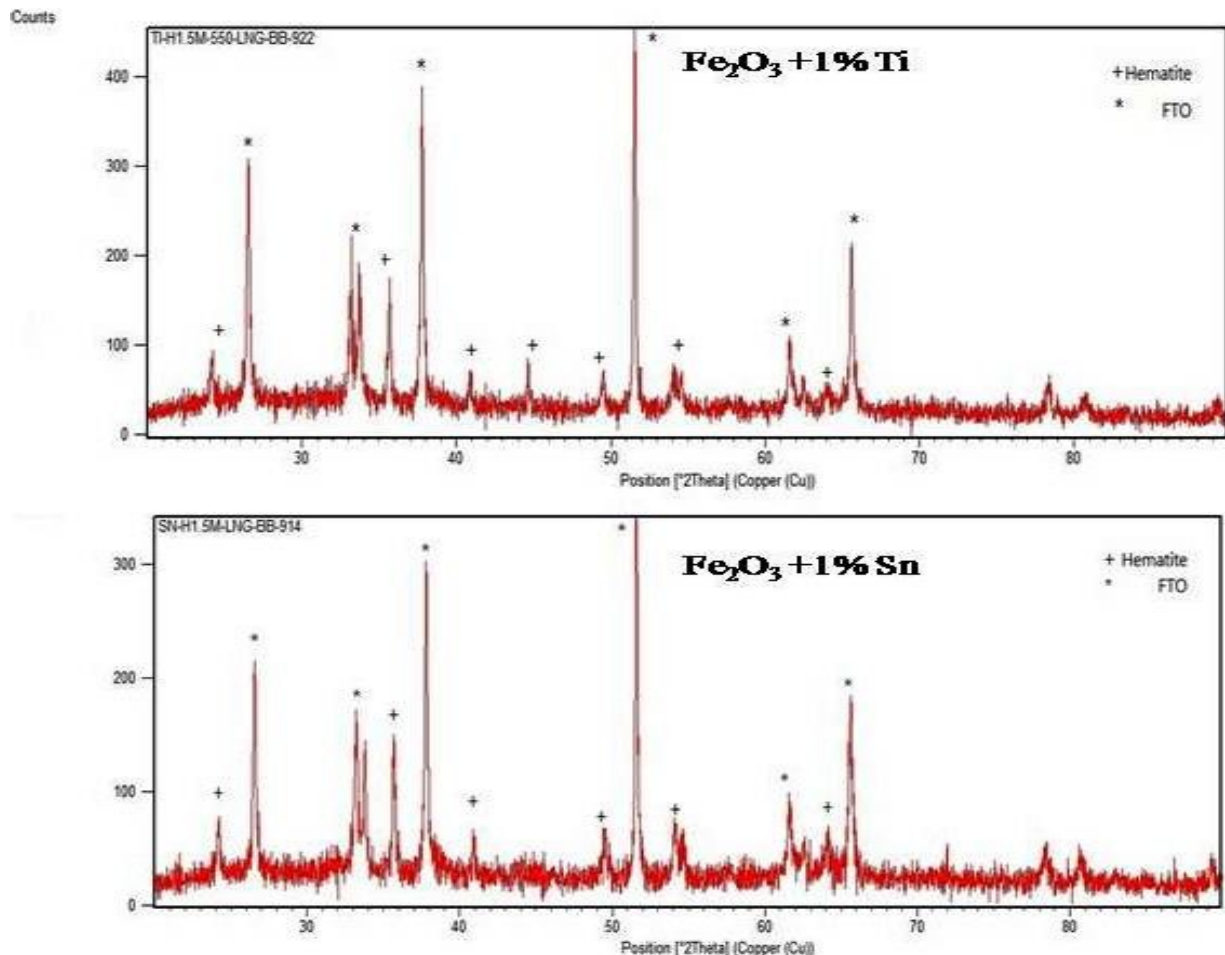
برای بررسی سنتز و واکنش‌های تشکیل لایه هماتیت از آنالیز حرارتی استفاده شد. شکل ۲ تصویر DTA و TG گرفته شده از لایه تشکیل شده بر روی شیشه FTO حین فرآیند اتوکلاو و قبل از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد.

با توجه به منحنی شکل ۲، می‌توان مشاهده کرد که کاهش وزن نمونه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع و تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه داشته که میزان ۶۰ درصد کاهش وزن را نشان می‌دهد. این امر به دلیل خروج آب‌های ترکیبی و تبدیل FeOOH آبدار به هماتیت است [۱۲ و ۱۳]. در نمودار DTA مشاهده می‌شود که این کاهش وزن در طی چند مرحله صورت گرفته است، پیک‌های گرماگیر در دماهای ۲۲۰°C و ۲۴۵°C این امر را تایید کرده و در ادامه با افزایش بیشتر دما در دمای حدود ۳۹۰°C نیز یک پیک گرماگیر دیده

پیوند هیدروکسیل یعنی اتصال O-H می‌باشند که مربوط به آب مولکولی جذب شده در نمونه است. آشکار است که در نمونه بعد از عملیات حرارتی این پیک حذف شده است. پیک مشاهده شده در طول موج 1400 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوند نیتریدی و پیک‌های 2000 cm^{-1} و 1750 cm^{-1} نیز پیوند C-H که به حضور الکل اتیلیک و آمونیاک در پیش‌ماده مربوط است را نشان می‌دهند. پیک‌های 555 cm^{-1} و 466 cm^{-1} مربوط به اتصال اکسید فلزی Fe-O می‌باشد. مشاهده می‌شود که با عملیات حرارتی تمامی پیک‌های مربوط به اتصالات O-H، نیتریدی و کربوکسیل حذف شده و فقط پیک‌های مربوط به اتصال Fe-O باقی مانده‌اند.

تصویر طرح پراش اشعه ایکس نمونه‌های آلاییده شده با تیتانیم و قلع پس از عملیات حرارتی در شکل ۴ آورده شده است. در اینجا نیز نتایج XRD پس از کلسیناسیون لایه‌ها در دمای 550°C ، پیک‌های مربوط به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بلورین را تایید می‌کند. در نتایج XRD پیک مربوط به تیتانیم مشاهده نشد که نشان می‌دهد تیتانیم در شبکه هماتیت حل شده است. در مورد قلع به دلیل وجود پیک‌های FTO نمی‌توان اظهار نظر قطعی داشت.

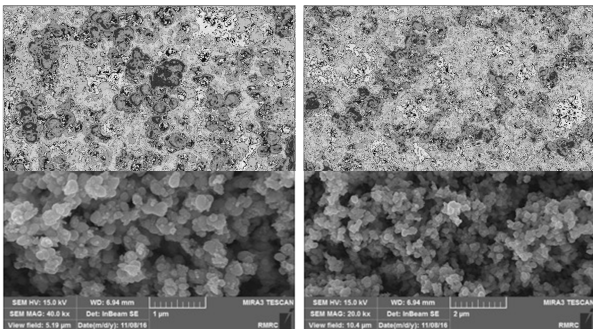
برای بررسی دقیق‌تر سازوکار سنتز از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. نتایج حاصل از نمونه‌ها در دماهای مختلف در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود پیک‌های $3200\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ نمایانگر ارتعاش کششی



شکل ۴. طرح پراش اشعه ایکس نمونه هماتیت با ۱٪ تیتانیم (بالا) و ۱٪ قلع بعد از عملیات حرارتی در 550°C .

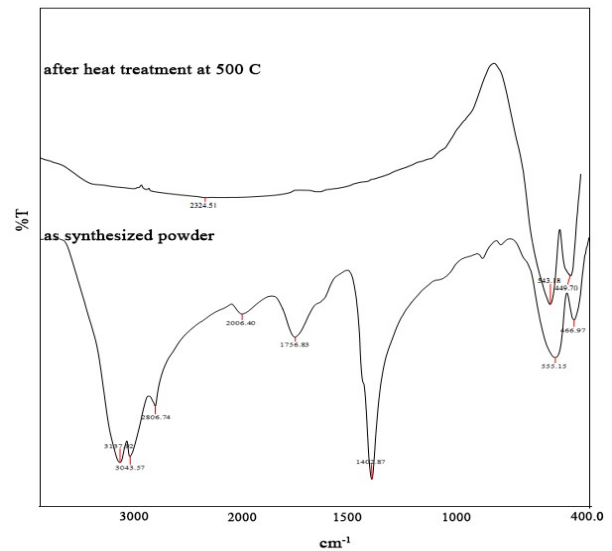
نانومتری و در اندازه‌های تقریبی یکسان متشکل از ذرات ریزتر لایه هماتیت تشکیل شده بر روی شیشه FTO را تشکیل داده‌اند.

در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی از هماتیت خالص بدون آلاینده آورده شده است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است ذرات تقریباً کروی در محدوده ۱۵۰ تا ۲۰۰

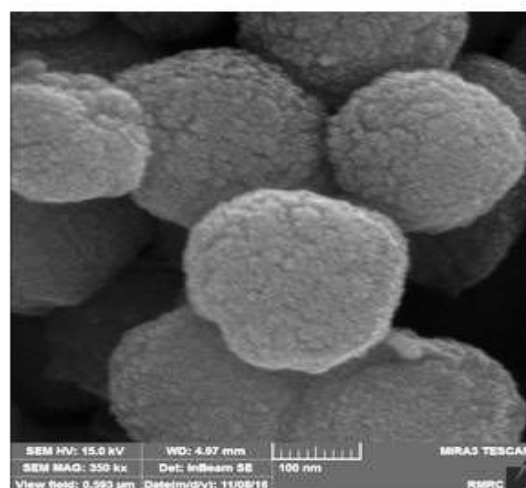
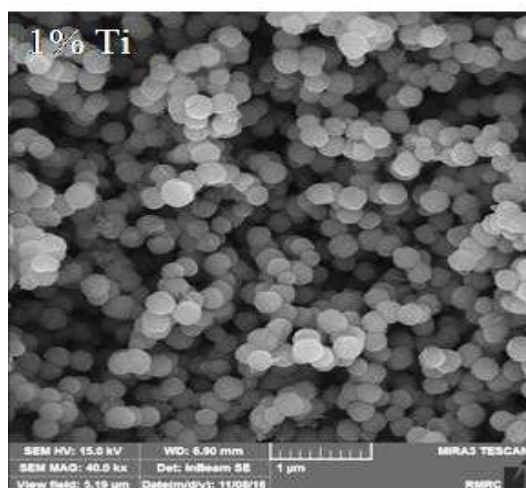
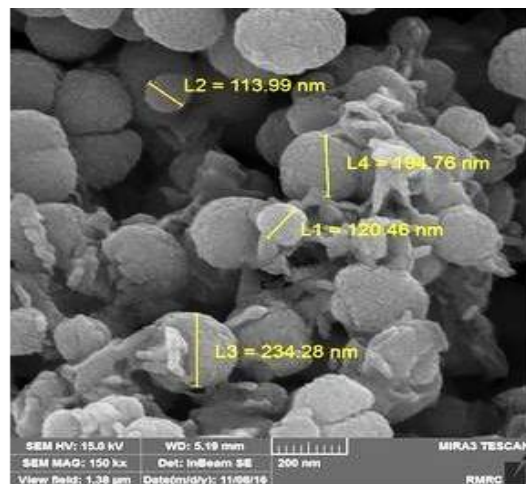
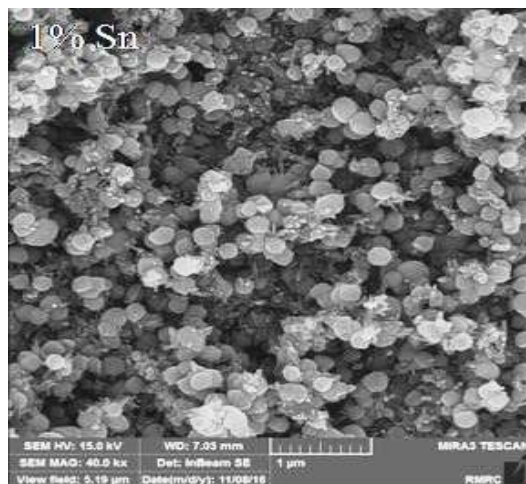


شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در دو بزرگنمایی متفاوت نمونه هماتیت با ۱٪ قلع و ۱٪ تیتانیوم که در دمای ۵۵۰°C کلسینه شده‌اند.

شکل (۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه هماتیت با ۱٪ قلع (بالا) و ۱٪ تیتانیوم در دو بزرگنمایی متفاوت را نشان می‌دهد. این تصاویر بعد کلسینه کردن در دمای ۵۵۰°C به دست آمده است.



شکل ۵. طیف IR مربوط به نمونه سنتز شده قبل و بعد از عملیات حرارتی.

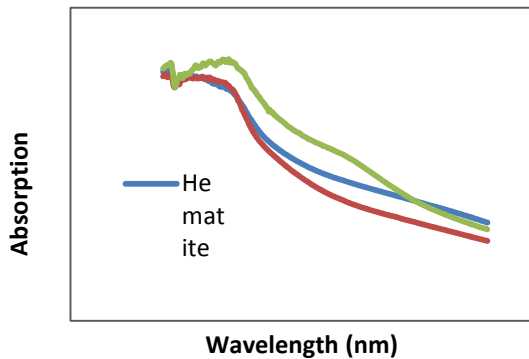


شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در دو بزرگنمایی متفاوت پوشش سنتز شده هماتیت با ۱٪ قلع و ۱٪ تیتانیوم که در دمای ۵۵۰°C کلسینه شده‌اند.

ذرات با توزیع اندازه ذرات یکنواخت هستند. به‌خصوص با افزودن تیتانیوم شکل توپ‌هایی به‌طور کامل کروی شکل بوده و

با توجه به شکل مشاهده می‌شود مورفولوژی ذرات به شکل کره‌هایی با ابعاد ۱۵۰-۲۰۰ نانومتر تشکیل شده از نانو

۲، ۱/۹ و ۱/۸۵ الکترون ولت محاسبه شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت افزودن تیتانیم باعث کاهش پهنای انرژی در هماتیت شده است.



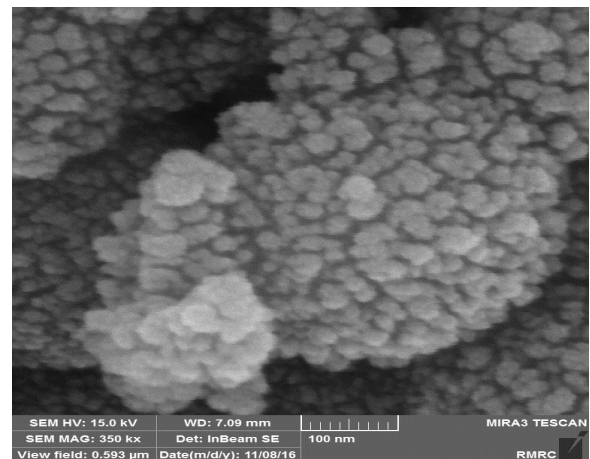
شکل ۱۱. طیف جذبی UV-Vis نمونه‌ها پس از کلسیناسیون در دمای ۵۵۰ °C

۴ - نتیجه گیری

در این پژوهش سنتز و لایه‌نشانی هم‌زمان نانوذرات هماتیت خالص و آلاییده شده با افزودنی تیتانیم و قلع بر روی شیشه پوشش داده شده با FTO بررسی شد. نتایج نشان دادند سنتز هیدروترمال در دمای ۱۲۰ °C و زمان ۲۴ ساعت به تشکیل لایه نازک از نانوذرات هماتیت با چسبندگی مناسب می‌انجامد. هم‌چنین روش استفاده از ترکیب غیرمستقیم کلرید آهن با آمونیاک برای ایجاد یک لایه از هماتیت بر روی شیشه به دلیل سهولت انجام و هزینه کم و چسبندگی خوب ذرات هماتیت برای پوشش شیشه FTO بسیار مناسب می‌باشد. نتایج اندازه‌گیری انرژی پهنای باند نیز کاهش انرژی پهنای باند با افزودن تیتانیم را نشان داد. براساس پژوهش‌های صورت گرفته، پوشش هماتیت با ضخامت مطلوب به‌گونه‌ای که بتواند مانع بازترکیب حامل‌های بار شود اما جذب فوتون‌ها نیز کاهش نیابد مناسب فوتوآند است. به نظر می‌رسد مورفولوژی بهینه به‌گونه‌ای است که هم ضخامت لازم برای جذب فوتون‌ها فراهم باشد و هم حامل‌های بار تولید شده فاصله کوتاهی تا فصل مشترک با الکترولیت داشته باشند [۱-۲]. در این پژوهش نتایج حاصل از سنتز (مورفولوژی) و جذب و عبور نور (اندازه‌گیری پهنای انرژی نوری) تایید می‌کند که اندازه دانه‌ها در محدوده مطلوب مانع بازترکیب شدن سریع بوده و جذب

این می‌تواند شاهد خوبی برای انتخاب روش هیدروترمال به صورت غیرمستقیم جهت تهیه یک لایه یکنواخت از نانوذرات هماتیت بر روی سطح شیشه باشد که البته نیاز به تحقیقات بیشتر و کامل‌تر دارد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود این ذرات کروی ۱۵۰ تا ۲۵۰ نانومتری از ذرات ۱۰ تا ۲۰ نانومتری تشکیل شده‌اند. قطر ذرات کروی شکل یکسان می‌باشند و این باعث به حداکثر رسیدن میزان فضای خالی مابین ذرات می‌گردد که به تبادل بهتر گاز در بین ذرات حین واکنش فوتوآندی کمک می‌کند [۴-۲].

با استفاده فرمول شرر و نتایج XRD، میانگین اندازه بلورک‌های هماتیت سنتز شده به‌صورت خالص حدود ۲۰ نانومتر به‌دست آمد که با ابعاد مشخص شده در تصویرهای حاصل از میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی بالا (شکل ۸) مطابقت دارد.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح هماتیت سنتز شده در بزرگنمایی بالا.

نتایج طیف جذب نوری نمونه‌های سنتز شده با افزودنی و بدون افزودنی در محدوده‌ی مرئی- فرابنفش در شکل ۹ آورده شده است. تفاوت کمی بین نمونه‌ها وجود دارد که می‌تواند به دلیل تفاوت ضخامت بین نمونه‌ها و یا خطای دستگاه باشد. با استفاده از معادله TAUC و در نظر گرفتن $n=1/2$ در حالت مستقیم می‌توان با ترسیم این معادله و رسم مماس و یافتن نقطه تقاطع خط مماس با محور افقی مقدار پهنه انرژی ممنوعه را به‌دست آورد. به این ترتیب پهنای انرژی ممنوعه نمونه‌ها برای هماتیت خالص، هماتیت با یک درصد افزودنی قلع و هماتیت با یک درصد افزودنی تیتانیم به ترتیب برابر با

نیز به دلیل میزان پهنای انرژی محاسبه شده که در محدوده نور مرئی قرار دارد مناسب برای کاربرد می باشد.

مراجع

1. Sivula, K., Le Formal, F., Grtzel, M., Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes, *ChemSusChem*, 4 (2011) 432-449.
2. Klahr, B., Gimenez, S., Santiago, F.F., Bisquert, J., Hamann, T., Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Water Oxidation with Hematite Electrodes, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 7626-7636.
3. Ling, Y., Wang, G., Wheeler, D.A., Zhang, J. Z., Li, Y., Sn-Doped Hematite Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting, *Nano Letters*, 11 (2011) 2119-2125.
4. Chirita, M., Grozescu, I., Fe₂O₃-Nanoparticles, Physical properties and their photochemical and Photoelectrochemical applications, *Chemical Bulletin*, 54(68) (2009) 1-8.
5. Liu, J., Liang, C., Xu, G., Tian, Z., Shao, G., Zhang, L., Ge-doped hematite nano sheets with tunable doping level, structure and improved photo electrochemical performance, *Nano Energy*, 2 (2013) 328-336.
6. Palmas, S., Polcaro, A.M., Rodriguez Ruiz, J., Da Pozzo, A., Mascia, M., Vacca, A., TiO₂ photoanodes for electrically enhanced water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6561-6570.
7. Eliaisa, J., Bechelany, M., Utke, I., Er ni, R., Hosseini, D., Michler, J., Philippe, L., Urchin-inspired zinc oxide as building blocks for nanostructured solar cells, *Nano Energy*, 1 (2012) 696-705.
8. Dias, P., Lopes, T., Meda, L., Andrade, L., Mendes, A., Photoelectrochemical water splitting using WO₃ photoanodes: the substrate and temperature roles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 5232-5243.
9. Itoh, K., Bockris, J.O., Stacked thin-film photoelectrode using iron oxide, *Journal of Applied Physics*, 56 (1984) 874.
10. Kim, D., Andoshe, D.M., Shim, Y.S., Moon, C.W., Sohn, W., Choi, S., Kim, T. L., Lee, M., Park, H., Hong, K., Kwon, K.C., Suh, J.M., Kim, J.S., Lee, J.H., Jang, H.W., Toward High-Performance Hematite Nanotube Photoanodes: Charge-Transfer Engineering at Heterointerfaces, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(36) (2016) 23793-23800.
11. Shinde, P.S., Annamalai, A., Kim, J.H., Choi, S.H., Lee, J.S., Jang, J.S., Exploiting the dynamic Sn diffusion from deformation of FTO to boost the photocurrent performance of hematite photoanodes, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 141 (2015) 71-79.
12. Farahmandjou, M., Soflaee, F., Low Temperature Synthesis of α -Fe₂O₃ Nano-rods Using Simple Chemical Route, *Journal of NanoStructures*, 4 (2014) 413-418.
13. Nikolic, M.V., Sekulic, D.L., Nikolic, N., Slankamenac, M.P., Aleksic, O.S., Danninger, H., Halwax, E., Pavlovic, V.B., Nikolic, P. M., Structural and Electrical Properties of Ti Doped α -Fe₂O₃, *Science of Sintering*, 45 (2013) 281-292.