

مروری بر فرایند تولید هیدروژن به روش شکافت (تجزیه) فوتوکاتالیزوری آب

طیبه احمدپور^۱، حبیب مهری زاده^۲، علیقلی نیایی^{۳*}، داریوش سالاری^۴

۱- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه تبریز

۲- دکترای شیمی کاربردی، دانشگاه تبریز

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز

۴- استاد شیمی کاربردی، دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۵/۰۹

پیام‌نگار: niaei@yahoo.com

چکیده

امروزه به دلایل راهبردی و حفاظت محیطی، یافتن جایگزین برای سوخت‌های فسیلی از اهمیت فراوانی برخوردار است. هیدروژن یکی از منابع انرژی جایگزین مناسب و بالقوه برای سوخت‌های فسیلی به‌شمار می‌رود و فناوری‌های مختلفی برای تولید این منبع سوخت ایجاد شده‌اند. فناوری‌های متداول برای تولید هیدروژن، مقدار زیادی گاز گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید تولید می‌کنند که مشکلاتی زیست‌محیطی پدید می‌آورند. با توجه به اهمیت موضوع انرژی‌های تجدیدپذیر، بهره‌گیری از فوتوکاتالیست‌ها و نور خورشید روشی مطلوب برای شکافت آب و تولید هیدروژن به‌شمار می‌آید که در این روش آب به عنوان ماده اولیه و نور خورشید به عنوان منبع انرژی به کار می‌روند. در این مقاله مروری، فرایند شکافت آب برای تولید هیدروژن با استفاده از فرایند فوتوکاتالیزی مطالعه می‌شود و انواع فوتوکاتالیست‌های به کار رفته و نیز روش‌های لازم برای بهبود این فرایند بررسی شده و پژوهش‌های صورت گرفته اخیر برای انجام این فرایند مورد بحث قرار خواهند گرفت.

کلیدواژه‌ها: شکافت آب، فوتوکاتالیست، نور خورشید، هیدروژن، سوخت‌های فسیلی.

۱. مقدمه

شناسایی شده است که به دلیل تولید بازده پدیده انرژی پاک که به راحتی نیز قابل ذخیره شدن است، به طور وسیعی به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱-۳]. تخمین زده می‌شود که حجم تولید جهانی هیدروژن بین سال‌های ۲۰۱۱ تا ۲۰۱۶ با آهنگ رشد سالانه ۵/۶٪ افزایش یابد، و انتظار می‌رود در آینده نزدیک بازار جهانی تولید هیدروژن از رشد چشمگیری برخوردار شود [۴]. هیدروژن معمولاً از طریق فرایندهای تبدیل بخار نفت و گاز طبیعی به دست می‌آید که در دراز مدت پایدار نیستند [۵ و ۱]. در واقع،

امروزه با توجه به مسائل و مشکلات زیست محیطی، توجه به منابع معمولی مورد استفاده برای تأمین انرژی مورد نیاز جهان، مانند زغال سنگ و فرآورده‌های نفتی به طور وسیعی کاهش یافته‌اند. با توجه به این وضعیت و نیاز به یک محیط پاک، علاقه به سوخت‌های جایگزین و تجدیدپذیر در سراسر جهان شتابان در حال افزایش است. به طوری که هیدروژن به عنوان یکی از حامل‌های انرژی بالقوه

* تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

هیدروژن به موضوع چالش برانگیز و جذابی تبدیل شده است [۷]. تولید هیدروژن از فرایندهای خورشیدی شکافت آب عموماً می‌تواند در شکافت گرماشیمیایی آب^۱، شکافت نورزیستی آب^۲ و شکافت فوتوکاتالیستی آب^۳ طبقه‌بندی شود [۹].

تجزیه الکتریکی آب (الکترولیز)^۴ یکی از روش‌های تجاری استاندارد برای تولید هیدروژن است. اگر انرژی خورشیدی بتواند برای تشکیل مستقیم هیدروژن بدون مصرف انرژی الکتریکی مورد استفاده قرار گیرد، در این صورت درصد تبدیل انرژی بالاتر مورد انتظار است.

نیم‌رساناهای به‌کار رفته برای فوتوالکترودهای شکافت آب در قرارگیری موقعیت‌های نوار ظرفیت و نوار رسانایی، به ترتیب، برای پتانسیل‌های اکسایش و کاهش آب با یکدیگر رقابت دارند. موقعیت‌های محدوده نوار ظرفیت و رسانایی برخی مواد را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید [۱۰].

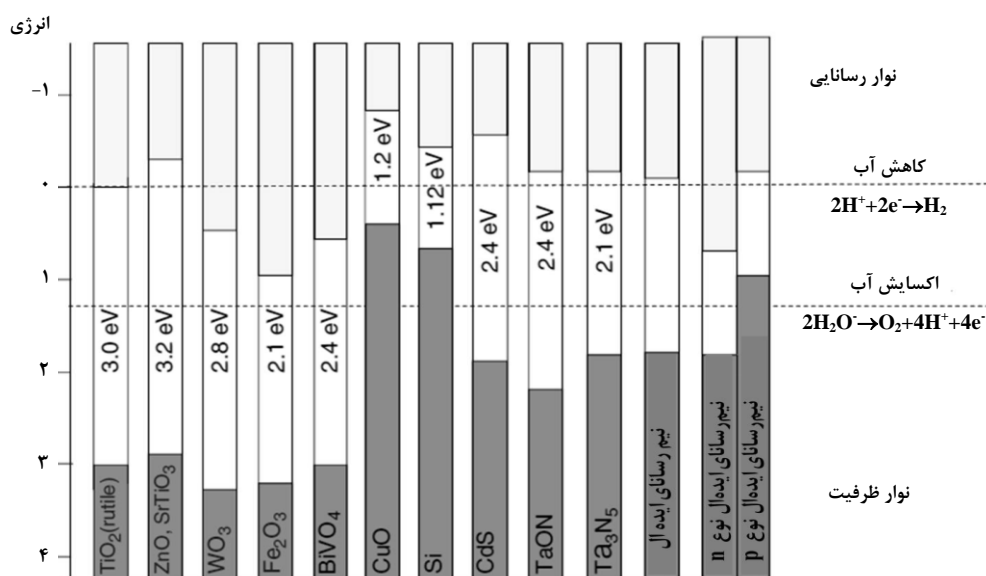
۲. انواع واکنش‌های شکافت فوتوکاتالیستی آب

تولید هیدروژن عموماً از طریق شکافت فوتوکاتالیستی آب می‌تواند در دو دسته طبقه‌بندی شود [۹]:

- واکنش‌های سلول فوتوشیمیایی (نورشیمیایی)
- واکنش‌های سلول فوتوالکتروشیمیایی

تقریباً تمام تولید هیدروژن هنوز بر مبنای مصرف مواد فسیلی خام استوار است و فقط ۴٪ آن از طریق تجزیه الکتریکی آب حاصل می‌شود [۶]. مهم‌ترین روش صنعتی تولید هیدروژن شامل تبدیل کاتالیستی بخار هیدروکربن‌ها از طریق فرآوری هیدروکربن‌های گازی یا تبخیر شده با بخار در دمای بالا (۶۵۰°C تا ۹۵۰°C) و فشار بالا (۱۵ تا ۴۰ بار) بر روی کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل است [۶].

به دلیل نگرانی رو به رشد از بابت تغییر اقلیم کره زمین، تلاش‌هایی به‌منظور ایجاد و توسعه منابع انرژی پاک و جایگزین جدید، مانند تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن از منابع طبیعی، نظیر آب و انرژی خورشیدی انجام شده است، زیرا چنین منابعی فراوان و تجدیدپذیر است و در مقایسه با سوخت‌های فسیلی تأثیر بهتری بر محیط زیست می‌گذارند. در این راستا، هیدروژن به عنوان شکل جایگزین و قابل ذخیره‌ای از انرژی پاک در آینده، معرفی شده است. در سال‌های اخیر، علاقه رو به رشدی در ابداع روش‌های جدید برای تولید هیدروژن از منابع تجدیدپذیر و پایدار برای جلوگیری از تولید گازهای گلخانه‌ای ناشی از مصرف سوخت فسیلی وجود داشته است. شکافت فوتوکاتالیزوری آب با استفاده از انرژی خورشید برای تولید هیدروژن، روش نویدبخشی برای تولید هیدروژن ارائه می‌کند [۷و۸]. به این دلیل، تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی در قالب



شکل ۱. پتانسیل اکسایش-کاهش برای شکافت آب و گاف‌نوری تعدادی از نیم‌رساناها برای تجزیه نوری آب [۱۰].

1. Thermochemical Water Splitting
3. Photocatalytic Water Splitting

2. Photo-Biological Water Splitting
4. Electrolysis

۲-۱ واکنش‌های فوتوشیمیایی

این واکنش‌ها وقتی انجام می‌گیرند که انرژی نوری مستقیماً برای اجرای واکنش شیمیایی اولیه به‌کار گرفته شود [۱۱]. لیا و همکارانش [۹] و نیز جیانگ و همکارانش [۱۲] واکنش‌های فوتوشیمیایی شامل فوتوکاتالیست‌های موجود به عنوان ذرات معلق در محلول مطالعه کردند. براساس مطالعات جیانگ و همکارانش [۱۲]، فرایند فوتوشیمیایی شامل عامل‌های متفاوتی چون قدرت جذب نور به وسیله ذرات سوسپانسیون شده، تعیین غلظت پیش‌ماده و تغییر pH در طول فرایند هستند که کنترل آنها دشوار است. از آنجا که این عوامل بر رفتار جنبشی اثر می‌گذارند، به همین دلیل توضیح نتایج تجربی به دست آمده دشوار است. علاوه بر این، اظهار داشتند که مطالعات جنبشی در سوسپانسیون خیلی زمان‌برند.

۲-۲ واکنش‌های سلول فوتوالکتروشیمیایی

پلسکوو [۱۱] واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی را به عنوان مورد خاصی از واکنش‌های فوتوشیمیایی تعریف کرد که در آن واکنش فوتوشیمیایی از طریق جریان الکتریکی از یک مدار خارجی در سیستم انجام می‌شود. بر اساس مطالعات لیائو و همکارانش [۹]، در یک سلول فوتوالکتروشیمیایی، فوتوکاتالیست به صورت یک فیلم نازک بر یک بستر به شکل یک آند نوری یا کاتود نوری برای اجرای واکنش شکافت آب در محلول رسوب داده شده است. با این حال، برای رسانش الکترون‌های تولید شده نوری از فوتوآند به یک کاتد، جایی که هیدروژن تولید می‌شود، یک مدار خارجی مورد نیاز است. در صورتی که آب ماده مورد نظر برای شکافت و تولید

هیدروژن باشد، اکسیژن نیز به طور همزمان در آند تولید می‌شود.

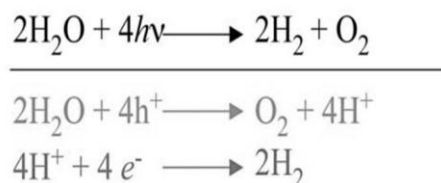
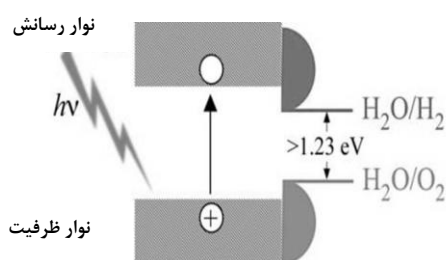
۳. مکانیسم شکافت فوتوکاتالیستی آب

فرایندهای اصلی در شکافت فوتوکاتالیستی آب شامل سه مرحله‌اند [۱۳]:

- جذب نور
- مهاجرت بار
- واکنش سطحی

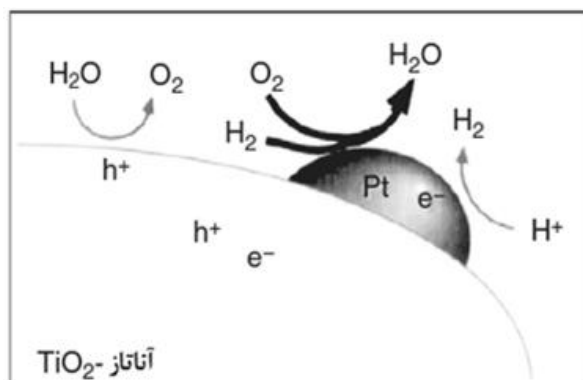
مرحله اول واکنش فوتوکاتالیستی، جذب فوتون‌های با طول موج کمتر از مقدار $1240/Eg$ ، برای تشکیل جفت الکترون-حفره است. الکترون موجود در نوار ظرفیت فوتوکاتالیست بر اثر تابش نور به نوار رسانایی منتقل می‌شود و حالت برانگیخته را به وجود می‌آورد. پروتون‌ها که برای تولید گاز هیدروژن به الکترون نیاز دارند، الکترون مورد نیاز خود را از الکترون برانگیخته فوتوکاتالیست تأمین و گاز هیدروژن را تولید می‌کنند. حفره موجود در نوار ظرفیت نیز با انتقال الکترون‌های تولید شده ناشی از تشکیل اکسیژن پر می‌شود.

ساختار بلوری و بلورینگی به شدت بر این فرایندها تأثیر می‌گذارند. هرچه کیفیت بلورینگی شدیدتر باشد، مقادیر نقص‌ها کمتر می‌شود. نقص‌ها به عنوان تله و مرکز بازترکیبی جفت الکترون-حفره عمل می‌کنند و در نتیجه باعث کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شوند. بنابراین، برای یک واکنش انرژی‌گیر مانند شکافت آب میزان بالای بلورینگی فوتوکاتالیست بیشتر از مساحت سطح در بازده فرایند مؤثر است.

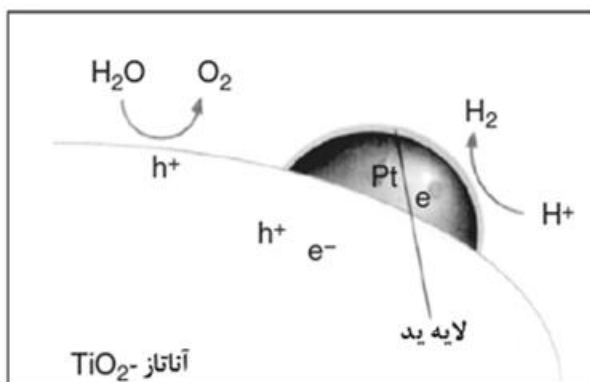


شکل ۲. سازوکار شکافت فوتوکاتالیستی آب.

همچنین، اکسایش آب با پودر WO_3 حساس به نور مرئی، در حضور یون‌های Fe^{3+} گزارش شده‌اند [۱۷].



(الف)



شکل ۳. ساز و کار واکنش‌های انجام شده بر روی کاتالیست Pt-TiO₂ (الف) در آب خالص؛ (ب) محلول آبی [۱۵]NaI.

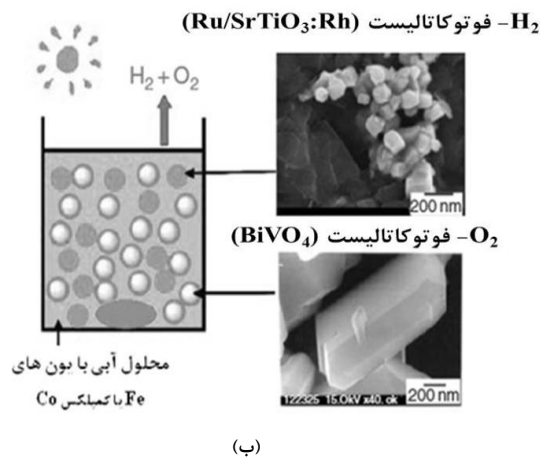
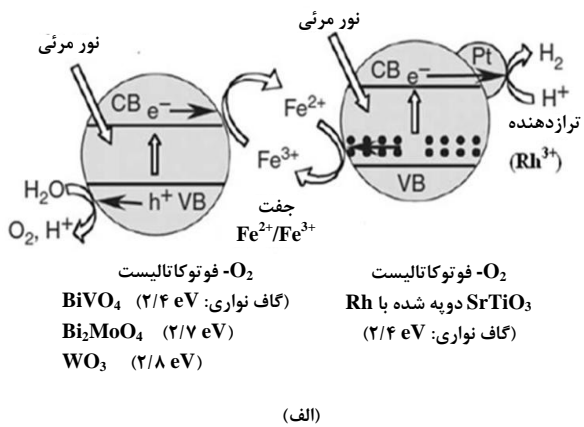
کودو و میسکی [۱۸] همه فوتوکاتالیست‌های آزموه شده بر تجزیه آب را جمع‌آوری کرده‌اند. سایاما و همکارانش یک سیستم واکنشی برای شکافت آب مشابه با نمودار چرخه الکترونی در سنتز نوری پیشنهاد کردند. آزادسازی گاز H_2 و O_2 در نسبت‌های استوکیومتری (H_2 : O_2 =۲:۱) با استفاده از فوتوکاتالیست RuO_2/WO_3 معلق در یک محلول آبی شامل سیستم ردوکس $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ مشاهده شده است. TiO_2/Pt (آناناز) برای آزادسازی هیدروژن و TiO_2 (روتیل) برای آزادسازی اکسیژن با جفت ردوکس IO_3^-/I^- [۱۹ و ۲۰] مشاهده شده است و سیستم $\text{Pt}/\text{TiO}_2-\text{Pt}/\text{WO}_3-\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ [۲۰] از طریق یک فرایند دو مرحله‌ای برای شکافت آب فعال بود. تحت تابش نور مرئی و با استفاده از مخلوطی از فوتوکاتالیست‌های Pt/WO_3 و Pt/SrTiO_3 (آلاییده با Cr-Ta) و یک جفت ردوکس

مرحله نهایی در فرایند شکافت فوتوکاتالیستی آب شامل واکنش‌های شیمیایی سطحی‌اند. نکات مهم برای این مرحله خواص سطحی از قبیل سایت‌های فعال و مساحت سطح‌اند. از آنجا که سطوح نوار رسانایی بیشتر فوتوکاتالیست‌های اکسیدی، به اندازه کافی برای کاهش H_2O به H_2 بدون کمک کاتالیست به حد کافی بالا نیست، غالباً اغلب از کاتالیست‌های کمکی^۱ از قبیل Pt، NiO، RuO_2 برای بهبود عملکرد سایت‌های فعال برای آزادسازی H_2 استفاده می‌شود. سایت‌های فعال کافی برای اکسایش چهار الکترونی آب به منظور آزادسازی O_2 مور نیازند. با وجود این‌که شرایط این واکنش تا حدودی دشوار است، سطح اکسیدهای فلزی معمولاً می‌تواند فرایند اکسایش را کنترل کند. زمانی که سطح یک فوتوکاتالیست با Pt برای تولید H_2 با یون‌های CO_3^{2-} [۱۴] یا یون‌های I^- [۱۵] پوشانده می‌شود، بازده شکافت آب افزایش یافت. طر حواره کلی اثر کاتالیست‌های کمکی برای بهبود فرایند فوتوکاتالیزوری شکافت آب را در شکل (۳) مشاهده می‌کنید. مطابق شکل (۳) زمانی که یک فوتوکاتالیست بارگذاری شده با Pt تحت تابش نور در آب خالص قرار می‌گیرد، H_2 و O_2 آزاد شده قبل از این‌که از سوسپانسیون به فاز گازی وارد شوند، فوراً با آب بر کاتالیست کمکی Pt واکنش می‌دهند در حالی که در یک محلول آبی شامل آنیون یدید، تک لایه یدید به طور خودبه‌خود بر سطح کاتالیست کمکی Pt تشکیل می‌شود و مانند یک نانولایه از واکنش برگشتی بین H_2 و O_2 جلوگیری می‌کند. در نتیجه، گازهای H_2 و O_2 می‌توانند وارد فاز گازی شوند.

۳-۱ نمودار چرخه الکترونی فوتوکاتالیستی برای شکافت آب

سیستم‌های ترکیبی نظیر فوتوکاتالیست‌های آزادسازی گاز H_2 و فوتوکاتالیست‌های آزادسازی گاز O_2 در سیستم‌های مزدوج در حضور یک جفت ردوکس واسطه، برای جداسازی H_2 و O_2 به صورت استوکیومتری بسیار معروف‌اند. اخیراً، در حضور واکنشگر فدا شونده، تولید H_2 و O_2 از آب در پژوهش‌های مرتبط با فرایند فوتوکاتالیستی گزارش شده‌اند. پودر کادمیم سولفید پلاتینه شده که به صورت معلق در یک محلول سدیم سولفید قرار دارد، هیدروژن را به نحو مؤثرتری با تاباندن نور مرئی تولید می‌کند [۱۶] که در این محلول یون سولفید به یون‌های سولفات و دی‌تیونات اکسید می‌شود [۱۶].

1. Cocatalyst



شکل ۴. الف) نمودار چرخه الکترونی شکافت فوتوکاتالیستی آب با استفاده از نور مرئی توسط فوتوکاتالیست‌های جفت شده در حضور $[\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}]$ [۱۳]؛ ب) طرحواره کلی شکافت خورشیدی آب با استفاده از فوتوکاتالیست‌های جفت شده نانوآکسیدها [۱۸].

۴. فوتوکاتالیست‌های مورد استفاده در شکافت آب

تجزیه نوری (فوتولیز) آب با تابش نور خورشید موجب شده است تا محققان در پژوهش‌های فوتوشیمیایی مطالعات ویژه‌ای روی مواد حساس به نور انجام دهند. بائور و ربمن [۲۴] یک رشته آزمایش‌های طراحی شده را برای بهبود تجزیه آب در حضور نور با مواد رنگی مطالعه کردند اما نتوانستند به نتایج مثبتی دست یابند. شکافت آب، یکی از دو هدف کاربردی در مبحث فوتوکاتالیزورهای ناهمگن است که برپایه پژوهش‌های انجام یافته در فوتوالکتروشیمی نیم‌رساناها در چهار دهه اخیر استوار است [۲۵]. هدف دیگر در مبحث فوتوکاتالیزورهای ناهمگن، پاکسازی محیطی از جمله پاکسازی

IO_3^-/T شکافت استوکیمیتری آب برای نخستین بار توسط سایاما و همکارانش [۲۱] انجام شد. سیستم نمودار چرخه الکترونی شامل $\text{Pt}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ یا BiVO_4 یا Bi_2MoO_6 در حضور جفت ردوکس $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ فعال بود. مطابق شکل (۴)، نور بر پودرهای پخش شده در محلول‌های آبی حاوی یون‌های آهن تابانده شد که موجب شکافت آب به یون‌های هیدروژن و اکسیژن شد. سیستم $\text{Pt}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ و BiVO_4 به نوری با طول موج ۵۲۰ nm پاسخ می‌دهند که متناسب با گاف نواری BiVO_4 و $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ است [۲۲].

فوتوکاتالیست‌های اکسی نیتریدی TaON ، $\text{CaTa}_2\text{O}_7\text{N}$ و $\text{BaTa}_2\text{O}_7\text{N}$ می‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست‌های آزادسازی هیدروژن با Pt/WO_3 به عنوان فوتوکاتالیست آزادسازی اکسیژن همزمان به کار گرفته شوند. این سیستم‌های فوتوکاتالیستی به علت گاف نواری WO_3 به نوری در محدوده ۴۵۰ nm پاسخ می‌دهند. ترکیب Pt/TaON با RuO_2/TaON نیز جالب و در ناحیه ۵۰۰ nm فعال است. ترکیب $\text{Pt}/\text{BaTa}_2\text{O}_7\text{N}$ (یا $\text{Pt}/\text{CaTa}_2\text{O}_7\text{N}$) و Pt/WO_3 در حضور IO_3^-/T به عنوان یک جفت ردوکس موجب شکافت کلی آب به هیدروژن و اکسیژن تحت تابش طول موج‌های بلندتر از نور مرئی می‌شود. جذب $\text{BaTa}_2\text{O}_7\text{N}$ در طول موج‌های ۶۶۰ nm موجب فرایند آزادسازی هیدروژن می‌شود [۲۳]. این نتایج توانایی نمودار چرخه الکترونی را برای استفاده در ناحیه نور مرئی نشان می‌دهند.

۲-۲-۳ خواص فوتوکاتالیست‌ها برای شکافت آب

از جمله ویژگی‌های مهم فوتوکاتالیست‌های به کار رفته در فرایند شکافت آب طی فرایند فوتوشیمیایی از این قرارند:

- دارای شکاف انرژی مناسبی است.
- انرژی نوار رسانایی و نوار ظرفیت آن در ناحیه پتانسیل کاهش و اکسایش آب/هیدروژن و آب/اکسیژن قرار گرفته باشد (سطح پایین نوار رسانایی باید منفی‌تر از پتانسیل کاهش آب/هیدروژن و سطح بالای نوار ظرفیت باید مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش آب/اکسیژن باشد).
- انتقال بار در سطح مشترک مایع و کاتالیزور به سرعت انجام شود.
- سطح آن از نظر شیمیایی در محیط آبی و تحت تابش پایدار باشد.

فوجوشیما- هوندا [۲۷ و ۲۸]، تلاش‌های زیادی به مدت ۴ دهه برای یافتن مواد فوتوکاتالیستی نو انجام یافته است. تعدادی پژوهشگر با در نظر گرفتن این که TiO_2 یک اکسید فلزی با آرایش d^0 است، و الکترون‌هایی را که منجر به خوردگی سطحی می‌شوند حمل نمی‌کند، مطالعاتی را در راستای تولید کاتالیزورهایی با آرایش مشابه انجام داده‌اند. کودو [۱۸] با در نظر گرفتن این موضوع طیفی از کاتالیست‌ها را با هدف به کارگیری آن‌ها برای شکافت آب با نور مرئی ساخت. در شکل (۵) عناصر سازنده مواد فوتوکاتالیستی ناهمگن را مشاهده می‌کنید.

مطابق شکل (۵)، این عناصر بسته به کاربردشان در ۴ گروه دسته بندی می‌شوند که عبارتند از:

- آنها که ساختار بلوری و ساختار انرژی را تعیین می‌کنند.
- ساختار بلوری را تعیین می‌کنند اما ساختار انرژی را تعیین نمی‌کنند.
- آنها که ترازهای ناخالصی را به عنوان آلاینده‌ها ایجاد می‌کنند.
- آنها که به عنوان کاتالیست کمکی^۱ به کار گرفته می‌شوند.

سطح مواد ساختمانی مانند دیوارها و پنجره‌های شیشه‌ای است که امروزه در این مبحث فوتوکاتالیست‌ها در بازار یافت می‌شوند و به طور وسیع برای پاکسازی محیط استفاده می‌شوند. با این حال، کاربرد فوتوکاتالیست‌ها برای شکافت آب هنوز مشکلات فراوانی دارد چون واکنشی با انرژی بزرگ است، در حالی که پاکسازی واکنشی است که معمولاً انرژی آزاد می‌کند.

بر اساس مطالعات جانگ و همکارانش [۲۶] الزامات مورد نیاز برای مواد فوتوکاتالیستی عبارتند از: پایداری و دوام در محلول‌های الکترولیتی آبی، هزینه رقابتی، تبلور بهتر با نقص کمتر و رسانایی بسیار خوب. همچنین، طبق مطالعات زائو و زاچ [۲] خواص ساختاری و الکترونیکی فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانای مورد استفاده در فرایند فوتوکاتالیستی تولید هیدروژن، اساس مراحل جذب فوتون‌ها، جداسازی بار، مهاجرت و واکنش‌های سطحی را تعیین می‌کنند.

۱-۴ فوتوکاتالیست‌های حساس به نور فرابنفش برای شکافت آب

از زمان کاربرد TiO_2 برای تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب، از سوی

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

- (1) d^0 یون :
 d^{10} یون :
 نافلز :
 برای ساختن ساختار بلوری و ساختار انرژی
- (2) :
 برای ساختن فقط ساختار بلوری نه ساختار انرژی
 به عنوان آلاینده برای ایجاد سطوح ناخالصی
 مورد استفاده برای هم‌کاتالیست‌های کمکی
- (3) :
 برای ساختن فقط ساختار بلوری نه ساختار انرژی
 به عنوان آلاینده برای ایجاد سطوح ناخالصی
 مورد استفاده برای هم‌کاتالیست‌های کمکی
- (4) :
 برای ساختن فقط ساختار بلوری نه ساختار انرژی
 به عنوان آلاینده برای ایجاد سطوح ناخالصی
 مورد استفاده برای هم‌کاتالیست‌های کمکی

شکل ۵. عناصر سازنده فوتوکاتالیست‌های ناهمگن [۱۸].

۲. آرایش d^{f^0} (یون‌های فلزات خاکی نادر از قبیل Ce^{4+})
 ۳. آرایش d^{10} (یون‌های فلزی معمولی Ga^{3+} ، In^{3+} ، Ge^{4+} ، Sn^{4+} و Sb^{5+})

برای یون‌های فلز واسطه گروه ۱، انواع مختلفی تیتانات‌ها، اکسید زیرکونیم، نیوبات‌ها، تانتالات‌ها و تنگستات‌ها یافت می‌شوند که در همه آنها یون‌های فلزی از آرایش الکترونی d^0 برخوردارند. اخیراً معلوم شده است که برای شکافت آب، اکسید یون‌های فلزات خاکی نادر، CeO_2 ، آلاییده با Sr فعال است [۲۹]. براساس نتایج مطالعات انجام گرفته، بیشترین بازده با استفاده از فوتوکاتالیست $NiO/NaTaO_3:La$ برای شکافت آب به H_2 و O_2 بر اثر تابش نوری با طول موج ۲۷۰ nm، به میزان ۵۶٪ به دست آمد [۳۰] که فعالیت کاتالیستی آن به مدت طولانی‌تر از ۴۰۰ ساعت پایدار بود. مطابق شکل (۶)، محل‌های واکنش بر روی این کاتالیست از هم جدایند، به طوری که لبه‌ها برای کاهش یون هیدروژن و شیارها برای اکسایش آب عمل می‌کنند.

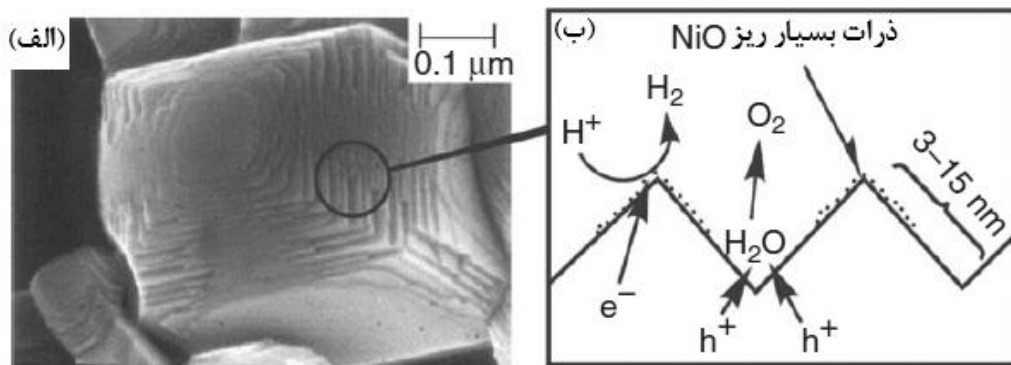
این نانو ساختار به طور طبیعی همراه با یون‌های La ساخته می‌شود. ذرات ریز NiO در این ساختار به عنوان کاتالیست کمکی برای افزایش فعالیت تولید هیدروژن‌اند. در مقابل، در شیارهایی که محل‌های اکسایش‌اند، آثار هندسی تولید O_2 را همراه با اکسایش چهار الکترونی و ترکیب مولکولی کمپلکس افزایش خواهند داد. این عوامل منجر به شکافت فوتوکاتالیستی آب با بازده زیاد توسط فوتوکاتالیست $NiO/NaTaO_3:La$ می‌شوند [۳۰].

بسیاری از فوتوکاتالیست‌های اکسیدی، سولفیدی و نیتريدی فلزات، شامل کاتیون‌های فلزی با آرایش های d^0 و d^{10} هستند. نوارهای رسانش برای فوتوکاتالیست‌های اکسید فلزی d^0 و d^{10} معمولاً، به ترتیب از ترکیب اوربیتال‌های d و sp شکل گرفته‌اند، در حالی که نوارهای ظرفیت آنها شامل اوربیتال‌های $2p$ اکسیژن است. نوارهای ظرفیت فوتوکاتالیست‌های سولفید و نیتريد فلزی معمولاً، به ترتیب، از ترکیب اوربیتال‌های $3p$ گوگرد و $2p$ نیتروژن تشکیل می‌شوند. اوربیتال‌های $3d$ مس در Cu^+ ، $4d$ نقره در Ag^+ ، $6s$ سرب در Pb^{2+} ، $6s$ بیسموت در Bi^{3+} و $5s$ قلع در Sn^{2+} می‌توانند نوارهای ظرفیت را در تعدادی از فوتوکاتالیست‌های اکسید و سولفید فلزی تشکیل دهند. یون‌های قلیایی، قلیایی خاکی و تعدادی از یون‌های لانتانیدی مستقیماً باعث ایجاد نوار نمی‌شوند و به سادگی ساختار کریستالی را با فرارگیری به عنوان کاتیون‌های سایت A در ترکیبات پروسکیتی^۱ (AMO_3) تشکیل می‌دهند.

در تعدادی از کاتیون‌های فلزات واسطه، مانند Rh^{3+} و Ni^{2+} ، Cr^{3+} اوربیتال‌های d به صورت جزئی پر شده‌اند و زمانی که آلاییده شوند، تعدادی تراز ناخالصی در نوارهای گاف ایجاد می‌کنند. اگرچه آن‌ها اغلب به عنوان مراکز باز ترکیبی بین الکترون‌ها و حفره‌ها عمل می‌کنند، اما گاهی نقش مهمی در حساس سازی به نور مرئی ایفا می‌کنند [۱۸].

آینو [۲۹] یون‌های فلزی فوتوکاتالیست‌های اکسیدی را در سه دسته طبقه‌بندی کرد:

۱. آرایش d^0 (یون‌های فلزات واسطه از قبیل Ti^{4+} ، Zr^{4+} ، Nb^{5+} ، W^{6+} و Ta^{5+})



شکل ۶. (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (TEM) فوتوکاتالیست $NiO/NaTaO_3:La$ ؛ (ب) جهت‌گیری واکنش‌های شکافت آب بر روی سطح فوتوکاتالیست $NiO/NaTaO_3:La$ [۱۳].

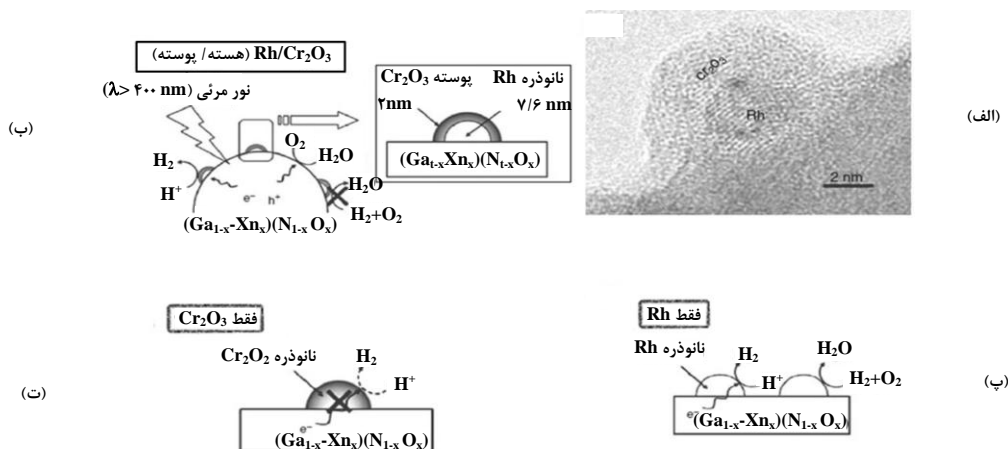
که آلاینده^۱ یون‌های فلزی در نیم‌رساناهای با نوار گاف بزرگ، باعث جذب نوری در ناحیه مرئی می‌شود که در نهایت الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده می‌توانند آب را به H_2 و O_2 بشکافند. بنابر پژوهش‌های آیکدا و همکارانش [۳۴]، ذرات TiO_2 آلاینده، با Cr و Sb با نسبت Sb/Cr بزرگتر از یک، توانایی آزادسازی فوتوکاتالیستی O_2 از محلول آبی نیترات نقره را تحت تابش نور مرئی قرار می‌دهند. بر اساس مطالعات دومن و همکارانش [۳۵]، تعدادی از (اکسی) نیتrideها شامل کاتیون‌های فلز واسطه d^0 از قبیل Ta_3N_5 ، TaON و $LaTiO_2N$ مواد فوتوکاتالیستی با پتانسیل کافی‌اند که دارای خاصیت لازم زیر برای شکافت نوری آب هستند:

- موقعیت‌های لبه نواری متناسب برای شکافت کلی آب
- انرژی گاف نواری کمتر از $3eV$
- پایداری کافی در طول مدت واکنش فوتوکاتالیستی

آنها به این نتیجه رسیدند که یک محلول جامد $GaN:ZnO$ یا $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ هم H_2 و هم O_2 را تحت تابش نور مرئی تولید می‌کند [۳۶]. این مشاهده، بوضوح پتانسیل بالای (اکسی) نیتrideها برای شکافت کلی آب با استفاده از انرژی خورشیدی را نشان می‌دهد که احتمال پیدایش فوتوکاتالیست‌های نو نوع نانو اکسیدی را برای تبدیل انرژی خورشیدی را ایجاد می‌کند. در شکل (۷) طرحواره‌ای از سازوکار واکنش شکافت آب به وسیله $GaN:ZnO$ بارگذاری شده با Rh/Cr_2O_3 ارائه شده است [۳۷ و ۳۸].

برخی نیم‌رساناها که نوری در محدوده UV (فرابنفش) را جذب می‌کنند، نانو ساختارهایی چون نانو ورقه‌ها، نانو میله‌ها و نانولوله‌ها را ایجاد می‌کنند که فعالیت فوتوکاتالیستی این کاتالیست‌های نانو ساختاری ممکن است بیشتر از فعالیت نانو لوله‌های تیتانات باشد [۳۱]. اگرچه بلورینگی مواد نانو ساختار شده برای شکافت فوتوکاتالیستی آب خیلی ضعیف است، اما اگر نانولوله‌ها و نانو ورقه‌های با بلورینگی بالا آماده شده باشند، این نانو ساختارها می‌توانند محل‌های اکسایش و کاهش را از هم جدا کنند و بازده تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی را افزایش دهند. در مورد نانو ورقه‌های نیوبات، برای شکافت آب، به جای تولید O_2 ، تولید H_2O_2 گزارش شده است [۳۲]. اخیراً در پژوهش‌های انجام گرفته در زمینه شکافت آب، خواص فوتوفیزیکی و فوتوکاتالیستی نیوبات‌ها و تیتانات‌ها با فرمول $ALa_4Ti_4O_{15}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) با ساختارهای پروسکیت لایه‌ای بررسی شده‌اند که بنابر نتایج آنها، در این نوع کاتالیست‌ها اکسایش و کاهش، به ترتیب، در محل‌های لبه و سطح انجام می‌گیرد [۳۳]. از این رو، براساس مطالعات انجام یافته اختلاف در ویژگی سطحی یکی از عوامل تأثیرگذار بر توانایی فوتوکاتالیستی است.

۲-۴ فوتوکاتالیست‌های حساس به نور مرئی برای شکافت آب برای طراحی فوتوکاتالیست‌های حساس به نور مرئی برای شکافت آب، انرژی نوار گاف باید کمتر از $3eV$ باشد. مطالعات نشان داده‌اند



شکل ۷. (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با وضوح بالا (HR-TEM)، $GaN:ZnO$ بارگذاری شده با Rh/Cr_2O_3 ; (ب) سازوکار واکنش شکافت آب با فوتوکاتالیست Rh/Cr_2O_3 (پ و ت) سازوکارهای واکنش برای کاتالیست‌هایی که فقط با Rh و Cr_2O_3 بارگذاری شده‌اند [۳۸].

۴-۳ فوتوالکترودهای کامپوزیتی برای شکافت آب

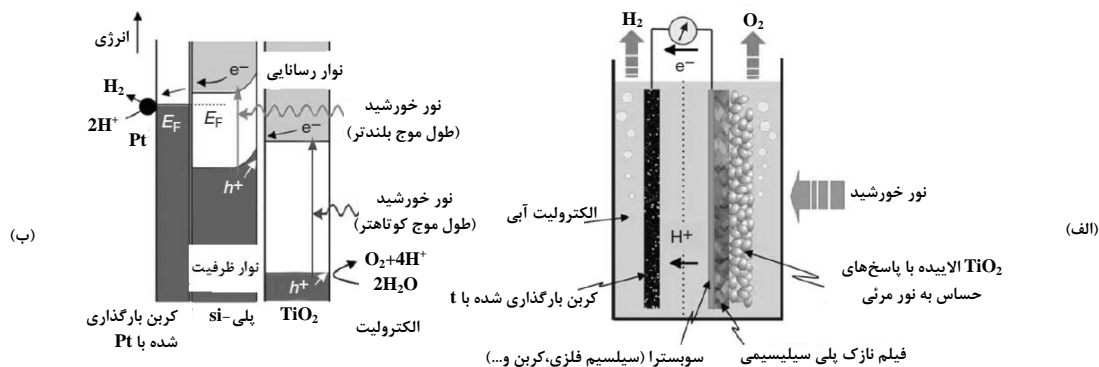
امروزه برای افزایش بازده فرایند شکافت آب از فوتوالکترودهای کاتالیستی بهره می‌گیرند که این الکترودها شامل نیم‌رسانای نوع p است که دارای پهنای نوار رسانش در پتانسیلی بالاتر از پتانسیل کاهش آب و یک نیم‌رسانای نوع n که دارای محدوده نوار ظرفیت در پتانسیلی پایین تر از پتانسیل اکسایش آب است. برای انتخاب نوار گاف به منظور افزایش تبدیل انرژی خورشیدی، یک مدل اتصالی p-n طیفی [۴۲] می‌تواند کاربردی تر باشد.

وود هاس و پارکینسون [۴۳] از روش‌های مختلفی برای تولید ترکیبی و غربالگری اکسیدهای فلزی، به منظور شکافت مؤثر آب با نور خورشید استفاده کردند. به کمک روش‌های ترکیبی تعداد زیادی از اکسیدهای فلزی چند جزئی برای بهینه کردن مواد مناسب بررسی شده‌اند. ناکاتو و همکارانش [۴۴] یک سیستم شکافت آب با تابش نور خورشید را که با یک کامپوزیت الکتروکود فیلم نازک TiO_2 آلاینده شده و با Si بلوری کار می‌کرد، پیشنهاد کردند که روش نوینی با بازده بالا و هزینه پایین برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی است. در شکل (۸) اصول عملکرد فوتوالکترودهای کامپوزیتی برای شکافت آب با نور خورشیدی را مشاهده می‌کنید.

مطابق شکل (۸)، الکتروکود n-Si با آلکیلاسیون سطحی و روکشی از نانوذرات فلزی موجب ایجاد مشخصه‌های فوتو ولتایی پایدار و مؤثری می‌شود. هرچند TiO_2 از نظر شیمیایی پایدار است و می‌تواند آب را با تابش نور به اکسیژن اکسید کند اما فقط می‌تواند نور فرابنفش را در زیر ۴۲۰ نانومتر جذب کند.

مطابق شکل (۷) و مطالعات انجام یافته، نانوذرات Cr_2O_3 پوشیده شده با کاتالیست کمکی Rh توانایی آزادسازی H_2 را طی فرایند فوتوکاتالیستی آب دارند. تلقیح $GaN:ZnO$ با نانوذرات Cr_2O_3 به تنهایی شکافت آب را تشدید نمی‌کند؛ در غیاب O_2 ، آزادسازی H_2 بر روی رودیم بارگذاری شده بر روی $GaN:ZnO$ اتفاق می‌افتد. با این حال، در حضور O_2 ، H_2 فوراً با O_2 بر روی نانوذرات رودیم واکنش می‌دهد و H_2O تولید می‌کند. این مشاهده نشان می‌دهد که نانساختار برای جلوگیری از واکنش برگشتی شکافت آب لازم است. فعالیت $Rh_yCr_{2-y}O_3$ بارگذاری شده بر روی فوتوکاتالیست $(Zn_{1+x}Ge)(N_2O_x)$ برای شکافت آب تحت تابش نور مرئی با تکلیس $(Zn_{1+x}Ge)(N_2O_x)$ تحت N_2 افزایش می‌یابد و بازدهی به مقدار ۲٪ را در ۴۲۰ تا ۴۴۰ نانومتر به دست می‌دهد. افزایش فعالیت می‌تواند به کاهش در چگالی نقص‌های بلوری، که به عنوان مراکز بازترکیبی جفت حفره- الکترون عمل می‌کنند، نسبت داده شود [۳۹]. در یک رشته از مطالعات فازهای اکسی نیتریدی در محلول جامد Zn-Ge-O-N با تنوع در نسبت Zn/Ge ساخته شده‌اند. در این مطالعه، افزایش میزان همگنی پودر، کاهش تعداد نقص‌های سطحی با افزایش بلورینگی تاثیر مستقیم و مثبتی بر فعالیت نوری و بازده واکنش شکافت آب داشته‌اند [۴۰].

در نهایت، برای استفاده عملی و تجاری از فرایند شکافت فوتوکاتالیزوری، باید فوتوکاتالیست‌ها از مواد ارزان قیمت ساخته شوند. به عنوان یکی از مواد فراوان، نیتريد کربن گرافیتی^۱ ($g-C_3N_4$) برای تولید هیدروژن، از آب با یک فوتوکاتالیست RuO_2 تحت نور مرئی و در حضور دهنده الکترون گزارش شده است [۴۱].



شکل ۸. (الف) طرحواره فرایند شکافت فوتوالکتروکاتالیستی آب توسط الکتروکود کامپوزیت فیلم نازک TiO_2 آلاینده با Si بلوری؛ (ب) طرحواره و واکنش فوتوالکتروشیمیایی بر روی الکترودهای کامپوزیت [۴۴].

۵. شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب از طریق هماتیت

چند دهه است که هماتیت^۴ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) بنا به دلایلی چون نوار گاف ۲/۱eV، دارا بودن عناصر قابل دسترس فراوان، بی‌ضرر بودن برای محیط زیست، پایداری در محدوده وسیعی از pHها و نیز بازده تبدیل ۱۵٪ انرژی خورشیدی به سوخت‌ها برای شکافت آب مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۵۱-۵۳].

اگرچه هماتیت ویژگی‌های مطلوب زیادی دارد، اما چالش‌هایی چون نوار رسانش با پتانسیلی غیر کافی برای انجام واکنش آزادسازی هیدروژن^۵ (HER) [۵۴]، سنتیک آهسته واکنش آزادسازی اکسیژن^۶ (OER) و عدم تطابق بین عمق جذبی و طول مجموع حامل‌ها، مانع استفاده از آنها در فیلم‌های مسطح می‌شود [۶۰-۵۴ و ۵۱ و ۵۲]. طراحی‌های نانوساختاری به جریان‌های نوری بالایی نیاز دارند، به طوری که بهترین عملکرد برای استفاده از ریخت‌شناسی نانو ساختار گل‌کلمی^۷ هماتیت آلاینده با سیلسیم، استفاده از Co^{2+} برای جلوگیری از رویبندی حفره‌های سطحی و نیز برای IrO_2 برای سنتیک‌های OER بهبود یافته است [۵۵]. در این ساختار جریان نوری معادل $3/3 \text{ mA cm}^{-2}$ است، که هنوز ۴ بار از حداکثر مقدار نظری کوچکتر است.

چگالی بالای به دام اندازها با نوار گاف متوسط در هماتیت، منجر به تحرک حامل‌های کوچک با طول عمر کوتاه می‌شود. به دام اندازی الکترون و باز ترکیبی الکترون-حفره در پیکونانیه اتفاق می‌افتد [۶۲ و ۶۱ و ۵۳ و ۵۱] در نتیجه، طول پخش حفره فقط حدود ۴ نانومتر است [۳]. عرض ناحیه بار فضایی یک دهم نانومتر است، بنابراین فیلمی با ضخامت ۴۰۰ nm برای جذب ۹۵٪ نور تابشی در ۵۵۰ nm مورد نیاز است. برای این‌که عمق جذب خیلی بزرگتر از مدت زمان جمع‌آوری است، نانو ساختارهایی با اندازه ظاهری یک دهم نانومتر مطلوب‌اند. فیلم‌های نانوحفره [۶۴]، نانو میله‌ها [۶۵ و ۶۶] و ریخت‌شناسی نانو گل‌کلمی [۶۷ و ۵۱] با این هدف سنتز شده‌اند.

سرانجام، بازده سلول فوتوالکتروشیمیایی می‌تواند با به‌کارگیری $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با Sn، Si و Ti [۶۸ و ۶۷ و ۶۲] به طور چشمگیری افزایش یابد با این حال، آلیش به طور چشمگیری دینامیک‌های باری را تغییر نمی‌دهد [۶۸ و ۶۲ و ۶۱]. بنابراین، نتایج بهبود یافته سلول

اخیراً کودو [۴۵] و همکارانش بر اساس مطالعات انجام یافته به این نتیجه رسیدند که پودر BiVO_4 برای اکسایش آب خیلی مؤثرتر است و ابراز داشتند که TiO_2 می‌تواند با BiVO_4 برای شکافت نوری موثر آب تحت نور مرئی جایگزین شود. در این مطالعه، الکترودهای فوتوکاتالیستی BiVO_4 با روشی محلولی با موفقیت ساخته شدند [۴۶]. زمانی که یک لایه WO_3 بین لایه BiVO_4 و الکترودهای FTO رسانا ساندویچ شده بود، اکسایش آب به ده برابر افزایش یافت. ترکیب این الکترودها با یک الکتروده Si اصلاح شده ممکن است منجر به یک سیستم شکافت نوری مؤثر برای آب شود.

ناکامورا و ناکاتو سازوکار تشکیل O_2 از H_2O بر روی سطح TiO_2 را از طریق اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی مطالعه کردند. آنان سطح TiO_2 روتیل را به صورت صاف و پایدار آماده کردند و به طور منظم سازوکارهای مولکولی واکنش آزادسازی نوری اکسیژن (OER)^۱ و فرایندهای مربوطه را بر روی TiO_2 مطالعه کردند [۴۷] و به این نتیجه رسیدند که واکنش آزادسازی نوری اکسیژن از طریق اکسایش گروه OH سطحی به وسیله حفره‌ها نیست، بلکه با یک حمله هسته‌دوستی مولکول آب (باز لوئیس) به یک حفره به دام افتاده در سطح (اسید لوئیس) همراه با شکستن پیوند آغاز می‌شود. بر اساس مطالعات انجام یافته، سازوکار اکسایش نوری آب به وسیله کاتالیست TaON با تابش مرئی نیز مشابه با سازوکار کاتالیست TiO_2 روتیل است [۴۸].

بر اساس مطالعات، سلول‌هایی که با آرایش نانولوله نوع p-Cu-Ti-O همراه با فیلم‌های با آرایش نانولوله‌های نوع n- TiO_2 ساخته شده بودند، در مقابل خوردگی نوری پایدار بودند و جریان‌های نوری $0/25 \text{ mA.cm}^{-2}$ با یک بازده تبدیل ۰/۳٪ تحت تابش $1/5 \text{ AM}^2$ (ضریب بیانگر زاویه تابشی نور خورشید به زمین) ایجاد کردند [۴۹]. اخیراً، راجشوار [۵۰] مقاله‌ای منتشر کرده که بر نیم‌رساناهای اکسید معدنی به‌کار رفته برای تولید نوری هیدروژن از آب تمرکز داشت. در این مقاله، ایشان بر این باورند که فرایند فوتوالکترولیز باید برای مصرف عملی در مقیاس بزرگ^۳ مهندسی شود که در این راستا نیم‌رساناهای اکسیدی از جنبه‌های زیست محیطی و اقتصادی به طور فوق‌العاده‌ای نوید بخش‌اند.

4. Hematite

5. Hydrogen Evolution Reaction

6. Oxygen Evolution Reaction

7. Nano Cauliflower

1. Oxygen Evolution Reaction

2. Air Mass

3. Scale up

فوتوالکتروشیمیایی با تغییر ریخت‌شناسی، رسانایی بهبود یافته یا سنتیک‌های سریع‌تر OER و یا دینامیک حامل‌های فوق‌سریع حاصل می‌شود.

۶. نتیجه‌گیری کلی

هیدروژن به عنوان یک حامل مهم انرژی در مقایسه با سایر سوخت‌ها می‌تواند با بازده بالا و احتراق پاک به سایر شکل‌های انرژی تبدیل شود. امروز با توجه به مشکلات زیست محیطی و نیز برای دسترسی به انرژی‌های تجدیدپذیر، تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، به طوری که در این فرایند هیدروژن از منابع طبیعی نظیر آب و انرژی خورشیدی تولید می‌شود که چنین منابع فراوان و تجدیدپذیرند و در مقایسه با سوخت‌های فسیلی تاثیر بی‌خطرتری بر محیط زیست می‌گذارند. در فرایند تولید هیدروژن به روش فوتوکاتالیستی، میزان انرژی نوار گاف، ساختار و نقص بلوری و نیز ریخت‌شناسی ذرات فوتوکاتالیست تاثیر خاصی دارد. همچنین، میزان pH محلول، غلظت فوتوکاتالیست و میزان کدورت محلول نیز در فرایند تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن مؤثر است. بسیاری از اکسیدها، سولفیدها و نیتريد‌های فلزات حاوی کاتیون‌های فلزی با آرایش d^0 و d^{10} به عنوان نیم‌رسانای فوتوکاتالیستی معروف‌اند. به خاطر این که سطوح نوار رسانایی اغلب فوتوکاتالیست‌های اکسیدی، به اندازه کافی برای کاهش H_2O به H_2 کافی نیست، از این رو اغلب از کاتالیست‌های کمکی از قبیل Pt، NiO و RuO_2 برای بهبود عملکرد سایت‌های فعال برای آزادسازی H_2 استفاده می‌شود. یکی از بارزترین فوتوکاتالیست‌های فعال در نور فرابنفش، TiO_2 است. اگرچه TiO_2 ویژگی‌های زیادی به عنوان فوتوکاتالیست دارد، ولی وجود یک رشته ایراد نظیر نوار گاف نامناسب برای محدوده نور مرئی، اضافه ولتاژ بالا برای آزادسازی گاز H_2 و باز ترکیبی سریع جفت حفره-الکترون، استفاده مؤثر از آن را محدود کرده است. برای رفع معایب تیتانیم دی‌اکسید و استفاده مؤثر از آن در فرایند تولید هیدروژن از شکافت آب، از مواد و روش‌هایی چون بارگذاری فلزات نجیب، تزویج TiO_2 با نیم‌رساناهای دیگر، اصلاح سطح ذرات TiO_2 با جاذب‌ها، افزودن رنگ‌ها، آلیش TiO_2 با عناصر نافلزی نظیر کربن، گوگرد، برای اصلاح و بهبود خواص فوتوکاتالیستی آن استفاده می‌شود. آلیش یون‌های فلزی در نیم‌رساناهای با نوار گاف بزرگ باعث جذب نوری در ناحیه مرئی

می‌شود، به طوری که تعدادی از کاتیون‌های فلزات واسطه مانند Cr^{3+} و Ni^{2+} و Rh^{3+} نقش مهمی را در جابه‌جایی پاسخ نوری فوتوکاتالیست‌ها با نوار گاف بزرگ در فرایند تولید فوتوکاتالیزوری هیدروژن از شکافت آب در ناحیه نور مرئی ایفا می‌کنند. برای افزایش بازده فرایند شکافت آب طی فرایند فوتوکاتالیستی از فوتوالکترودهای کاتالیستی استفاده می‌شود که در این ساختار فوتوکاتالیست پوشیده شده در کاتد در حضور تابش نور شرایط لازم را برای فرایند احیا (کاهش) و تولید هیدروژن و به موازات آن شرایط لازم برای اکسایش و تولید اکسیژن در آنند پوشیده شده از فوتوکاتالیست را با بازده بالا ایجاد می‌کند. فوتوالکترودهای کامپوزیتی با ایجاد یک مدل اتصال p-n نوار گاف لازم برای انجام شکافت فوتوکاتالیستی آب در حضور نور خورشید با بازده بالا را ایجاد می‌کنند. در واقع، فوتوالکترودهای کامپوزیتی روش نوبی با بازده بالا و هزینه پایین برای شکافت فوتوکاتالیستی آب توسط انرژی خورشیدی را ایجاد می‌کنند. به منظور تجاری‌سازی فرایند تولید هیدروژن به روش شکافت فوتوکاتالیستی آب، باید از مواد فعال نوری ارزان قیمت که در مقابل خوردگی نوری پایداری دارند، استفاده کرد، تا امکان بازگشت انرژی و هزینه از سرمایه‌گذاری اولیه وجود داشته باشد که در این راستا هماتیت فوتوکاتالیست مناسبی برای شکافت آب مطرح است. اگرچه هماتیت می‌تواند فوتوکاتالیست مناسب در این زمینه باشد، ولی مجموعه معایبی مرتبط با این فوتوکاتالیست زمینه تحقیق و پژوهش‌های بیشتر را فراهم می‌آورد تا با برطرف شدن آنها امکان تجاری‌سازی این فرایند حاصل شود.

مراجع

- [1] Melián, E. P., Dí'az, O. G. I., Mé'ndez, A. O., Cristina, R. L. P., Sua'ez, M. N., Rodri'guez, J. D. A., "Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO_2 -based photocatalysts", *Hydrogen Energy*, 38, 2144-2155, (2013).
- [2] Zhu, J., Zäch, M., "Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 260-269, (2009).
- [3] Liu, G., Hoivik, N., Wang, K., Jakobsen, H., "Engineering TiO_2 nanomaterials for CO_2 conversion/solar fuels", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105, 53-68, (2012).

- [4] Hay, J. X. W., Wu, T. Y., Juan, J. C., "Biohydrogen production through photo fermentation or dark fermentation using waste as a substrate: Overview, economics, and future prospects of hydrogen usage", *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 7, 334-352, (2013).
- [5] Al-Mazroai, L. S., Bowker, M., Davies, P., Dickinson, A., Greaves, J., James, D., Millard, L., "The photocatalytic reforming of methanol", *Catalysis Today*, 122, 46-50, (2007).
- [6] Chiarello, G. L., Aguirre, M. H., Selli, E., "Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂", *Journal of Catalysis*, 273, 182-190, (2010).
- [7] Xie, Q., Wang, Y., Pan, B., Wang, H., Su, W., Wang, X., "A novel photocatalyst LaOF: Facile fabrication and photocatalytic hydrogen production", *Catalysis Communications*, 27, 21-25, (2012).
- [8] Wu, N. L., Lee, M. S., "Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution", *Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1601-1605, (2004).
- [9] Liao, C. H., Huang, C. W., Wu, J. C. S., "Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting", *Catalysts* 2,490-516, (2012).
- [10] Nosaka, Y., "Solar Cells and Photocatalysts", *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 1, 571-605, (2011).
- [11] Pleskov, Y. V., "Solar Energy Conversion", Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 163, (1990).
- [12] Jiang, D., Zhao, H., Jia, Z., Cao, J., John, R., "Photoelectrochemical behaviour of methanol oxidation at nanoporous TiO₂ film electrodes", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 144, 197-204, (2001).
- [13] Kudo, A., Kato, H., Tsuji, I. I., "Strategies for the Development of Visible-Light Driven Photo Catalysts for Water Splitting", *Chemistry Letters*, 33, 1534-1539, (2004).
- [14] Sayama, K., Arakawa, H., "Effect of carbonate salt addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over Pt-TiO₂ catalyst", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, 1647-1654, (1997).
- [15] Abe, R., Sayama, K., Arakawa, H., "Significant effect of iodide addition on water splitting into H₂ and O₂ over Ptloaded TiO₂ photocatalyst: suppression of backward reaction", *Chemical Physics Letters*, 371, 360-364, (2003).
- [16] Matsumura, M., Saho, Y., Tsubomura, H., "Photocatalytic hydrogen production from solutions of sulfite using platinumized cadmium sulfide powder", *Journal of physical chemistry*, 87, 3807-3808, (1983).
- [17] Darwent, J., Mills, A., "Photooxidation of water sensitized by tungsten trioxide powder", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 78, 359-367, (1982).
- [18] Kudo, A., Miseki, Y., "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting", *Chemical Society Reviews*, 38, 253-278, (2009).
- [19] Abe, R., Sayama, K., Domen, K., Arakawa, H., "A new type of water splitting system composed of two different TiO₂ photocatalysts (anatase, rutile) and a IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator", *Chemical Physics Letters*, 344, 339-344, (2001).
- [20] Abe, R., Sayama, K., Sugihara, H., "Development of New Photocatalytic Water Splitting into H₂ and O₂ using Two Different Semiconductor Photocatalysts and a Shuttle Redox Mediator IO₃⁻/I⁻", *Journal of Physical Chemistry B* 109, 16052-16061, (2005).
- [21] Sayama, K., Mukasa, K., Abe, R., Abe, Y., Arakawa, H., "Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation", *Chemical Communications*, 2416-2417, (2001).
- [22] Kato, H., Hori, M., Kato, R., Shimodaira, Y., Kudo, A., "Construction of Z-scheme Type Heterogeneous Photocatalysis Systems for Water Splitting into H₂ and O₂ under Visible Light Irradiation", *Chemistry Letters*, 33, 1348-1349, (2004).
- [23] Higashi, M., Abe, R., Teramura, K., Takata, T., Ohtani, B., Domen, K., "Two step water splitting into H₂ and O₂ under visible light by ATaO₂N (A=Ca, Sr, Ba) and WO₃ with IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator", *Chemical Physics Letters*, 452, 120-123, (2007).
- [24] Baur, E., Rebmann, A., "The photolysis of water", *Helvetica Chimie Acta*, 4, 256-262, (1921).
- [25] Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D., "Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup", *International Journal of Hydrogen Energy*, 3, 2664-2672, (2007).
- [26] Jang, J. S., Kim, H. G., Lee, J. S., "Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting", *Catalysis Today*, 185, 270-277, (2012).
- [27] Fujishima, A., Honda, K., Kikuchi, S., "Photochemical reactions of semiconductors. I. Photosensitized electrolytic oxidation on semiconducting n-type TiO₂ electrode", *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 108-113, (1969).
- [28] Fujishima, A., Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 238, 37-38, (1972).
- [29] Inoue, Y., "Photocatalytic water splitting by RuO₂-loaded metal oxides and nitrides with d0- and d10 - related electronic configurations", *Energy and Environmental Science* 2,364-386, (2009).
- [30] Kato, H., Asakura, K., Kudo, A., "Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped

- NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure", *Journal of the American Chemical Society*, 125, 3082-3089, (2003).
- [31] Suetake, J., Nosaka, A., Hodouchi, K., Matsubara, H., Nosaka, Y., "Characteristics of Titanate Nanotube and the States of the Confined Sodium Ions", *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 18474-18482, (2008).
- [32] Compton, O., Osterloh, F., "Niobate Nanosheets as Catalysts for Photochemical Water Splitting into Hydrogen and Hydrogen Peroxide", *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 479-485, (2009).
- [33] Miseki, Y., Kato, H., Kudo, A., "Water splitting into H₂ and O₂ over niobate and titanate photocatalysts with (111) plane-type layered perovskite structure", *Energy and Environmental Science*, 2, 306-314, (2009).
- [34] Ikeda, T., Nomoto, T., Eda, K., "Photoinduced Dynamics of TiO₂ Doped with Cr and Sb", *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 1167-1173, (2008).
- [35] Maeda, K., Domen, K., Nano-particulate photocatalysts for overall water splitting under visible light. Amsterdam: Elsevier, (2007).
- [36] Maeda, K., Takata, T., Hara, M., "GaN:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 8286-8287, (2005).
- [37] Maeda, K., Teramura, K., Lu, D., "Photocatalyst releasing hydrogen from water", *Nature*, 440, 295, (2006).
- [38] Maeda, K., Lu, K.T., Saito, N., Inoue, Y., Domen, K., "Noble-metal/Cr₂O₃ core/shell nanoparticles as a co-catalyst for photocatalytic overall water splitting", *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 7806-7809, (2006).
- [39] Wang, X., Maeda, K., Lee, Y., Domen, K., "Enhancement of photocatalytic activity of (Zn_{1-x}Ge)(N₂Ox) for visible-light-driven overall water splitting by calcination under nitrogen", *Chemical Physics Letters*, 457, 134-136, (2008).
- [40] Tessier, F., Maillard, P., Lee, Y., Bleugat, C., Domen, K., "Zinc Germanium Oxynitride: Influence of the Preparation Method on the Photocatalytic Properties for Overall Water Splitting", *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 8526-8531, (2009).
- [41] Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light", *Nature Materials*, 8, 76-80, (2009).
- [42] Nell, M., Barnett, A., "The spectral p-n junction model for tandem solar-cell design", *IEEE Transactions on Electron*, 34, 257-266, (1987).
- [43] Woodhouse, M., Parkinson, B., "Combinatorial approaches for the identification and optimization of oxide semiconductors for efficient solar photoelectrolysis", *Chemical Society Reviews* 38, 197-210, (2009).
- [44] Takabayashi, S., Nakamura, R., Nakato, Y., "A nanomodified Si/TiO₂ composite electrode for efficient solar water splitting", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 166, 107-113, (2004).
- [45] Kudo, A., Omori, K., Kato, H., "A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties", *Journal of the American Chemical Society*, 121, 11459-11467, (1999).
- [46] Chatchai, P., Murakami, Y., Kishioka, S., Nosaka, A., Nosaka, Y., "Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under visible light irradiation", *Electrochimica Acta*, 54, 1147-1152, (2009).
- [47] Nakamura, R., Okamura, T., Ohashi, N., Imanishi, A., Nakato, Y., "Molecular Mechanisms of Photoinduced Oxygen Evolution, PL Emission, and Surface Roughening at Atomically Smooth (110) and (100) n-TiO₂ (Rutile) Surfaces in Aqueous Acidic Solutions", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 12975-12983, (2005).
- [48] Nakamura, R., Tanaka, T., Nakato, Y., "Oxygen photoevolution on a tantalum oxynitride photocatalyst under visible-light irradiation: how does water photooxidation proceed on a metal-oxynitride surface?", *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 8920-8927, (2005).
- [49] Shankar, K., Basham, J., Allam, N., "Recent Advances in the Use of TiO₂ Nanotube and Nanowire Arrays for Oxidative Photoelectrochemistry", *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 6327-6359, (2009).
- [50] Rajeshwar, K., "Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor-solution interfaces", *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 765-787, (2007).
- [51] Sivula, K., Formal, F. L., Gratzel, M., "Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes", *ChemSusChem*, 4, 432-449, (2011).
- [52] Hamann, T. W., "Splitting water with rust: hematite photoelectrochemistry", *Dalton Transactions*, 41, 7830-7834, (2012).
- [53] Wheeler, D., Wang, G., Ling, Y., Li, Y., Zhang, J., "Nanostructured hematite: synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties", *Energy Environ. Sci*, 5, 6682-6702, (2012).
- [54] Haussener, S., Xiang, C., Spurgeon, J., Ardo, S., Lewis, N., Weber, A., "Modeling, simulation, and design criteria for photoelectrochemical water-splitting systems", *Energy Environ. Sci*, 5, 9922-9935, (2012).
- [55] Tilley, S., Cornuz, M., Sivula, K., Gratzel, M., "Light-induced water splitting with hematite: improved nanostructure and iridium oxide catalysis", *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 6405-6408, (2010).

- [56] Kanan, M., Surendranath, Y., Nocera, D., "Cobalt-phosphate oxygen-evolving compound", *Chemical Society Reviews*, 38, 109-114, (2009).
- [57] Klahr, B., Gimenez, S., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Hamann, T., "Electrochemical and photoelectrochemical investigation of water oxidation with hematite electrodes", *Energy & Environmental Science*, 5, 7626-7636, (2012).
- [58] Barroso, M., Mesa, C., Pendlebury, S., Cowan, A., Hisatomi, T., 109:15640-45, "Dynamics of photogenerated holes in surface modified α -Fe₂O₃ photoanodes for solar water splitting", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109, 15640-15645, (2012).
- [59] Formal, F. L., Tétreault, N., Cornuz, M., Moehl, T., Grätzel, M., Sivula, K., "Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers", *Chemical Science*, 2, 737-743, (2011).
- [60] Zhong, D. K., Cornuz, M., Sivula, K., Grätzel, M., Gamelin, D.R., "Photo-assisted electrodeposition of cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation", *Energy & Environmental Science*, 4, 1759-1764, (2011).
- [61] Cherepy, N. J., Liston, D. B., Lovejoy, J. A., Deng, H., Zhang, J. Z., "Ultrafast Studies of Photoexcited Electron Dynamics in γ - and α -Fe₂O₃ Semiconductor Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry*, 102, 770-776, (1998).
- [62] Ling, Y., Wang, G., Wheeler, D. A., Zhang, J. Z., Li, Y., "Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting", *Nano letter*, 11, 2119-2125, (2011).
- [63] Kennedy, J. H., Jr, K. W. F., "Photooxidation of water at α -Fe₂O₃ electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 125, 709-714, (1978).
- [64] Bjoerksten, U., Moser, J., Graetzel, M., "Photoelectrochemical studies on nanocrystalline hematite films", *Chemistry of materials*, 6, 858-863, (1994).
- [65] Lindgren, T., Wang, H., Beermann, N., Vayssieres, L., Hagfeldt, A., Lindquist, S. E., "Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 71, 231-243, (2002).
- [66] Morrish, R., Rahman, M., MacElroy, J., Wolden, C., "Activation of hematite nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting", *ChemSusChem*, 4, 474-479, (2011).
- [67] Cesar, I., Sivula, K., Kay, A., Zboril, R., Graetzel, M., "Influence of feature size, film thickness, and silicon doping on the performance of nanostructured hematite photoanodes for solar water splitting", *The Journal of Physical Chemistry*, 113, 772-782, (2009).
- [68] Wang, G., Ling, Y., Wheeler, D., George, K., Horsley, K., "Facile synthesis of highly photoactive α -Fe₂O₃-based films for water oxidation.", *Nano letter*, 11, 3503-3509, (2011).