

بهبود عملکرد فتوکاتالیستی پروسکایت BiFeO_3 در واکنش کلی شکافت آب

حدیث سپهوند و شهرام شریفنیا*

مرکز تحقیقات کاتالیست، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۱

چکیده

در این پژوهش، از دو اتصال ناهمگون BiFeO_3 که با استفاده از روشهای کم هزینه و آسان سنتز شدند به منظور تولید هیدروژن طی واکنش کلی شکافت فتوکاتالیستی آب استفاده شد. به همین منظور از آنالیزهای PL، XRD، FTIR، FESEM و UV-Vis برای شناسایی خواص ساختاری و نوری فتوکاتالیست‌های سنتز شده استفاده گردید. واکنش مورد نظر در یک راکتور از جنس کوارتز با حجم ۱۶۰ mL تحت نور فرابنفش انجام گرفت. علی‌رغم اینکه میکرومکعب‌های پروسکایت Bi- FeO_3 ، نانوذرات $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و نانورقه‌های ZnS به تنهایی قادر به انجام موثر واکنش شکافت آب نبودند، نمونه‌های کامپوزیتی فعالیت فتوکاتالیستی بسیار مطلوبی از خود نشان دادند. بالاترین نرخ تولید هیدروژن معادل $160 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ است که از نمونه بهینه به دست آمد.

کلمات کلیدی: واکنش کلی شکافت آب، هیدروژن، اتصال ناهمگون، پروسکایت، BiFeO_3 .

مقدمه

ناپایدار شامل ذغال سنگ، گاز طبیعی و نفت تامین می‌شود [۱]. به دلیل محدودیت‌های سوخت‌های فسیلی از جمله از بین رفتن منابع آنها در سراسر جهان و مشکلات زیست محیطی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی مانند افزایش گرمای زمین و تولید گازهای گلخانه‌ای، محققان همواره به دنبال یافتن جایگزینی مناسب به منظور تامین انرژی هستند. هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی پاک با بازده تبدیل انرژی بالا می‌تواند جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی باشد. بر این اساس، پژوهشگران با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی و ملاحظات زیست محیطی همواره به دنبال توسعه و

با توجه به افزایش روز افزون جمعیت و در نتیجه افزایش تقاضای انرژی، یکی از چالش‌های جدی قرن حاضر تامین انرژی است. به عنوان مثال در سال ۲۰۱۱، ۱۵ تریلیون وات انرژی به ازای هفت بیلیون جمعیت مصرف شده است و پیش‌بینی می‌شود در سال ۲۰۵۰ جمعیت جهان به ۱۰ بیلیون نفر افزایش پیدا کند و انرژی مصرفی جهان نیز ۳۰ تریلیون وات گردد [۱]. در حال حاضر، حدود ۸۵٪ از کل انرژی مصرفی جهان از منابع تجدیدناپذیر و

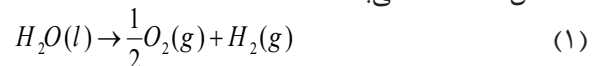
*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: sharif@razi.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3468.2585)

در زمینه واکنش شکافت آب با محوریت این ترکیب هنوز محدود است.

گزارش شده است که BFO تنها قادر به انجام واکنش تکامل^۷ اکسیژن تحت نور فرابنفش است [۹]. در حالیکه، نانو ذرات BFO پوشیده شده با SrTiO₃ می‌توانند تحت نور مرئی منجر به تولید هیدروژن شوند [۱۰]. جوشی و همکاران [۱۱] نانومکعب‌های BFO را با کمک امواج ماکرو^۸ سنتز کردند و خواص نوری فتوکاتالیست‌های آنها نشان داد که این نانومکعب‌ها می‌توانند گزینه مناسبی برای انجام واکنش تکامل اکسیژن باشند. لی و همکاران [۱۲] هیبرید PLAL-AuNPs-BiFeO₃ را سنتز کرده و عملکرد قابل ملاحظه‌ای از این هیبرید طی واکنش اکسایش آب گزارش دادند. لو و همکاران [۱۳] تعدادی محلول جامد SrTiO₃-BiFeO₃ را سنتز کردند و گزارش دادند که بالاترین میزان تولید هیدروژن تحت تابش کامل ($\lambda \geq 250 \text{ nm}$) و نیز تحت نور مرئی ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$) متعلق به نمونه Sr_{0.9}Bi_{0.1}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O₃ به ترتیب با میزان تولید هیدروژن ۱۸۰ و ۴/۲ mol/h μm^2 بوده است. علاوه بر این، از BFO به عنوان یک لایه غیرفعال کننده با هدف کاهش نو ترکیبی^۹ در فتوآند BiVO₄/BiFeO₃ و در نتیجه افزایش بازده واکنش شکافت آب استفاده شد [۱۴]. ویشواکارما و همکاران [۱۵] نانو ذرات BFO داپ شده با Co و Gd را توسعه دادند و نتایج آنها حاکی از افزایش نرخ تولید هیدروژن تا ۷۴ $\mu\text{mol/h.cm}^2$ بود.

اگرچه، فعالیت فتوکاتالیستی BFO برای انجام نیمه واکنش اکسایش آب قابل توجه است، اما این فتوکاتالیست توانایی انجام نیمه واکنش کاهش آب را به صورت همزمان ندارد. یکی از روش‌های مناسب

یافتن روش‌های نوین برای تولید هیدروژن بوده‌اند که اولاً تولید آن بر مبنای مواد تجدیدپذیر باشد و ثانیاً روشی دوستدار محیط زیست باشد. تجزیه آب به هیدروژن و اکسیژن با استفاده از نیمه هادی‌های فتوکاتالیستی به عنوان روشی برای تولید هیدروژن به دلیل قابلیت‌هایی همچون مبتنی بودن بر مواد اولیه تجدیدپذیر و صفر بودن انتشار گاز گلخانه‌ای در این روش، بسیار مورد توجه است [۱ و ۳]. از نقطه نظر ترمودینامیکی تقسیم آب به H₂ و O₂ (معادله ۱) یک واکنش غیر خود به خودی است و تغییر انرژی آزاد گیبس آن (ΔG°) برابر با ۲۳۷ kJ/mol است که معادل ۱/۲۳ eV می‌باشد.



بسیاری از نیمه هادی‌ها ساختار باند^۱ مناسب برای کاهش آب به مولکول هیدروژن و اکسایش آب به مولکول اکسیژن را دارا هستند. اگرچه دارا بودن ساختار باند مناسب یکی از الزامات فتوکاتالیست برای انجام واکنش شکافت آب است، اما عوامل دیگری از جمله، جداسازی بار، تحرک و طول عمر الکترون و حفره‌های به وجود آمده بر تولید فتوکاتالیستی هیدروژن نیز بسیار مؤثر هستند و در این میان، تنها تعداد محدودی از فتوکاتالیست‌ها توانایی انجام واکنش کلی شکافت آب در غیاب عامل فدا شونده^۲ را دارند. به‌طور کلی افزایش بازده واکنش شکافت آب در گرو توسعه فتوکاتالیست‌های به کار گرفته شده در این فرآیند است [۴ و ۵].

فتوکاتالیست‌های مبتنی بر پروسکایت^۳ به دلیل خواص کریستالی منحصر به فرد و پایداری شیمیایی بالا برای انجام واکنش شکافت آب بسیار مورد توجه هستند [۶ و ۷]. بیسموت فریت (BiFeO₃) (BFO) پروسکایتی با شکاف باند ۲/۳ eV است که دارای خواص چند فیروئیکی^۴ در دمای محیط است که خواص فیرو الکتریک^۵ و آنتی فیرومغناطیس^۶ را به طور همزمان داراست [۸]. همچنین، توانایی بالایی در انجام نیمه واکنش اکسایش آب دارد. علی‌رغم خواص ویژه بیسموت فریت، مطالعات انجام گرفته

1. Band Structure
2. Sacrificial Agent
3. Perovskite
4. Multiferroic
5. Ferroelectric
6. Antiferromagnetic
7. Evolution
8. Microwave
9. Recombination

(III) نیترات پنج آبه ($(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$)، پتاسیم هیدروکسید (KOH)، ۴،۶-تری آمینو-۱،۳،۵-تری آزین (ملامین، $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)$)، زینک استات دوآبه ($(\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$)، سدیم سولفید ($(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$)، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، نیتریک اسید ۶۵٪ ((HNO_3)) و اتانول ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$)، که همگی از شرکت مرک^۳ با گرید آزمایشگاهی تهیه شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

ساخت فتوکاتالیست

بیسموت فریت (BFO)

پروسکایت BFO با روش هیدروترمال^۴ سنتز شد. در این روش ابتدا نمک بیسموت نیترات ($(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$) و نمک آهن نیترات ($(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$) با نسبت مولی یکسان (معادل ۱/۲۱۳ g از نمک بیسموت نیترات و ۱/۰۱۰ g از نمک آهن نیترات) در ۱۰ mL اسید نیتریک رقیق حل گردید تا محلولی شفاف حاصل شد. پس از آن ۳۰ mL محلول پتاسیم هیدروکسید (KOH) ۸ مولار به صورت قطره قطره به محلول شفاف که تحت همزن مغناطیسی بود اضافه شد. با اضافه شدن پتاسیم هیدروکسید باعث شد که به سرعت سوسپانسیون قهوه‌ای رنگی شکل گیرد. این سوسپانسیون به مدت ۳۰ min دیگر تحت شرایط همزن زدن شدید قرار گرفت تا آنکه کاملاً به صورت همگن درآمد. در ادامه، سوسپانسیون به دست آمده به اتوکلاوی با حجم ۵۰ mL منتقل شد. اتوکلاو به مدت ۶ hr در دمای ۲۰۰ °C با نرخ افزایش دمای ۱ °C/min قرار گرفت. پس از آن اتوکلاو به صورت طبیعی در دمای اتاق خنک شد. پودر BFO به دست آمده در این مرحله چندین بار توسط آب مقطر و سپس اتانول به منظور حذف ناخالصی‌های احتمالی شستشو داده شد و در نهایت در دمای ۸۰ °C به مدت ۶ h خشک شد.

به منظور فائق آمدن بر این محدودیت و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی BFO در واکنش کلی شکافت آب، ایجاد اتصال ناهمگون^۱ میان این فتوکاتالیست نوع P و فتوکاتالیست‌های دیگر از نوع n است. گرافیت کربن نیتريد ($(g\text{-C}_3\text{N}_4)$) یک فتوکاتالیست نوع n و فعال در نور مرئی با شکاف باند ۲/۸ eV است. اخیراً، این فتوکاتالیست به دلیل قابلیت‌های زیادی که در انجام واکنش شکافت آب، به‌خصوص در نیمه واکنش کاهش آب از خود نشان داد بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۶ و ۱۷]. روی سولفید (ZnS) نیز فتوکاتالیستی از نوع n با شکاف باند ۳/۳ eV و فعال در نور فرابنفش است که تحرک الکترونی بالایی دارد و می‌تواند در واکنش شکافت آب بسیار مفید باشد [۱۸ و ۱۹].

در مطالعه حاضر، به منظور بهبود عملکرد پروسکایت BFO در انجام واکنش کلی شکافت آب از ایجاد اتصال ناهمگون میان BFO که فتوکاتالیستی از نوع p است با دو فتوکاتالیست از نوع n استفاده شد. برای این منظور از دو فتوکاتالیست (یک ترکیب نیتريدی و یک ترکیب سولفیدی) که تا کنون از اتصال ناهمگون آنها با پروسکایت BFO، در زمینه شکافت آب و تولید هیدروژن گزارشی ارائه نشده است را به کار گرفتیم. فتوکاتالیست‌ها با روش‌هایی ارزان سنتز شدند و آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوب الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی UV-Vis و طیف‌سنجی فتولامینسنس^۲ (PL) برای بررسی خواص آنها مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی و مقایسه فعالیت فتوکاتالیست‌ها در تولید هیدروژن، فتوکاتالیست‌های ساخته شده در یک سیستم فتورآکتوری، تحت نور فرابنفش در آب خالص و بدون افزودن هیچگونه عامل فداشونده‌ای مورد ارزیابی قرار گرفتند.

روش کار

مواد مورد استفاده

آهن (III) نیترات نه آبه ($(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$)، بیسموت

1. Heterojunction
2. Photoluminescence
3. Merck Co
4. Hydrothermal

کربن گرافیت نیتريد

نانوذرات $g-C_3N_4$ با روشی آسان و کم هزینه با استفاده از حرارت دادن مستقیم ملامین در کوره سنتز شد. ابتدا ۱۰ g ملامین درون یک بوتله آلومینا با درب مناسب جهت کاهش فراریت ملامین ریخته شد. سپس بوتله در کوره تا دمای $520^\circ C$ با نرخ حرارتی $5^\circ C/min$ به مدت ۴ hr نگه داشته شد. بعد از واکنش، بوتله آلومینا در دمای اتاق خنک و $g-C_3N_4$ سنتز شده جمع آوری و با استفاده از هاون به پودر تبدیل شد.

روی سولفید

روش هم‌رسوبی^۱ برای سنتز نانوذرات ZnS به کار گرفته شد. در یک فرایند معمول، ۲۵ mL از محلول ۰/۵ M زینک استات دوآبه به صورت قطره قطره به ۲۵ mL محلول ۰/۵ M سدیم سولفات تحت همزن شدید اضافه شد. پس از آن ۲۵ mL محلول ۰/۵ M SDS به محلول بالا اضافه شد و به سرعت رسوب سفید رنگی شکل گرفت. رسوب شکل گرفته ابتدا فیلتر و سپس چندین بار با اتانول و آب شستشو داده شد و در نهایت در دمای $60^\circ C$ به مدت یک شبانه روز خشک شد.

کامپوزیت های فتوکاتالیستی

برای آماده‌سازی کامپوزیت BFO/ $g-C_3N_4$ از روشی مقرون به صرفه استفاده شد. ابتدا پودرهای سنتز شده BFO و $g-C_3N_4$ با نسبت ۵۰٪ وزنی و با استفاده از هاون مکانیکی با یکدیگر خوب مخلوط شدند و سپس نمونه به دست آمده تحت دمای $300^\circ C$ به مدت ۱ hr کلسینه شد. همچنین، برای ساخت کامپوزیت ZnS/BFO در مرحله انتهایی سنتز ZnS زمانی که محلول کاملاً همگن شد مقدار مناسب از پودر BFO (متناسب با کامپوزیت ۵۰٪ وزنی) به محلول اضافه و به مدت ۳۰ min تحت التراسونیک قرار گرفت. پس از آن، از کاغذ صافی عبور داده شد و با اتانول و آب مقطر تحت شستشو قرار گرفت. در نهایت، رسوب به دست آمده به مدت ۲۴ hr در دمای $80^\circ C$ خشک شد.

روش‌های تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها

ساختار فاز و کریستال کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از پراش اشعه ایکس در محدوده $80^\circ \leq \theta \leq 10^\circ$ با استفاده از دستگاه PHILIPS مدل X'Pert Pro مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور شناسایی ساختار محلی و همچنین گروه‌های عاملی فتوکاتالیست‌های سنتز شده از آزمون FTIR در ناحیه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. دستگاه مورد استفاده در این آنالیز Nicolet مدل Avatar-370 است. همچنین، ریخت‌شناسی سطح با استفاده از آنالیز FESEM و بهره‌گیری از دستگاه TESCAN مدل MIRA III انجام شد. در این پژوهش با هدف بررسی خواص نوری فتوکاتالیست‌های سنتز شده از اسپکتروسکوپی UV-Vis در حالت جامد استفاده شد، دستگاه مورد استفاده در این آنالیز JASCO مدل V-670 بود. علاوه بر این، به منظور مقایسه میزان نو ترکیبی در فتوکاتالیست‌های سنتز شده آنالیز PL با استفاده از دستگاه Agilent Varian مدل Cary Eclipse انجام گرفت.

واکنش شکافت فتوکاتالیستی آب

واکنش کلی شکافت آب در یک راکتور ناپیوسته از جنس کوارتز به حجم ۱۶۰ mL انجام شد. در هر تست راکتوری ۴۰ mg فتوکاتالیست در ۱۰۰ mL آب خالص پخش شد. واکنش شکافت آب بدون افزودن هیچگونه عامل فدا شونده‌ای در دما و فشار محیط انجام گرفت. به منظور تخلیه هوا پس از بستن فتورآکتور و قبل از روشن نمودن لامپ‌ها، جریانی از گاز بی اثر هلیوم به مدت ۳۰ min از درون فتورآکتور عبور داده شد. پس از تخلیه هوای درون فتورآکتور، سیستم تامین نور روشن شد. به منظور تامین نور فرابنفش در تحقیق حاضر از سه لامپ جیوه‌ای ۱۲۵ وات با فشار متوسط استفاده شد. پس از اتمام زمان تابش، جریان خروجی توسط اتصالات به (گروماتوگراف گازی) GC و مجهز به آشکارساز^۲ TCD دارای ستون مولکولارسیو A ۵ با

1. Co-precipitation

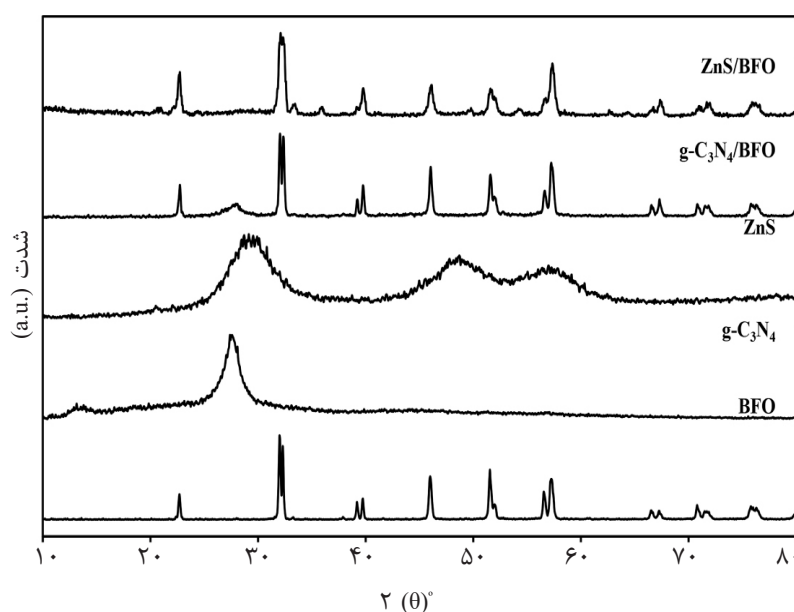
2. Thermal Conductivity Detector

قله مشخصه در 2θ معادل با 30.16° ، 48.94° و 58.52° مشاهده می‌شود که به ترتیب متناظر با وجوه (220) ، (311) و (111) در ساختار بلوری شش وجهی ZnS می‌باشد [۲۰]. در الگوی اشعه ایکس کامپوزیت ZnS/BFO و $g-C_3N_4/BFO$ می‌توان تمامی قله‌های مربوط به فازهای خالص را مشاهده کرد که این امر بیانگر حضور همزمان فتوکاتالیست‌های خالص در نمونه‌های کامپوزیتی است. شدت کم قله‌های مشخصه $g-C_3N_4$ در نمونه $g-C_3N_4/BFO$ می‌تواند به دلیل پراکندگی خوب $g-C_3N_4$ در نمونه کامپوزیتی و یا ناشی از ذات غیر کریستالی $g-C_3N_4$ باشد. شکل ۲ طیف FTIR نمونه‌های ZnS/BFO، $g-C_3N_4/BFO$ ، ZnS، BFO، $g-C_3N_4$ را نشان می‌دهد. در طیف FTIR مربوط به نمونه BFO قله‌های مشخصه در محدوده $400-600\text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی پیوندهای Fe-O در هشت وجهی FeO_6 موجود در ساختار پروسکایت و همچنین ارتعاش کششی نامتقارن پیوند Bi-O است [۲۱]. قله مشاهده شده در محدوده $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ نشانگر کشش پیوند O-H است که ناشی از جذب سطحی آب می‌باشد [۲۲]. را نشان می‌دهد [۲۳].

گاز حامل هلیوم منتقل و به کمک آن مقدار هیدروژن تولید شده تعیین شد.

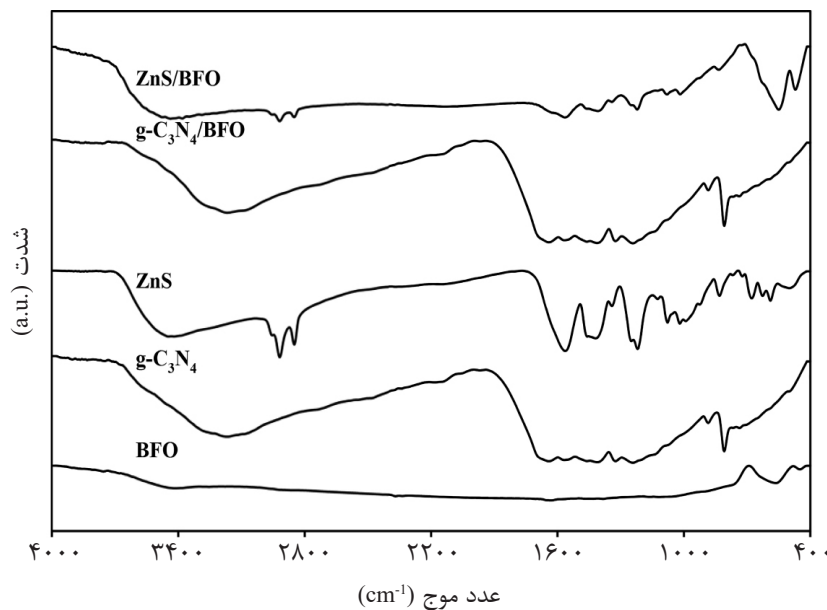
بحث و نتایج

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های BFO، ZnS، $g-C_3N_4$ ، $g-C_3N_4/BFO$ و ZnS/BFO را نشان می‌دهد. همان‌طور که از الگوی پراش BFO خالص مشاهده می‌شود، تمام قله‌های پراش آن به خوبی با فاز لوزوجه^۱ تطابق دارند (JCPDS Card No. 14-0181). الگوی پراش اشعه ایکس BFO به خوبی مؤید این موضوع است که پروسکایت BFO به صورت خالص و بدون حضور فازهای مزاحم در اثر حضور ناخالصی‌هایی همچون $Bi_{25}FeO_{39}$ و $Bi_2Fe_4O_9$ تشکیل شده است. محل قله‌های مشخصه فتوکاتالیست $g-C_3N_4$ به ترتیب، در زاویه 2θ برابر با 13.2° و 27.5° واقع شده است که متناظر با وجوه (100) و (002) در طیف مواد گرافیتی می‌باشند (JCPDS Card No. 87-1526). تطبیق خوب قله‌های مشخصه گرافیت کربن نیتريد با پیک‌های مرجع نیز نشان از سنتز موفق این فتوکاتالیست و عدم حضور ناخالصی دارد. در طیف مربوط به ZnS تعدادی



شکل ۱ طیف پراش اشعه ایکس فتوکاتالیست‌های سنتز شده

1. Rhombohedral



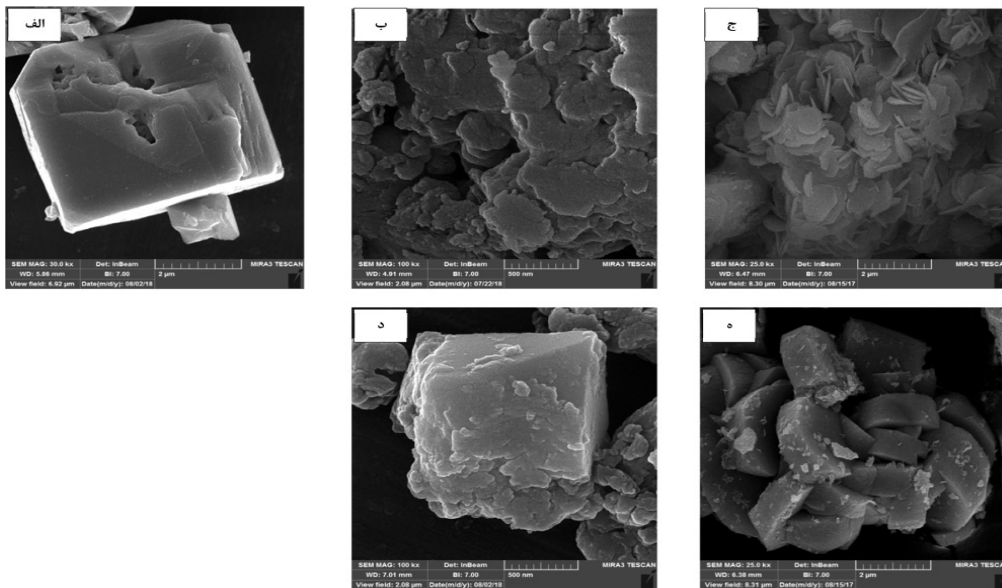
شکل ۲ طیف FTIR فتوکاتالیست‌های سنتز شده

در طیف مربوط به $g-C_3N_4$ قله جذبی که مرکز آن تقریباً در 817 cm^{-1} واقع شده است ارتعاش پیوندهای چرخه تری-اس-تری آزین^۱ را نشان می‌دهد [۲۳]. همچنین، قله‌های مشخصه واقع در 1700 cm^{-1} و 900 به ارتعاش کششی واحدهای تکراری هپتازین^۲ مربوط می‌شوند [۲۴]. قله پهن واقع در 3100 و 3400 cm^{-1} ارتعاش کششی گروه‌های مایع نشده آمین و همچنین ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل ناشی از جذب فیزیکی آب را نشان می‌دهد [۲۵]. در طیف متعلق به ZnS قله‌های واقع در 1600 و 1200 پیوند کششی (C=O) و قله واقع در 3100 و 3400 cm^{-1} ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل را نشان می‌دهد [۲۶]. علاوه بر این، آنالیز FTIR مربوط به نمونه‌های کامپوزیتی نشانگر برهم‌کنش خوب طیف‌های مربوط به نمونه‌های خالص BFO، $g-C_3N_4$ و ZnS است.

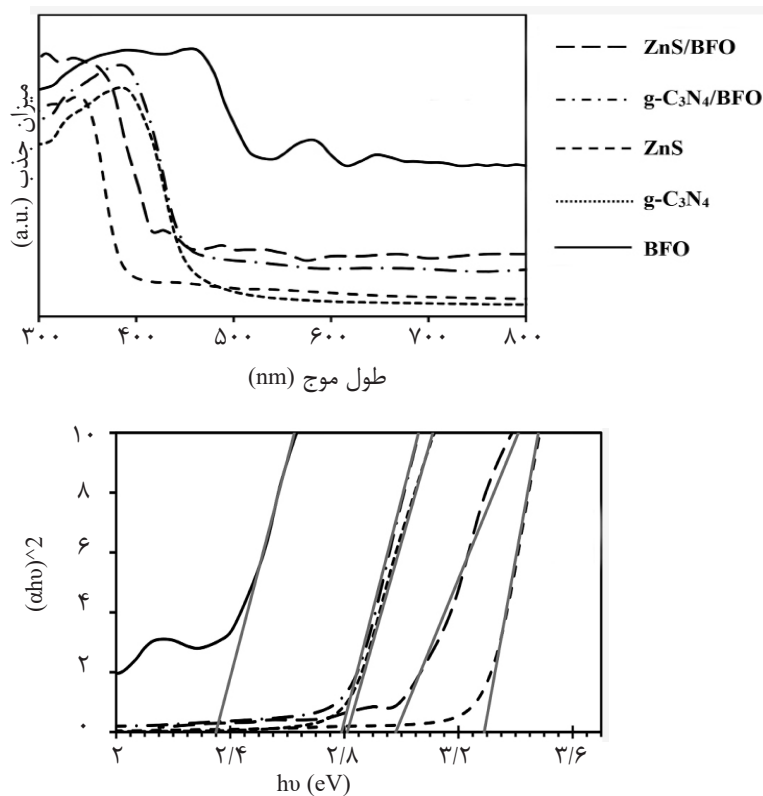
نتایج ریخت‌شناسی سطح با استفاده از آنالیز FESEM در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که از تصویر شکل ۳-الف مربوط به نمونه BFO مشهود است ذرات BFO خالص، شبه مکعبی هستند و اندازه آنها در حدود $5\text{ }\mu\text{m}$ می‌باشد. همچنین، در شکل ۳-ب تصویر FESEM مربوط به فتوکاتالیست

$g-C_3N_4$ ، نانو ذرات $g-C_3N_4$ با پراکندگی اندازه ذرات $20\text{--}5\text{ nm}$ به وضوح دیده می‌شود. وجود ذرات با اندازه نانو می‌تواند پتانسیل مناسبی جهت ایجاد مراکز فعال در فتوکاتالیست‌ها به منظور جذب نور ایجاد کند. در شکل ۳-ج تصویر FESEM مربوط به نانو ورقه‌های ZnS با اندازه ذراتی در محدوده $20\text{--}10\text{ nm}$ مشاهده می‌شود. شکل ۳-د متعلق به نمونه $g-C_3N_4/BFO$ است که به وضوح میکرو مکعب‌های BFO که توسط نانو ذرات $g-C_3N_4$ پوشش داده شده‌اند مشاهده می‌شود. شکل ۳-ه نیز تصویر FESEM کامپوزیت ZnS/BFO را نشان می‌دهد که به‌خوبی گویای پخش ذرات ZnS بر روی ذرات BFO است. طیف UV-vis نمونه‌های سنتز شده در شکل ۴ مشاهده می‌شود. کرانه جذب BFO خالص تقریباً معادل است با 590 nm و کرانه جذب $g-C_3N_4$ خالص تقریباً 480 nm است که نشان‌دهنده فعالیت این فتوکاتالیست‌ها در محدوده نور مرئی است. همچنین، کرانه جذب ZnS خالص در طول موج 380 nm واقع است که کاملاً در ناحیه فرابنفش نزدیک (UVA) قرار دارد.

1. Tri-s-triazine
2. Heptazine



شکل ۳ تصویر FESEM متعلق به نمونه‌های الف (BFO، ب) $g-C_3N_4$ ، ج) ZnS، د) کامپوزیت $g-C_3N_4/BFO$ و ه) کامپوزیت ZnS/BFO



شکل ۴ الف) طیف جذب UV-Vis فتو کاتالیست‌های سنتز شده. ب) تخمین شکاف باند فتوکاتالیست‌های سنتز شده

$$(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_g) \quad (2)$$

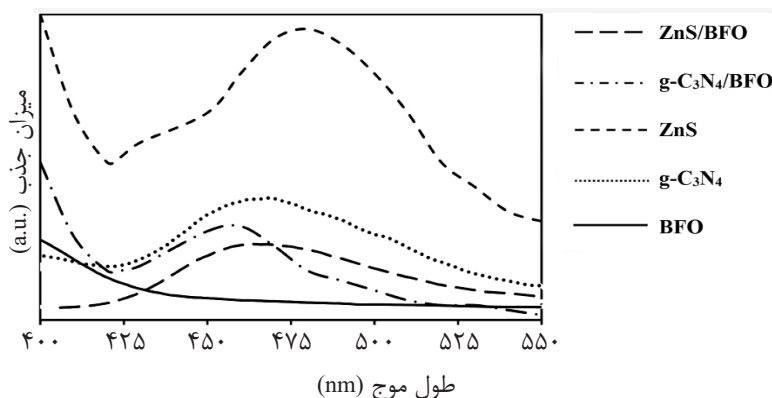
برای نمونه‌های سنتز شده انرژی شکاف باند نشان داده شده در شکل ۴-ب با به‌کارگیری معادله ۲ (معادله تاک^۱، دیویس^۲ و موت^۳) با $n=5/0$ برای مواد با شکاف باند مستقیم^۴ و استفاده از نمودار تاک، تخمین زده شده است [۱۵].

1. Tauc
2. Davis
3. Mott
4. Direct Band Gap

آنها است. نرخ نوترکیبی در BFO به دلیل خواص چندفیزیکی و همچنین قطبیت خودبه‌خودی آن (که باعث می‌شود در سطح سلول واحد، به‌علت چینش منظم اتم‌ها، دوقطبی‌های الکتریکی دائمی به وجود بیاید) بسیار کم است که نشان‌دهنده مزایای استثنايي این دست ترکیبات در کاربردهای مختلف فتوکاتالیستی می‌باشد [۸]. با وجود میزان کم نوترکیبی در BFO، الکترون-حفره‌های برانگیخته شده آن سطح انرژی مطلوبی ندارند، به همین سبب تاکنون گزارشی مربوط به فعالیت فتوکاتالیستی بالا از BFO خالص در انجام واکنش شکافت آب ارائه نشده است. سطح زیر نمودار PL در نمونه‌های کامپوزیتی نسبت به نمونه‌های خالص کمتر است که نشان‌دهنده نرخ نوترکیبی پایین در نمونه‌های کامپوزیتی است. نرخ نوترکیبی پایین در نمونه‌های کامپوزیتی می‌تواند ناشی از اثرات هم‌افزایی^۱ میان فتوکاتالیست‌های جفت شده و همچنین میدان الکتریکی داخلی به وجود آمده در فصل مشترک اتصال p-n باشد.

به منظور مقایسه بهتر فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده در تولید هیدروژن، آزمایشات تحت نور فرابنفش انجام گرفت. واکنش H_2 و O_2 روی سطح فتوکاتالیست و تبدیل آن به H_2O واکنش برگشت سطحی^۲ (SBR) نامیده می‌شود.

در این رابطه α ضریب جذب نور مواد، k پارامتر مرتبط موثر باند هدایت و باند ظرفیت، $h\nu$ انرژی جذب شده و E_g انرژی شکاف باند است. انرژی شکاف باند تخمین‌زده شده برای BFO معادل ۲/۳۵ eV و برای $g-C_3N_4$ برابر با ۲/۸۰ eV است. همچنین، شکاف باند نمونه ZnS معادل ۳/۳۰ eV و نمونه‌های کامپوزیتی $g-C_3N_4/BFO$ و ZnS/BFO به ترتیب معادل ۲/۷۹ eV و ۲/۹۸ eV است. مطالعات طیف فتولامینسنس به‌صورت گسترده‌ای برای بررسی عملکرد انتقال بار و نرخ نوترکیبی جفت الکترون-حفره برانگیخته با نور در نیمه‌هادی‌ها کاربرد دارد [۱۳ و ۱۵]. شدت کم قله PL نشان‌دهنده نرخ کم نوترکیبی و جدایی موثر الکترون-حفره است در واقع سطح زیر نمودار PL ارتباط مستقیمی با میزان نوترکیبی دارد و هرچقدر این مساحت بیشتر باشد نشان‌دهنده نرخ نوترکیبی بیشتر الکترون-حفره است. همچنین، هر چقدر میزان نوترکیبی الکترون-حفره کم باشد، طول عمر بارهای برانگیخته شده افزایش پیدا خواهد کرد. طول عمر طولانی‌تر جفت الکترون-حفره می‌تواند نوید بخش فعالیت بالا و عملکرد مطلوب فتوکاتالیستی باشد. شکل ۵ طیف PL مربوط به نمونه‌های BFO، $g-C_3N_4$ ، ZnS، $g-C_3N_4/BFO$ و ZnS/BFO را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشهود است، طیف مربوط به $g-C_3N_4$ و ZnS نشانگر بازترکیب سریع الکترون-حفره است که ناشی از خواص ذاتی



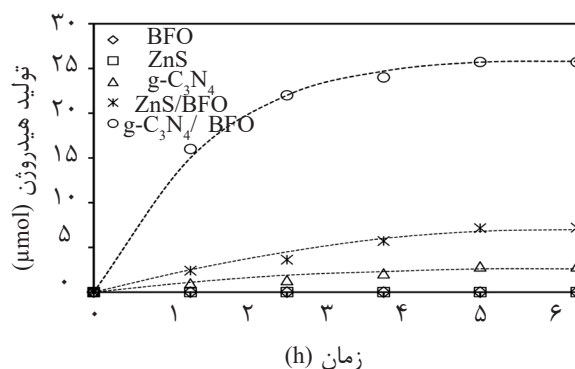
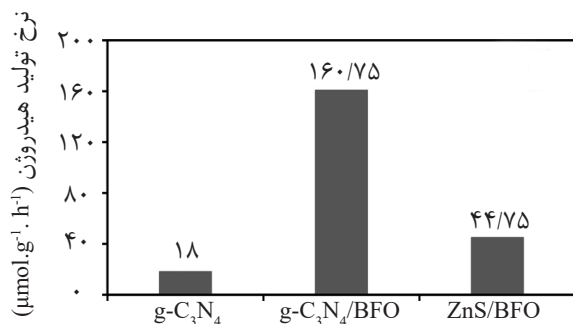
شکل ۵ طیف آنالیز PL برای فتوکاتالیست‌های سنتز شده

1. Synergiistic Effect
2. Surface Back-reaction

باند مناسبی برای انجام واکنش شکافت آب دارند اما نرخ نوترکیبی الکترون-حفره در آنها بالاست بنابراین اثرات جفت شدن این فتوکاتالیست‌ها بر BFO و ایجاد اتصال p-n فعالیت کامپوزیت‌ها را در تولید هیدروژن تحت تاثیر قرار داده است.

کامپوزیت $g-C_3N_4/BFO$ که هر دو جز تشکیل دهنده آن در نور مرئی فعال هستند، فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری تحت نور فرابنفش نسبت به کامپوزیت ZnS/BFO از خود نشان داد که این رفتار مربوط به ماهیت ZnS است که تنها تحت نور فرابنفش فعالیت می‌کند. فتوکاتالیست‌ها با شکاف باند باریک با فوتون‌های کم انرژی‌تری تحریک می‌شوند و در نتیجه می‌توانند در نور مرئی که فوتون‌های کم انرژی‌تری دارد فعال شوند. در مقابل، فتوکاتالیست‌های دارای شکاف باند پهن با فوتون‌های پرانرژی‌تر مانند فوتون‌های نور فرابنفش تحریک می‌شوند. بنابراین، $g-C_3N_4/BFO$ به علت اینکه هر دو جز آن یعنی BFO و $g-C_3N_4$ دارای شکاف باند باریک هستند نسبت به کامپوزیت ZnS/BFO که ZnS در آن دارای شکاف باند پهن می‌باشد، به فوتون‌های کم انرژی‌تری برای فعالیت نیاز دارد یا از منظری دیگر می‌توان گفت تحت فوتون‌ها با انرژی یکسان (فرابنفش) فتوکاتالیست $g-C_3N_4/BFO$ فعالیت بیشتری دارد. با این وجود، شکاف باند تنها عامل موثر در فعالیت فتوکاتالیستی نیست بلکه عوامل دیگر مانند نرخ نوترکیبی الکترون-حفره نیز در فعالیت فتوکاتالیستی بسیار موثر است و همان‌طور که از نتایج آنالیز PL (شکل ۵) قابل مشاهده است نرخ نوترکیبی الکترون-حفره در کامپوزیت $g-C_3N_4/BFO$ کمتر از نرخ نوترکیبی در کامپوزیت ZnS/BFO است.

همان‌طور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود، مقدار تولید هیدروژن پس از گذشت ۴ h برای همه نمونه‌ها تقریباً ثابت مانده است که می‌تواند ناشی از برقراری تعادل میان واکنش رفت و برگشت سطحی باشد. BFO و ZnS خالص هیچ یک عملکردی در تولید هیدروژن طی واکنش کلی شکافت آب از خود نشان ندادند. این عدم فعالیت ناشی از موقعیت نامناسب کرانه باند در آنها و همچنین انرژی پایین جفت الکترون-حفره های برانگیخته شده برای انجام واکنش کلی شکافت آب است. همچنین، $g-C_3N_4$ عملکرد ضعیفی در تولید هیدروژن تحت نور UV از خود نشان داد. عملکرد نامطلوب $g-C_3N_4$ می‌تواند ناشی از نرخ بالای باز ترکیب الکترون-حفره در این فتوکاتالیست باشد که از نتایج آنالیز PL نیز به خوبی مشهود است. بر خلاف نمونه‌های خالص، نمونه‌های کامپوزیتی عملکرد قابل ملاحظه‌ای در تولید هیدروژن از خود نشان دادند. بهترین عملکرد فتوکاتالیستی مربوط به نمونه $g-C_3N_4/BFO$ با نرخ تولید هیدروژن $160/75 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ بود. همچنین، کامپوزیت ZnS/BFO نسبت به نمونه‌های خالص عملکرد قابل توجهی معادل با نرخ تولید هیدروژن $44/75 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ از خود نشان داد. بهبود عملکرد تولید هیدروژن در نمونه‌های کامپوزیتی علاوه بر اینکه ناشی از خواص هم‌افزایی فتوکاتالیست‌های جفت شده است، به دلیل جدایش موثر الکترون-حفره متاثر از وجود میدان الکتریکی داخلی در فصل مشترک اتصال p-n نیز می‌باشد. BFO خالص علی‌رغم نرخ نوترکیبی پایین الکترون-حفره موقعیت شکاف باند مناسب برای انجام واکنش کلی شکافت آب را ندارد و در مقابل $g-C_3N_4$ و ZnS با وجود اینکه موقعیت لبه



شکل ۶ الف) مقدار تولید هیدروژن برحسب میکرو مول (μmol) نسبت به زمان. ب) و نرخ تولید هیدروژن برحسب $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ تحت نور فرابنفش

مطلوبی از خود نشان دادند و بهترین عملکرد متعلق به نمونه $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BFO}$ با نرخ تولید هیدروژن $160/75 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ تحت نور فرابنفش بود. نرخ تولید هیدروژن کامپوزیت ZnS/BFO معادل $44/75 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ بود. عملکرد مطلوب نمونه‌های کامپوزیتی به دلیل جدایی موثر جفت الکترون-حفره و خواص مکمل آنها است.

نتیجه‌گیری

BFO خالص علی‌رغم ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله نرخ پایین نوترکیبی الکترون-حفره توانایی تولید هیدروژن را در واکنش کلی شکافت آب ندارد. همچنین، ZnS در واکنش کلی شکافت آب عملاً غیر فعال است. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص تنها توانست فعالیت ضعیفی معادل $18 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ از خود نشان دهد. این در حالی است که نمونه‌های کامپوزیتی فعالیت

مراجع

- [1]. Dincer I. and Acar C., "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability," International Journal of Hydrogen Energy., Vol. 40, No. 34, pp. 11094-11111, 2015.
- [2]. Abdalla A. M., Hossain S., Nisfindy O. B., Azad A. T., Dawood M. and Azad A. K., "Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications," A review, Energy Conversion and Management., Vol. 165, pp. 602-627, 2018.
- [3]. Tee S. Y., Win K. Y., Teo W. S., Koh L. D., Liu S., Teng C. P. and Han M. Y., "Recent progress in energy-driven water splitting," Advanced Science., Vol. 4, Issue 5, 2017.
- [4]. Hisatomi T., Kubota J. and Domen K., "Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting," Chemical Society Reviews., Vol. 43, No. 22, pp. 7520-7535, 2014.
- [5]. Kong D., Zheng Y., Kobielski M., Wang Y., Bai Z., Macyk W. and Tang J., "Recent advances in visible light-driven water oxidation and reduction in suspension systems," Materials Today., Vol. 21, No. 8, pp. 897-924, 2018.
- [6]. Shi J. and Guo L., "ABO₃-based photocatalysts for water splitting," Progress in Natural Science: Materials International., Vol. 22, No. 6, pp. 592-615, 2012.
- [7]. Moniruddin M., Ilyassov B., Zhao X., Smith E., Serikov T., Ibrayev N. and Nuraje N., "Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications," Materials Today Energy., Vol. 7, pp. 246-259, 2018.

- [8]. Manzoor A., Afzal A. M., Umair M., Ali A., Rizwan M. and Yaqoob M. Z., "Synthesis and characterization of Bismuth ferrite (BiFeO_3) nanoparticles by solution evaporation method," Journal of Magnetism and Magnetic Materials., Vol. 393, pp. 269-272, 2015.
- [9]. Gao F., Yuan Y., Wang K. F., Chen X. Y., Chen F., Liu J. M. and Ren Z. F., "Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO_3 nanowires," Appl Phys Lett., Vol. 89, Issue10, 2006.
- [10]. Luo J. and Maggard P. A., "Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of SrTiO_3 -coated Fe_2O_3 and BiFeO_3 ," Adv Mater., Vol. 18, pp. 514-517, 2006.
- [11]. Joshi U. A., "Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO_3 nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications," Appl. Phys. Lett., Vol. 9, Issue 24, 2008.
- [12]. Li S., Zhang J., Kibria M. G., Mi Z., Chaker M., Ma D., Nechache R. and Rosei F., "Remarkably enhanced photocatalytic activity of laser ablated Au nanoparticle decorated BiFeO_3 nanowires under visible-light," Chem. Commun., Vol. 49, No. 52, pp. 5856-5858, 2013.
- [13]. Lu L., Lv M., Liu G. and Xu X., "Photocatalytic hydrogen production over solid solutions between BiFeO_3 and SrTiO_3 ," App. Surf. Sci., Vol. 391, pp. 535-541, 2017.
- [14]. Xie J., Guo C., Yang P., Wang X., Liu D. and Li C. M., "Bi-functional ferroelectric BiFeO_3 passivated BiVO_4 photoanode for efficient and stable solar water oxidation," Nano Energy., Vol. 31, pp. 28-36, 2017.
- [15]. Vishwakarma A. K., Tripathi P., Srivastava A., Sinha A. S. K. and Srivastava O., "Band gap engineering of Gd and Co doped BiFeO_3 and their application in hydrogen production through photoelectrochemical route," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 42, pp. 22677-22686, 2017.
- [16]. Ye S., Wang R., Wu M. Z. and Yuan Y. P., "A review on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for photocatalytic water splitting and CO_2 reduction," Appl. Surf. Sci., Vol. 358, pp. 15-27, 2015.
- [17]. Xiao M., Luo B., Wang S. and Wang L., "Solar energy conversion on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst: Light harvesting, charge separation, and surface kinetics," J. Energy Chem., Vol. 27, pp. 1111-1123, 2018.
- [18]. Zhu J. and Zäch M., "Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production," Current Opinion in Colloid & Interface Science., Vol. 4, No.14, pp. 260-269, 2009.
- [19]. Lee G. J. and Wu J. J., "Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications-a review," Powder Technology., Vol. 318, pp. 8-22, 2017.
- [20]. Qutub N., Pirzada B. M., Umar K., Mehraj O., Muneer M. and Sabir S., "Synthesis, characterization and visible-light driven photocatalysis by differently structured CdS/ZnS sandwich and core-shell nanocomposites," Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures., Vol. 74, pp. 74-86, 2015.
- [21]. Farhadi S. and Rashidi N., "Preparation and characterization of pure single-phase BiFeO_3 nanoparticles through thermal decomposition of the heteronuclear $\text{Bi}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ complex," Polyhedron., Vol. 29, No.15, pp. 2959-2965, 2010.
- [22]. Wu X., Wu W., Cui X. and Liao S., "Preparation of nanocrystalline BiFeO_3 via a simple and novel method and its kinetics of crystallization," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 107, No. 2, pp. 625-632, 2012.

- [23]. Chidhambaram N. and Ravichandran K., "Single step transformation of urea into metal-free g-C₃N₄ nano-flakes for visible light photocatalytic applications," *Materials Letters.*, Vol. 207, pp. 44-48, 2017.
- [24]. Guo F., Shi W., Lin X. and Che G., "Hydrothermal synthesis of graphitic carbon nitride–BiVO₄ composites with enhanced visible light photocatalytic activities and the mechanism study," *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, Vol. 75, No. 11, pp. 1217-1222, 2014.
- [25]. Niu P., Zhang L., Liu G. and Cheng H. M., "Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities," *Advanced Functional Materials.*, Vol. 22, No. 22, pp. 4763-4770, 2012.
- [26]. Parvaneh I., Samira S. and Mohsen N., "Characterization of ZnS nanoparticles synthesized by co-precipitation method," *Chinese Physics B.*, Vol. 24, No. 4, 046104, 2015.