

فناوری شکافتگی آب فوتوکاتالیتیکی توسط نانوساختار TiO_2 برای تولید هیدروژن

سه‌یران قادری*

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور مرکز سقز، کردستان

چکیده

هیدروژن می‌تواند به عنوان یک انرژی پاک و ایده‌آل جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی باشد. فناوری شکافتگی آب فوتوکاتالیتیکی پتانسیل بالایی برای تولید هیدروژن دارد. در حال حاضر بازدهی تولید هیدروژن خورشیدی بسیار پایین است. دلایل اصلی کم بودن بازدهی، ترکیب شدن مجدد و سریع جفت الکترون/حفره‌های تولیدشده در اثر فوتون و انجام واکنش برگشت و فعالیت ضعیف نیمه‌رساناها در اثر نور مرئی است. در پاسخ به این محدودیت‌ها، بررسی‌های زیادی انجام گرفته است. در بعضی از مطالعات اثر افزودن عامل‌های الکترون‌دهنده و نمک‌های کربنات بررسی شده است. در مطالعات دیگری افزایش فعالیت فوتوکاتالیتیکی در اثر اصلاح نیمه‌رسانای TiO_2 با روش‌هایی مانند بارگذاری فلز، دوپه کردن یون فلزی، حساس‌سازی با رنگ، نیمه‌رساناهای ترکیبی و القاء یون فلزی بررسی شده است. در این گزارش انواع روش‌های اصلاح نیمه‌رسانای TiO_2 ارائه شده است تا مناسب‌ترین روش انتخاب شده و مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: تولید انرژی، شکافتگی آب فوتوکاتالیتیکی، نیمه‌رسانای TiO_2 ، هیدروژن خورشیدی.

seyranghaderi@gmail.com : ایمیل نویسنده مسئول

۱- مقدمه

می‌گیرند. اما در حال حاضر تولید هیدروژن در جهان منحصر بر پایه‌ی سوخت‌های فسیلی است. حدود ۵۰٪ هیدروژن تولیدشده از گاز طبیعی و روش رفورمینگ بخار گاز طبیعی^۱ (SMR) بدست می‌آید و مابقی هیدروژن از نفت (۳۰٪) و زغال‌سنگ (۱۸٪) تهیه می‌شود و فقط ۴ درصد هیدروژن تولیدی از منابع تجدیدشدنی می‌باشد که آن هم از الکتrolیز آب است [۱].

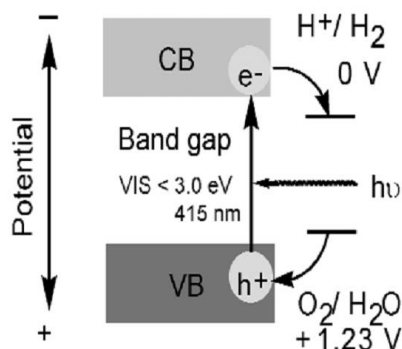
برای الکتrolیز آب انرژی زیادی لازم است، مثلاً برای بدست آوردن یک متر مکعب گاز هیدروژن در حدود ۶ کیلووات ساعت انرژی لازم است. به این ترتیب، این روش نیاز به انرژی الکتریکی فراوان دارد.

امروزه قسمت عمده الکتریسته مورد نیاز در دنیا توسط نیروگاه‌های فسیلی تأمین می‌گردد که این امر افزایش آلودگی محیط زیست را به همراه دارد، اما استفاده از انرژی خورشیدی به جهت نامحدود بودن، قابلیت اطمینان و دسترسی آسان، تکنولوژی نسبتاً ساده و سازگار با محیط‌زیست، به عنوان منبع مهم انرژی مطرح است و جایگاه ویژه‌ای را در میان سایر انرژی‌ها به خود اختصاص داده است. اگرچه هزینه‌های استفاده از انرژی خورشیدی بسیار بالا است ولی در سیاست‌گذاری‌ها فقط هزینه سیستم‌های خورشیدی در نظر گرفته نمی‌شود بلکه مزایای حاصل از به کارگیری آن‌ها، مانند کاهش آلودگی محیط‌زیست و تجدیدپذیر بودن نیز مدنظر قرار می‌گیرد.

امروزه یکی از چالش‌های بزرگ بشر، مسأله انرژی است. انرژی در حیات اقتصادی جوامع نقش زیربنایی دارد، به این معنا که هرگاه انرژی به مقدار کافی و به موقع در دسترس باشد توسعه اقتصادی نیز میسر خواهد بود. امروزه بخش اعظم انرژی از سوخت‌های فسیلی بدست می‌آید اما با توجه به مفهوم توسعه پایدار به عنوان فرآیندی که نیازهای مختلف نسل حاضر را برآورده می‌سازد، بدون آن‌که در تأمین نیازهای نسل آینده خللی وارد آید، استفاده از منابع محدود و پایان‌پذیر از حساسیت خاصی برخوردار است. سوخت‌های فسیلی علاوه بر این‌که منابعی پایان‌پذیر و تجدیدنشده هستند، سوختن آن‌ها باعث تولید و افزایش معنی‌داری در گازهای گلخانه‌ای و سایر محصولات مضر و خطرناک می‌شود. از آنجایی‌که تصور یک زندگی عادی انسان امروزی بدون استفاده از منابع انرژی ممکن نیست، تلاش برای دسترسی به سوختی تمیز و تجدیدشدنی، امری اجتناب‌ناپذیر است.

هیدروژن می‌تواند به عنوان یک انرژی پاک و ایده‌آل جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی باشد. استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت مزایای زیادی دارد، از جمله این‌که، سمی نیست و از سوختن آن فقط آب و انرژی تولید می‌شود. اما مسأله مهم‌تر این است که هیدروژن می‌تواند از منابع تمیز و تجدیدشدنی تولید شود، پس چرخه تولید آن می‌تواند تمیز و تجدیدشدنی باشد. آب و باد دو منبع مهم از انرژی‌های تجدیدشدنی هستند که به عنوان منابعی برای تولید هیدروژن نیز مورد استفاده قرار

نیستند. داشتن فعالیت کاتالیتیکی قوی، پایداری شیمیایی بالا و عمر بالای الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده نیز از جمله ویژگی‌های دیگری هستند که نیمه‌رساناها را برای تولید هیدروژن مناسب می‌کند که در میان انواع فوتوکاتالیست‌ها TiO_2 دارای این ویژگی‌ها است [۴].



شکل ۱. تولید هیدروژن با استفاده از یک فوتوکاتالیست نیمه‌رسانا

با این وجود، بازدهی تبدیل انرژی خورشیدی به هیدروژن با استفاده از شکافتگی آب فوتوکاتالیتیکی به وسیله TiO_2 خیلی کم است که علت آن هم به دلایل زیر می‌باشد:

الف- ترکیب شدن مجدد الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده به وسیله فوتون‌ها: الکترون‌های تراز هدایت می‌توانند خیلی سریع با حفره‌های تراز ظرفیت ترکیب شوند و به صورت گرما یا فوتون انرژی آزاد کنند.

ب- واکنش برگشت سریع: تجزیه آب به هیدروژن و اکسیژن یک فرآیند افزایش‌دهنده انرژی است بنابراین فرآیند برگشت (ترکیب- شدن مجدد هیدروژن و اکسیژن و تولید آب) به آسانی انجام می‌گیرد.

ج- ناتوانی در استفاده از نور مرئی: از آنجایی که نور UV فقط حدود ۴ درصد از انرژی تابش خورشیدی را شامل می‌شود درحالی که نور مرئی ۵۰ درصد از انرژی تابش خورشیدی را شامل می‌شود. ناتوانی در استفاده از نور مرئی، بازدهی تولید هیدروژن فوتوکاتالیتی را محدود می‌کند.

برای حل مشکلات ذکر شده و افزایش فعالیت فوتوکاتالیتیکی و افزایش پاسخ به نور مرئی راه‌حل‌های مختلفی وجود دارد که در ادامه به بررسی آن‌ها پرداخته می‌شود.

۳- افزایش‌دهنده‌های شیمیایی برای افزایش تولید هیدروژن

۳-۱- افزودن الکترون دهنده‌ها

به علت ترکیب شدن مجدد و سریع الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده با فوتون، استفاده از فوتوکاتالیست TiO_2 برای تجزیه آب و تولید هیدروژن در آب مقطر مشکل است. اضافه کردن تعدادی از الکترون‌دهنده‌ها (عامل‌های فداکارانه^۱ یا تمیزکننده‌های حفره^۲)

تولید هیدروژن با استفاده از نور خورشید به عنوان یکی از پاک‌ترین فناوری‌های تولید انرژی مطرح است. هیدروژن خورشیدی به دلیل این که فناوری آن نسبتاً ساده بوده و تنها ماده‌ای اولیه مورد استفاده در آن آب است و همچنین نواحی وسیعی در دنیا به انرژی خورشیدی دسترسی دارند به عنوان یک حامل انرژی پاک و ایمن، گزینه بسیار مناسبی برای آینده محسوب می‌گردد.

شکافتگی آب فوتوکاتالیتیکی^۱ یکی از روش‌های تولید هیدروژن خورشیدی است. یک فوتوکاتالیست نیمه‌رسانای ایده‌آل باید از نظر بیولوژیکی و شیمیایی خنثی باشد، پایداری فوتوکاتالیستی داشته باشد، به سادگی تولید و مورد استفاده قرار گیرد، به طور مؤثری به وسیله نور خورشید فعال شود، به طور مؤثر واکنش‌ها را کاتالیز کند، ارزان باشد و هیچ خطری برای محیط زیست نداشته باشد. فوتوکاتالیست‌های مختلف برای تولید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است. در میان انواع فوتوکاتالیست‌ها، نانوساختار TiO_2 به یک فوتوکاتالیست ایده‌آل نزدیک است [۲-۳].

۲- تولید هیدروژن فوتوکاتالیتیکی با استفاده از نیمه رساناها

ساختار الکترونی یک نیمه‌رسانا نقش کلیدی در فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا بازی می‌کند. نیمه رساناها شامل دو تراز هدایت^۲ (CB) و تراز ظرفیت^۳ (VB) هستند. اختلاف انرژی بین این دو تراز باندگپ گفته می‌شود. بدون تحریک، در لایه ظرفیت هم الکترون‌ها و هم حفره‌ها وجود دارند. اما وقتی که نیمه‌رساناها با فوتون‌هایی با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی باندگپ تحریک می‌شوند، الکترون‌ها از فوتون‌ها انرژی دریافت کرده و از لایه ظرفیت به لایه هدایت منتقل می‌شوند. الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده با فوتون می‌توانند در توده یا سطح نیمه‌رسانا در مدت زمان خیلی کوتاهی دوباره با همدیگر ترکیب شوند و انرژی خود را به صورت گرما یا فوتون آزاد کنند. اما الکترون‌ها و حفره‌هایی که بدون ترکیب شدن به سطح الکترومی‌روند، به ترتیب مواد جذب شده روی سطح نیمه‌رسانا را احیا و اکسید می‌کنند. واکنش‌های اکسایش و احیا، مکانیسم‌های اصلی تولید هیدروژن فوتوکاتالیتیکی هستند.

نکته مهم درمورد تولید هیدروژن با استفاده از نیمه‌رساناها، پهنای باندگپ و سطوح تراز هدایت و ظرفیت هستند. سطح CB باید خیلی منفی‌تر از پتانسیل ردوکس H^+/H_2 باشد درحالی که سطح VB باید خیلی مثبت‌تر از پتانسیل ردوکس $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (۱/۲۳ ولت) باشد. بنابراین باندگپ باید بزرگتر از ۱/۲۳ الکترون ولت باشد.

اصول تولید هیدروژن با استفاده از یک فوتوکاتالیست نیمه‌رسانا در شکل ۱ نشان داده شده است. براساس شکل ۱ و به صورت تئوری همه‌ی نیمه‌رساناها که دارای باندگپی بزرگتر از ۱/۲۳ ولت باشند، می‌توانند به عنوان یک فوتوکاتالیست برای تولید هیدروژن استفاده شوند. اما اکثر نیمه‌رساناها مانند CdS و SiC دچار خوردگی در برابر نور می‌شوند و برای تولید هیدروژن مناسب

1- Photocatalytic water splitting

2- Conduction Band

3- Valence Band

4- Sacrificial reagents

5- Hole scavengers

۴- روش‌های اصلاح فوتوکاتالیست برای افزایش تولید هیدروژن

۴-۱- بارگذاری فلزات نجیب

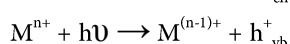
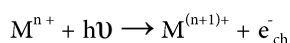
فلزات نجیب، شامل Pt، Au، Pd، Rh، Ni و Cu برای افزایش اثر فوتوکاتالیستی نانوساختار TiO_2 خیلی مؤثر هستند. زیرا سطح فرمی این فلزات کمتر از TiO_2 است، الکترون‌های تحریر شده با فوتون می‌توانند از CB به ذرات فلز تثبیت شده روی سطح TiO_2 منتقل شوند، درحالی‌که حفره‌های VB تولید شده با فوتون روی سطح TiO_2 باقی می‌مانند. این عملیات ویژه احتمال ترکیب شدن مجدد الکترون/حفره را تا حد زیادی کاهش می‌دهد، در نتیجه باعث جدایی مؤثر و واکنش‌های فوتوکاتالیتیکی قوی‌تر می‌شود. تجمع الکترون‌ها روی ذرات فلزات نجیب باعث جابجایی سطح فرمی آن‌ها به تراز هدایت TiO_2 می‌شود، که نتیجه آن سطوح انرژی خیلی منفی‌تر است؛ این مسأله برای تولید هیدروژن بسیار مفید است. به علاوه ذرات کوچک‌تر تثبیت شده روی سطح فوتوکاتالیست باعث جابجایی خیلی منفی‌تر سطوح فرمی می‌شوند. الکترون‌های جمع شده روی ذرات فلز می‌توانند به پروتون‌های جذب شده روی سطح منتقل شوند و آن‌ها را به هیدروژن کاهش دهند. بنابراین فلزات نجیب با یک عملکرد مناسب باعث افزایش انتقال الکترون و افزایش فعالیت فوتوکاتالیتیکی می‌شوند.

در مورد بارگذاری فلزات نجیب باید توجه شود که روش‌های مختلفی برای تثبیت وجود دارد و متناسب با روش تثبیت فلز، کارایی فلز تغییر می‌کند. تثبیت خیلی زیاد ذرات فلزی ممکن است که جذب فوتون به وسیله TiO_2 را کاهش دهد یا باعث ترکیب شدن مجدد الکترون/حفره شود، بنابراین باید مقدار بهینه‌ای از فلزات نجیب تثبیت شود. با توجه به قیمت بالای فلزات نجیب، تحقیقات زیادی لازم است تا فلزات ارزان‌تر و با افزایش قابلیت قبول در فعالیت فوتوکاتالیتیکی تشخیص داده شوند [۹-۱۰].

۴-۲- دوپه کردن یون

۴-۲-۱- دوپه کردن کاتیون‌های فلزی

دوپه کردن یون فلزات گذار و یون فلزات خاکی نادر برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیتیکی TiO_2 مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۱-۱۲]. بررسی‌های انجام شده نشان داده‌اند که دوپه کردن یون‌های فلزی می‌تواند پاسخ TiO_2 را به نور مرئی افزایش دهد. به علت این‌که یون‌های فلزی در شبکه TiO_2 قرار می‌گیرند، سطوح انرژی ناخالصی در باندگپ TiO_2 تشکیل می‌شود، همان‌طور که در زیر نشان داده شده است:

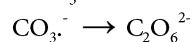
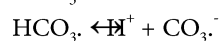
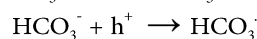
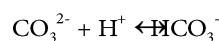


M^{n+} و M به ترتیب فلز و یون فلزی را نشان می‌دهند که برای دوپه کردن استفاده می‌شود. به علاوه انتقال (حفره) الکترون بین یون‌های فلزی و TiO_2 می‌تواند ترکیب شدن مجدد الکترون/حفره

برای واکنش غیربرگشت پذیر با حفره‌های VB تولید شده با فوتون می‌تواند جدایی الکترون/حفره را افزایش دهد و باعث افزایش بازدهی شود. از آنجایی‌که الکترون‌دهنده‌ها در یک واکنش فوتوکاتالیتیکی مصرف می‌شوند، اضافه کردن مداوم الکترون‌دهنده‌ها برای ادامه فرآیند تولید هیدروژن مورد نیاز است. ترکیبات آلی به‌طور وسیعی به عنوان الکترون‌دهنده در تولید هیدروژن فوتوکاتالیتیکی استفاده می‌شوند. این ترکیبات می‌توانند به وسیله حفره‌های VB اکسید شوند. الکترون‌های CB باقی‌مانده می‌توانند پروتون‌ها را به مولکول‌های هیدروژن کاهش دهند. اگر آلاینده‌ها به عنوان الکترون‌دهنده استفاده شوند تجزیه‌ی فوتوکاتالیتیکی آلاینده‌ها و تولید فوتوکاتالیتیکی سوخت هیدروژن می‌تواند به صورت همزمان اتفاق بیفتد [۵-۶].

۳-۲- افزودن نمک‌های کربنات برای متوقف کردن واکنش برگشت

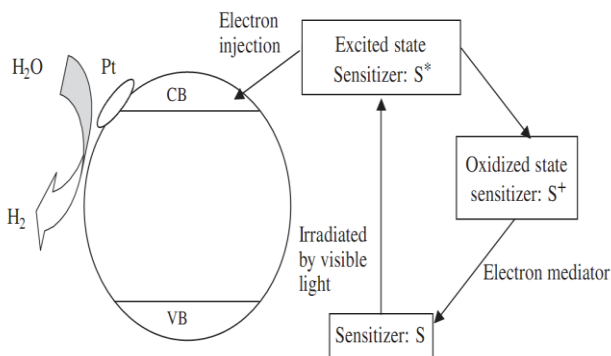
اضافه کردن نمک‌های کربنات می‌تواند به طور معنی‌داری باعث افزایش تولید هیدروژن و اکسیژن شود. با افزودن نمک کربنات، سطح فوتوکاتالیست به وسیله‌ی انواع زیادی از گونه‌های کربنات، مانند HCO_3^- ، CO_3^{2-} ، $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ پوشیده می‌شود. این گونه‌های کربنات از طریق واکنش‌های زیر تشکیل می‌شوند.



بنابراین حفره‌های تولید شده با فوتون به وسیله‌ی واکنش با انواع گونه‌های کربنات مصرف می‌شوند و رادیکال‌های کربنات را تشکیل می‌دهند که برای جدایی الکترون و حفره‌های تولید شده با فوتون مفید هستند.

از طرف دیگر پیروکسی کربنات‌ها به آسانی به O_2 و CO_2 تجزیه می‌شوند. چرخه‌ی O_2 و CO_2 می‌تواند واجذب O_2 را از سطح فوتوکاتالیست افزایش دهد و تشکیل H_2O را از طریق واکنش برگشت به حداقل برساند. همچنین CO_2 واجذب شده، حل شده و به HCO_3^- تبدیل می‌شود و وارد چرخه‌ی تولید هیدروژن می‌شود. اگرچه استفاده از نمک‌های کربنات خیلی رضایت‌بخش است ولی مکانیسم عملکرد آن‌ها هنوز به درستی مشخص نشده است [۷-۸]. علاوه بر کربنات‌ها، افزودن یدید نیز برای تولید هیدروژن مزایای زیادی دارد. آنیون یدید می‌تواند روی سطح فوتوکاتالیست جذب شود و یک لایه ید را تشکیل بدهد. لایه ید می‌تواند واکنش برگشت H_2 و O_2 را برای تولید آب متوقف کند. در نتیجه تولید هیدروژن و اکسیژن به‌طور معنی‌داری افزایش می‌یابد. اما اضافه کردن مقادیر خیلی زیاد نمک کربنات و آنیون یدید، بالاتر از سطح بهینه می‌تواند اثرات مفید استفاده از آن‌ها را کاهش دهد، زیرا گونه‌های جذب شده روی سطح کاتالیست مقدار جذب نور را کاهش می‌دهند.

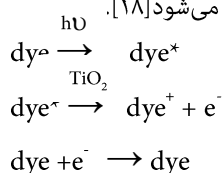
حساس سازی با رنگ به طور وسیعی برای استفاده از نور مرئی در تبدیل انرژی استفاده می شود. بعضی از رنگ ها دارای خصوصیت ردوکس و حساسیت به نور مرئی هستند و می توانند در سلول های خورشیدی استفاده شوند [۱۶-۱۷]. هنگامی که رنگ ها تحت تابش نور خورشید قرار می گیرند، رنگ های تحریک شده می توانند الکترون ها را به CB نیمه رسانا وارد کنند و همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، واکنش کاتالیتیکی را شروع کنند.



شکل ۲. تولید هیدروژن فوتوکاتالیتیکی حساس شده با رنگ در نور مرئی

حتی بعضی از رنگ ها بدون نیمه رسانا هم می توانند نور مرئی را جذب کرده و الکترون تولید کنند که این الکترون ها، عامل های احیا کننده به اندازه کافی قوی هستند و باعث تولید هیدروژن می شوند. با این وجود، بدون نیمه رسانا که به عنوان جدا کننده های مؤثر بار عمل می کنند، سرعت تولید هیدروژن فقط به وسیله رنگ ها خیلی کم است.

سرعت بالای تولید هیدروژن می تواند با جذب مؤثر نور مرئی و انتقال مؤثر الکترون ها از رنگ های تحریک شده به تراز هدایت TiO_2 انجام بگیرد. الکترون های تراز هدایت می توانند به ذرات فلز نجیب که روی سطح فوتوکاتالیست بارگذاری شده اند منتقل شده و فرایند احیای آب را شروع کنند. به منظور تولید دوباره رنگ ها، سیستم های ردوکس یا عامل های فداکارانه به محلول اضافه شوند تا چرخه واکنش را نگه دارند. تزریق الکترون و تولید دوباره الکترون ها به صورت زیر نشان داده می شود [۱۸].



برای بدست آوردن بازدهی بالاتر در تبدیل نور جذب شده به انرژی الکتریکی مستقیم (سلول های خورشیدی) و یا تولید هیدروژن، تزریق سریع الکترون و واکنش برگشت کند مورد نیاز است. ترکیب شدن مجدد الکترون/حفره ها در رنگ ها در حدود چند نانوثانیه تا چند میکروثانیه و بعضی مواقع چند میلی ثانیه طول می کشد، در حالی که تزریق الکترون در حدود چند فمتوثانیه به طول می انجامد. بنابراین تزریق سریع الکترون و واکنش برگشت کند،

را تغییر دهد. سطح انرژی $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ باید کم منفی تر از تراز هدایت TiO_2 باشد در حالی که سطح انرژی $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ باید کم مثبت تر از تراز ظرفیت TiO_2 باشد.

برای واکنش های فوتوکاتالیتیکی، تنها اگر الکترون و حفره های اسیر شده به سطح منتقل شوند، واکنش های فوتوکاتالیتیکی می توانند انجام گیرند. بنابراین یون های فلزی باید نزدیک سطح ذرات TiO_2 دپه شوند تا انتقال بار بهتر انجام گیرد. در مورد عمق دپه کردن، یون های فلزی تمایل دارند که به عنوان مراکز ترکیب شدن مجدد رفتار کنند، از آنجایی که انتقال دادن الکترون/حفره به سطح خیلی مشکل است. دپه کردن یون های فلزی نزدیک سطح برای انتقال دادن حامل های بار خیلی مفیدتر است در حالی که دپه کردن عمیق نتیجه ضعیف تری دارد. همچنین مقدار دپه کردن و روش های آماده کردن می تواند روی تولید هیدروژن فوتوکاتالیتیکی اثر بگذارد. در غلظت های بالای یون فلزی دپه شده، فعالیت فوتوکاتالیتیکی به علت افزایش ترکیب شدن مجدد الکترون/حفره کاهش می یابد، بنابراین باید یک غلظت بهینه از یون فلزی دپه شود. در یک شرایط بهینه از دپه کردن یون فلزی، تولید هیدروژن می تواند تا ۷۵ درصد نسبت به فوتوکاتالیست دپه نشده افزایش یابد. اثر فوتوکاتالیتیکی TiO_2 به روش های دپه کردن، به مقدار و عمق دپه کردن خیلی حساس است. بنابراین یک بررسی سیستماتیک و قابل مقایسه به منظور افزایش تولید هیدروژن فوتوکاتالیتیکی به وسیله دپه کردن یون های فلزی مورد نیاز است.

۲-۴-۲- دپه کردن آنیون

دپه کردن آنیون برای بهبود تولید هیدروژن در نور مرئی روش جدیدی است که تاکنون تحقیقات اندکی در این زمینه در متون گزارش شده است. دپه کردن آنیون ها (N, F, C, S, و غیره) در TiO_2 کریستالی می تواند پاسخ فوتونی آن را به سمت نور مرئی جابجا کند [۱۵-۱۳]. برخلاف یون های فلزی (کاتیون ها)، آنیون ها کمتر تمایل دارند که مراکز ترکیب شدن مجدد را تشکیل دهند و بنابراین در افزایش فعالیت فوتوکاتالیتیکی بیشتر مؤثر هستند. با دپه کردن آنیون ها روی TiO_2 ، اوربیتال های p از آنیون ها با اوربیتال های 2p از اکسیژن ترکیب شده که می تواند تراز ظرفیت TiO_2 را به سمت مقادیر منفی تر جابجا کرده و باندگپ را باریک تر کند. باریک تر شدن باندگپ به فوتوکاتالیست توانایی تولید هیدروژن در نور مرئی را می دهد. در هنگام دپه کردن آنیون ها، باید شعاع آنیونی در نظر گرفته شود، شعاع آنیونی نباید به اندازه ای بزرگ باشد که آنیون نتواند درون شبکه TiO_2 قرار گیرد. روش های مختلفی برای دپه کردن آنیون ها وجود دارد که روی بازدهی فوتوکاتالیست تأثیر دارد.

برای این که یک واکنش فوتوکاتالیتیکی مؤثر باشد، کوپل کردن تکنولوژی های دیگر مانند بارگذاری فلزات نجیب یا افزودن الکترون دهنده ها ضروری است.

۳-۴-۳- حساس سازی^۱

۳-۴-۱- حساس سازی با رنگ^۲

کوپل کردن نیمه‌رساناهای مختلف با روش‌های مختلف می‌تواند باعث افزایش سرعت تولید هیدروژن شود.

۴-۴- القاء یون فلزی

اخیراً گزارش شده است که القاء یون فلزی می‌تواند روش مؤثری برای اصلاح ساختار الکترونی نیمه‌رسانا برای پاسخ به نور مرئی باشد [۱۹-۲۰]. هنگامی که TiO_2 با یون‌های فلزات گذار با انرژی بالا (شتاب داده شده با ولتاژ بالا) بمباران می‌شود، این یون‌های پرانرژی به درون شبکه TiO_2 وارد شده و با آن واکنش می‌دهند. این فرآیندها ساختار الکترونی TiO_2 را اصلاح می‌کند و پاسخ به فوتون را به ناحیه مرئی جابجا می‌کند. زیرا ترکیب شدن اوربیتال d مربوط به Ti با اوربیتال d فلز از یون‌های فلزی القاء شده منجر به باریک‌تر شدن باندگپ می‌شود. در این روش مقدار یون‌های فلزی و عمق بهینه هم باید به‌دست بیاید. القاء یون‌های فلزی برای اصلاح ساختار الکترونی TiO_2 یک روش کاملاً متفاوت با دپه‌کردن شیمیایی یون‌ها برای ایجاد سطوح ناخالصی در باندگپ TiO_2 می‌باشد. TiO_2 القاء شده با یون فلزی، یک فوتوکاتالیست بسیار مؤثر برای استفاده از انرژی خورشیدی است. روش القاء یون فلزی در مقایسه با روش‌های دیگر مانند نیمه‌رسانای مرکب و حساس شده با رنگ خیلی مؤثرتر است چون در این روش‌ها نیاز به استفاده از عامل‌های فداکارانه برای ادامه چرخه واکنش است، درحالی‌که در روش القاء یون فلزی نیازی به این عامل‌ها نیست. هرچند که تاکنون تولید هیدروژن با استفاده از القاء یون فلزی گزارش نشده است اما این روش پتانسیل بالایی برای تولید هیدروژن فوتوکاتالیتیکی خورشیدی مؤثر دارد.

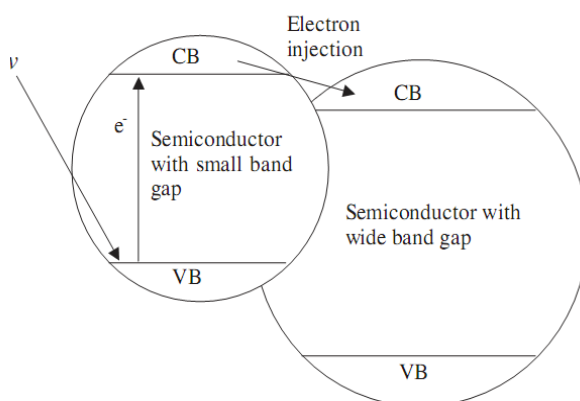
۵- ساخت و کنترل ریخت‌شناسی^۲ نیمه‌رسانا

به منظور استفاده از TiO_2 برای تولید فوتوکاتالیتیکی هیدروژن، لازم است که این نیمه‌رسانا به‌صورت یک فیلم درآید. ریخت‌شناسی فیلم عامل مهمی در ایجاد کارایی است. مطالعات زیادی در مورد ارتباط بین خصوصیات فیلم مانند: ضخامت، ریخت‌شناسی و ویژگی‌های اندازه و عملکرد فوتوکاتالیتیکی انجام گرفته است. خصوصیات فیلم به‌وسیله روش‌های سنتز تعیین می‌شود. فرآیندهای سنتزی زیادی برای ساخت فیلم‌های TiO_2 وجود دارد. تعداد زیادی از روش‌های موجود چند مرحله‌ای هستند و برای تولید فیلم‌هایی با کارایی بالا و ریخت‌شناسی مطلوب نیاز به زمان‌های سنتز طولانی دارند. زمان انجام این فرآیندها ممکن است از چند ساعت تا چند روز به طول بیانجامد و یا بعضی از روش‌ها نیاز به تجهیزات گران‌قیمت دارند که استفاده از این روش‌ها را در صنعت نامناسب می‌کند. بنابراین برای بهبود تولید هیدروژن فوتوکاتالیتیکی، یک روش سنتز ارزان‌قیمت و تک‌مرحله‌ای که امکان سنتز فیلم‌هایی با خصوصیات کنترل‌شده مطلوب را فراهم سازد، مورد نیاز است. همچنین فعالیت فوتوکاتالیتیکی نیمه‌رسانا می‌تواند به وسیله

نیمه‌رساناهای حساس شده با رنگ را برای تبدیل انرژی بسیار مناسب کرده است. بارگذاری رنگ روی سطح فوتوکاتالیست باید به مقدار بهینه انجام گیرد زیرا اگر بارگذاری رنگ بیش از مقدار بهینه انجام شود باعث افزایش بیشتر تولید هیدروژن نمی‌شود. رنگ‌های مختلف براساس ساختار و خصوصیاتشان (اختلاف در تزیق الکترون) سرعت تولید هیدروژن را افزایش می‌دهند. تاکنون مقایسه‌ای در مورد خصوصیات تزیق الکترون در رنگ‌های مختلف صورت نگرفته است و بررسی‌های بیشتری در مورد مقایسه دینامیک تحریک بار، ترکیب شدن مجدد و تزیق الکترون برای رنگ‌های مختلف مورد نیاز است.

۴-۳-۲- نیمه‌رساناهای مرکب

ترکیب کردن نیمه‌رساناها روش دیگری برای استفاده از نور مرئی در تولید هیدروژن است. هنگامی که یک نیمه‌رسانا با یک باندگپ بزرگ با یک نیمه‌رسانا با یک باندگپ کوچک با CB منفی‌تر کوپل می‌شود، الکترون‌های CB می‌توانند از نیمه‌رسانا با باندگپ کوچک به نیمه‌رسانا با باندگپ بزرگ تزیق شوند. بنابراین یک جدایی الکترون/حفره وسیع بدست می‌آید که نمایی از آن در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. انتقال الکترون در نیمه‌رسانای مرکب

این فرآیند مشابه حساس شدن با رنگ است. اختلاف این است که در اینجا الکترون‌ها از یک نیمه‌رسانا به نیمه‌رسانای دیگر منتقل می‌شوند ولی در حساس شدن با رنگ، الکترون‌ها از رنگ تحریک شده به نیمه‌رسانا منتقل می‌شوند.

کوپل کردن موفقیت‌آمیز دو نیمه‌رسانا برای تولید هیدروژن فوتوکاتالیتیکی در تابش نور مرئی هنگامی بدست می‌آید که شرایط زیر برقرار باشد:

- (الف) نیمه‌رساناها نباید با نور دچار خوردگی شوند.
- (ب) نیمه‌رسانایی که باندگپ کوچک دارد باید بتواند به‌وسیله نور تحریک شود.
- (پ) تراز هدایت نیمه‌رسانا با باندگپ کوچک باید خیلی منفی‌تر از نیمه‌رسانا با باندگپ بزرگ باشد.
- (ت) تراز هدایت نیمه‌رسانا با باندگپ بزرگ باید خیلی منفی‌تر از پتانسیل $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ باشد.
- (ث) انتقال الکترون باید خیلی سریع باشد تا مؤثر واقع شود.



94, 67.

- [9] Sakthivel S., Shankar M.V., Palanichamy M., Arabindoo B., Bahnemann D.W., Murugesan V., Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst, *Water Res.* 2004, 38, 3001.
- [10] Bamwenda G.R., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M., Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO₂ and Pt/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1995, 89, 177.
- [11] Dvoranova D., Brezova V., Mazur M., Malati M., Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 2002, 37, 91.
- [12] Choi W.Y., Termin A., Hoffmann M.R., The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.* 1994, 84, 13669.
- [13] Ohno T., Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M., Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal. A: Gen.* 2004, 265, 115.
- [14] Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., Asai K., Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81(3), 454.
- [15] Khan S.U.M., Al-Shahry Jr. M., BI W., Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂, *Science* 2002, 297, 2243.
- [16] Polo A.S., Itokazu M.K., Iha N.Y.M., Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 1343.
- [17] Jana A.K., Solar cells based on dyes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2000, 132, 1.
- [18] Regan B.O., Gratzel M., Solar cells based on dyes, *Nature* 1991, 353, 737.
- [19] Anpo M., Kishiguchi S., Ichihashi Y., Takeuchi M., Yamashita H., Ikeue K. et al. The design and development of second-generation titanium oxide photocatalysts able to operate under visible light irradiation by applying a metal ion-implantation method, *Res. Chem. Intermed.* 2001, 27, 459.
- [20] Yamashita H., Harada M., Misaka J., Takeuchi M., Ichihashi Y., Goto F. et al. Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: metal ion-implantation and ionized cluster beam method, *J. Synchrotron Radiat.* 2001, 8, 569.

نانوکردن نیمه‌رساناها افزایش پیدا کند زیرا باعث افزایش سطح مؤثر فعال می‌شود [۴].

۶- نتیجه‌گیری

همان‌طور که ذکر شد هیدروژن می‌تواند به‌عنوان سوختی پاک و ایده‌آل استفاده شود. برای تولید هیدروژن، روش‌های مختلفی وجود دارد که استفاده از منابع تجدیدپذیر برای تولید هیدروژن، یک انرژی پاک و پایان‌ناپذیر تولید می‌کند. شکافتگی آب فوتوکاتالیتیکی یکی از روش‌های تولید هیدروژن خورشیدی است. استفاده از فوتوکاتالیست‌های مختلف برای تولید هیدروژن بررسی شده است که در میان انواع فوتوکاتالیست‌ها، TiO₂ به یک فوتوکاتالیست ایده‌آل نزدیک است. در سال‌های اخیر روش‌های اصلاح و افزودنی‌های شیمیایی مختلفی برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیتیکی توسعه پیدا کرده است که تعدادی از این روش‌ها در بالا به‌طور خلاصه بیان شدند. البته برای رسیدن به تولید بسیار مؤثر هیدروژن، کوپل کردن روش‌های مختلف ضروری است. در طراحی یک فوتوکاتالیست توجه به پایین بودن قیمت و همچنین دوست‌دار محیط زیست بودن آن نیز بسیار مهم است تا بتوان از آن در صنعت تولید هیدروژن استفاده کرد.

۷- منابع

- [1] Ni M., Leung M.K.H., Sumathy K., Leung D.Y.C., *Proceedings of the International Hydrogen Energy forum*, vol. 1, 25–28 May 2004, Beijing, PRC. p. 475.
- [2] Nada A.A., Barakat M.H., Hamed H.A., Mohamed N.R., Veziroglu T.N., Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts *Int. J. Hydrogen Energy* 2005, 30(7), 687.
- [3] Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 1972, 238, 37.
- [4] Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Sumathy K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2007, 11, 401.
- [5] Li Y.X., Lu G.X., Li S.B., Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy, *Chemosphere* 2003, 52(5), 843.
- [6] Lee S.G., Lee S.W., Lee H.I., *Appl. Catal. A: Gen.* 2001, 207(1–2), 173.
- [7] Sayama K., Arakawa H., Effect of Na₂CO₃ addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductor catalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1994, 77(2–3), 243.
- [8] Sayama K., Arakawa H., Effect of carbonate addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over a ZrO₂ catalyst, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1996,