



Fabrication and characterization of a-CuSnO₃-based photoanode for water splitting in a photoelectrochemical cell

A. rahimi¹ and I. Kazeminezhad^{1,2,*}

¹ Department of Physics, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

² Center for Research on Laser and Plasma, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Received: 2025-10-15

Revised: 2025-11-17

Accepted: 2026-01-22

Abstract: In this study, amorphous copper stannate (a-CuSnO₃) was synthesized via a co-precipitation method followed by annealing, and its photoelectrochemical performance for water splitting under visible light irradiation was investigated. The structure, morphology, and optical properties of the samples were characterized using XRD, FE-SEM, UV-vis, LSV, and light stability analyses. The results revealed that the a-CuSnO₃ sample exhibited a spherical morphology, and its direct band gap was determined to be approximately 2.34 eV. Photoelectrochemical measurements in a three-electrode cell indicated that the a-CuSnO₃ photoanode deposited on an FTO substrate generated a photocurrent density of 0.17 mA/cm², which was significantly higher than that of the ITO-based counterpart. Moreover, the electrode retained its stability after 180 minutes of continuous illumination. These results demonstrate that the synthesized a-CuSnO₃ can serve as an efficient and stable photoanode for photoelectrochemical cells aimed at sustainable hydrogen production.

Keywords: Amorphous copper stannate (a-CuSnO₃), Photoanode, Photoelectrochemical cell, Water splitting, Green hydrogen production

Corresponding Author. Email: I.Kazeminezhad@scu.ac.ir*

How to Cite This Article:

Rahimi A, Kazeminezhad I. Fabrication and characterization of a-CuSnO₃-based photoanode for water splitting in a photoelectrochemical cell. Nanomeghyas. 2026;12(4):e732594 (In Persian).
Doi:10.22034/ns.2025.2074640.1410



This is an open access article under the CC-BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ساخت و بررسی فوتوآند بر پایه $a\text{-CuSnO}_3$ برای شکافت آب در سلول فوتوالکتروشیمیایی

عاطفه رحیمی^۱ و ایرج کاظمی نژاد^{۱،۲*}

^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

^۲ مرکز تحقیقات لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۲۳ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۸/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۰۲

چکیده: در این پژوهش، اکسید مس قلع بی شکل ($a\text{-CuSnO}_3$) به روش هم رسوبی و به دنبال آن فرآیند حرارتی تهیه شد و عملکرد فوتوالکتروشیمیایی آن در شکافت آب تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. ساختار، ریخت شناسی، خواص نوری و فوتوالکتروشیمیایی نمونه ها با استفاده از آنالیزهای XRD، FE-SEM، UV-vis، LSV و آزمون پایداری نوری مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه $a\text{-CuSnO}_3$ دارای ریخت شناسی کروی بوده و شکاف انرژی مستقیم آن حدود ۲/۳۴ eV تعیین گردید. آزمون های فوتوالکتروشیمیایی در یک سلول سه الکترودی نشان دادند که فوتوآند $a\text{-CuSnO}_3$ بر بستر FTO چگالی جریان نوری 0.17 mA/cm^2 مقابل ایجاد می کند که نسبت به نمونه مشابه بر بستر ITO افزایش قابل توجهی دارد. همچنین، پایداری نوری پس از ۱۸۰ دقیقه تابش مداوم مشاهده گردید. این نتایج بیانگر آن است که $a\text{-CuSnO}_3$ تهیه شده می تواند به عنوان فوتوآندی کارآمد و پایدار در سلول های فوتوالکتروشیمیایی برای تولید هیدروژن سبز مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: اکسید مس قلع بی شکل، فوتوآند، سلول فوتوالکتروشیمیایی، شکافت آب، تولید هیدروژن سبز.

نویسنده مسئول: I.Kazeminezhad@scu.ac.ir*

نحوه استناد به این مقاله: رحیمی عاطفه، کاظمی نژاد ایرج. ساخت و بررسی فوتوآند بر پایه $a\text{-CuSnO}_3$ برای شکافت آب در سلول فوتوالکتروشیمیایی. *Nanomeghyas*. 1404;12(4):e732594. doi: 10.22034/ns.2025.2074640.1410

این مقاله تحت مجوز دسترسی آزاد CC-BY منتشر شده است (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



۲- بخش تجربی

به منظور ساخت اکسید مس قلع، از روش هم‌رسوبی استفاده شد. در یک فرآیند معمول، ابتدا ۰/۲۰ گرم سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) در آب یون‌زدایی شده حل شد و سپس محلول آمونیاک تحت هم‌زدن در دمای اتاق به آن افزوده شد. در ادامه، ۰/۲۰ گرم سدیم استانتیت ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) در آب یون‌زدایی شده حل شد و به آرامی به محلول فوق اضافه و در همان دما با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. در نهایت، رسوبات آبی‌رنگ حاصل با دستگاه سانتریفیوژ جمع‌آوری شده و چندین مرتبه با آب یون‌زدایی شده و اتانول شست‌وشو داده شدند. محصول به دست آمده در آن با دمای 60°C خشک گردید. در نهایت، پودر خشک شده در دمای 350°C به مدت ۱۲۰ دقیقه، با آهنگ گرمایش $2^\circ\text{C}/\text{min}$ تحت اتمسفر محیطی بازپخت شد.

به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری، از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD)، مدل PW-1840 ساخت شرکت Philips و طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Thermo AVATAR استفاده گردید. آنالیزهای حرارتی TG و DSC توسط دستگاه SDT Q600 انجام شد. به منظور بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA4 ساخت شرکت TESCAN و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل 906E LEO استفاده شد. همچنین، به منظور تعیین عناصر موجود، نمونه‌ها با آنالیز EDX و MAP مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی خواص نوری با استفاده از طیف‌سنج UV-vis مدل Photonix Ar (P.P. CO. Ltd) انجام گرفت. (2015)

پس از آماده‌سازی زیرلایه و سوسپانسیون حاوی نمونه، لایه‌های فوتوالکترود با استفاده از روش لایه‌نشانی چرخشی تهیه شدند. بدین منظور، سوسپانسیون آماده‌شده توسط میکروپیپت روی زیرلایه‌های FTO و ITO قرار داده شد و سپس زیرلایه‌ها به مدت ۳۰ ثانیه تحت چرخش با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند تا پوششی یکنواخت ایجاد شود. فوتوالکترودهایی با تعداد مرتبه لایه‌نشانی ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ تهیه شدند. و پس از هر بار لایه‌نشانی، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در آن خشک شدند. در نهایت، فوتوالکترودها در کوره در دمای 350°C به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شدند.

آزمون‌های فوتوالکتروشیمیایی نمونه‌ها با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات Metrohm Autolab PGST302N انجام شد. در این آزمایش‌ها از محلول Na_2SO_4 با غلظت ۰/۵ مولار به عنوان الکترولیت و از شبیه‌ساز خورشیدی با شدت تابش $100\text{mW}/\text{cm}^2$ به عنوان منبع نور استفاده شد.

افزایش تقاضای جهانی برای انرژی و نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی، جست‌وجوی منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر را به یکی از چالش‌های اساسی قرن حاضر تبدیل کرده است. در این میان، هیدروژن به عنوان سوختی پاک، با چگالی انرژی بالا و بدون تولید آلاینده‌های کربنی، جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی محسوب می‌شود. یکی از کارآمدترین و پایدارترین روش‌های تولید هیدروژن، شکافت آب به روش فوتوالکتروشیمیایی (PEC) است که در آن انرژی نور برای تجزیه مولکول‌های آب به گازهای هیدروژن و اکسیژن به کار می‌رود [۱، ۲]. در سال‌های اخیر، نیم‌رساناهای اکسید فلزی به دلیل ویژگی‌هایی نظیر فراوانی، غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی و قابلیت تنظیم ساختار الکترونی، به طور گسترده در فناوری‌های ذخیره و تبدیل انرژی از جمله سلول‌های خورشیدی، باتری‌های لیتیوم-یون، ابرخازن‌ها و سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳-۶]. از میان این مواد، ترکیباتی مانند TiO_2 ، WO_3 ، ZnO و SnO_2 بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند [۷-۱۱]. هدف اصلی تحقیقات در زمینه ساخت سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی، افزایش بازده، بهبود پایداری و کاهش هزینه‌های ساخت آن‌ها می‌باشد [۱۲-۱۴].

در این راستا، استفاده از نیم‌رساناهای سه‌جزئی بر پایه قلع، $\text{M}=\text{Ca}$ ، Co ، MSnO_3 (Mn ، Zn) به عنوان نسل جدیدی از مواد نیم‌رسانای اکسید فلزی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این ترکیبات با داشتن شکاف انرژی مناسب و تحرک بار بالا می‌توانند جداسازی الکترون-حفره را تسهیل کرده و کارایی واکنش‌های نوری را افزایش دهند [۱۵، ۱۶].

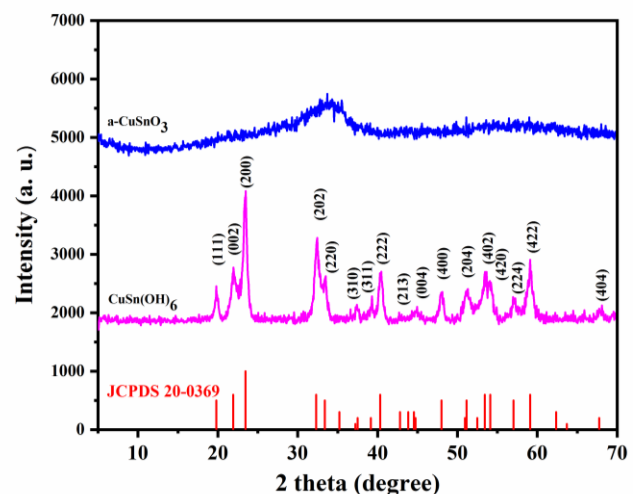
اکسید مس قلع (CuSnO_3) با ساختار بی‌شکل، یک نیم‌رسانای سه‌جزئی از نوع n است که شکاف انرژی آن در محدوده ۲ تا ۲/۵ الکترون ولت گزارش شده است. این ویژگی موجب می‌شود که CuSnO_3 با داشتن شکاف انرژی مناسب و جذب مؤثر در ناحیه مرئی یکی از امیدبخش‌ترین گزینه‌ها برای استفاده به عنوان فوتوآند در سامانه‌های PEC به شمار رود [۱۷].

بر این اساس، هدف پژوهش حاضر، اکسید مس قلع بی‌شکل به روش هم‌رسوبی و بررسی ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوالکتروشیمیایی آن در فرایند شکافت آب است.

۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی ساختار نمونه‌ها، از دستگاه XRD استفاده شد. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که پارامترهای اندازه‌گیری مربوط به الگوی پراش نمونه‌های تهیه‌شده کاملاً یکسان انتخاب شده‌اند.

با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه تهیه‌شده قبل از بازپخت با اطلاعات کارت استاندارد JCPDS Card No 20-0369، قله‌هایی در زوایای 19.9° ، 21.95° ، 23.5° ، 32.35° ، 33.45° ، 37.45° ، 39.25° ، 40.35° ، 42.8° ، 44.8° ، 47.9° ، 51.15° ، 53.65° ، 54.2° ، 57.15° ، 59.1° و 67.65° به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۰۰۲)، (۲۰۰)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۲۲۲)، (۲۱۳)، (۰۰۴)، (۴۰۰)، (۲۰۴)، (۴۰۲)، (۴۲۰)، (۲۲۴)، (۴۲۲) و (۴۰۴) می‌باشد؛ نتایج نشان‌دهنده تشکیل فاز هیدروکسید مس قلع CuSn(OH)_6 با ساختار تتراگونال و پارامترهای شبکه‌ای $a = 7.57$ و $c = 8.09 \text{ \AA}$ است. همچنین، هیچ‌گونه قله‌ای مربوط به ناخالصی‌های دیگر مشاهده نشد.

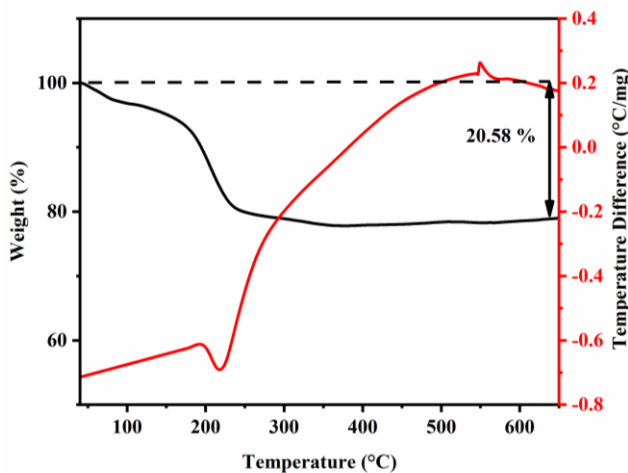


شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه CuSn(OH)_6 و a-CuSnO_3 .

پس از فرآیند بازپخت هیچ قله مشخصی در الگوی پراش نمونه مشاهده نشد، به جز یک برآمدگی پهن در اطراف 34° که به تغییر فاز بلورین هیدروکسید مس قلع به فاز بی‌شکل اکسید مس قلع (a-CuSnO_3) نسبت داده می‌شود. همچنین، هیچ‌گونه قله‌ای مربوط به ناخالصی‌های CuO و SnO_2 مشاهده نگردید [۱۸-۲۱].

به منظور بررسی رفتار حرارتی پیش‌ماده رشد داده‌شده $[\text{CuSn(OH)}_6]$ و شناسایی دمای پخت برای تبدیل آن به فاز نهایی a-CuSnO_3 ، آنالیز هم‌زمان توزین حرارتی (TG) و گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC) انجام

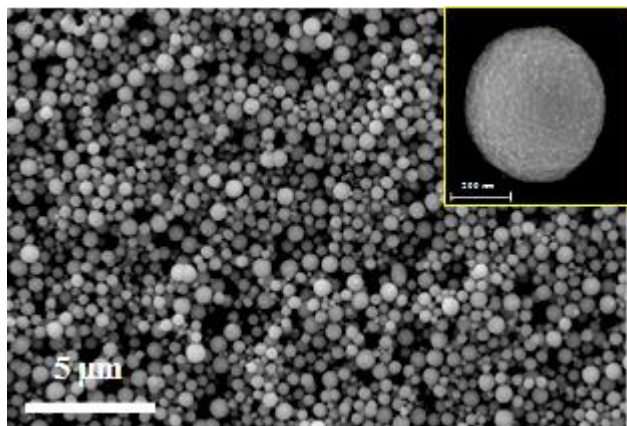
شد (شکل ۲). منحنی TG تغییرات کاهش وزن نمونه را در اثر افزایش دما نشان می‌دهد.



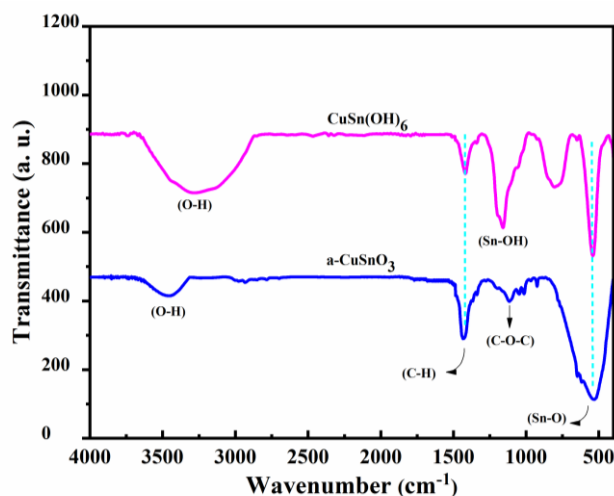
شکل ۲: نمودارهای TGA و DSC نمونه CuSn(OH)_6 .

یک کاهش وزن عمده در محدوده دمایی حدود 223°C مشاهده شد که تقریباً ۲۰٪ از جرم نمونه را شامل می‌شود. این رویداد همراه با یک قله گرمایر مشخص در منحنی DSC است که به فرآیند از دست دادن آب و گروه‌های هیدروکسیل از ساختار نمونه مربوط است. این پدیده منجر به تشکیل فاز شبه پایدار بی‌شکل CuSnO_3 می‌شود. در دماهای بالاتر، حوالی 550°C یک قله گرمایر مشخص در منحنی DSC مشاهده شد. از آنجا که این قله حرارتی با کاهش وزن محسوس همراه نبود، می‌توان آن را ناشی از تغییر فاز و بازآرایی ساختاری دانست. این فرآیند اغلب منجر به تشکیل ترکیب‌های اکسیدی پایدارتر، به‌ویژه CuO و SnO_2 می‌شود [۲۲-۲۴].

به منظور مطالعه ترکیب شیمیایی سطح و تعیین گروه‌های عاملی، آنالیز FT-IR انجام شد. شکل ۳ طیف‌های FT-IR نمونه‌های CuSn(OH)_6 و a-CuSnO_3 را نشان می‌دهد.

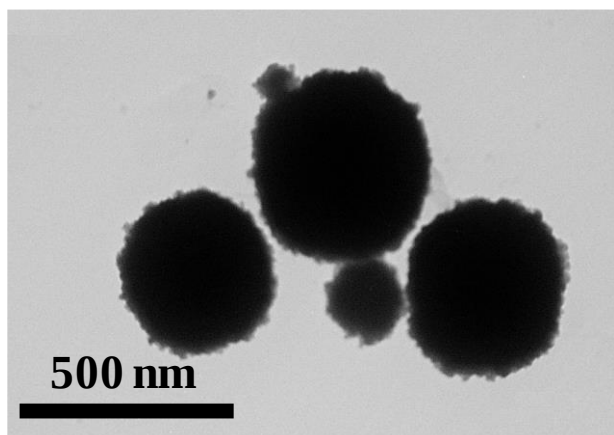


شکل ۴: تصاویر FESEM مربوط به اکسید مس قلع با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت.



شکل ۳: طیف FT-IR مربوط به CuSn(OH)_6 و a-CuSnO_3 .

بررسی TEM (شکل ۵) نشان داد که این کره‌ها از ذرات کوچک‌تری با ابعاد تقریباً ۲۰ تا ۴۰ نانومتر تشکیل شده‌اند که با مشاهدات FE-SEM مطابقت دارد. کره‌های CuSn(OH)_6 از تجمع نانوذرات اولیه تشکیل می‌شوند. انرژی سطحی بالا و عدم پایداری نانوذرات موجب تجمع سریع آن‌ها می‌شود. این ذرات هسته‌های دانه‌زایی بوده و به تدریج بزرگ‌تر شده و کره‌های CuSn(OH)_6 را تشکیل می‌دهند [۲۴، ۲۷، ۲۸].

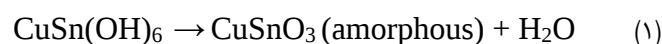


شکل ۵: تصویر TEM اکسید مس قلع.

برای اطمینان از خلوص نمونه، آنالیز EDX و MAP انجام شد. شکل ۶ (الف) نشان می‌دهد که a-CuSnO_3 از عناصر مس، قلع و اکسیژن تشکیل شده است.

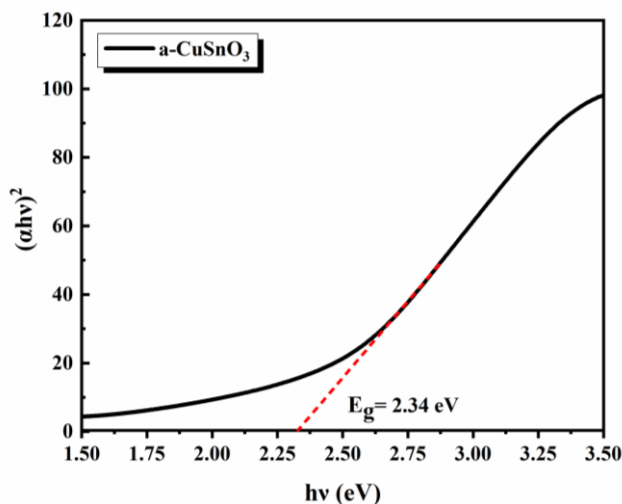
در طیف مربوط به نمونه قبل از بازپخت، جذب قوی بین 3300 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} مشاهده شد که متناظر با ارتعاشات کششی O-H است. قله‌هایی در 1420 cm^{-1} و 1115 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی C-H و کششی C-O-C می‌باشد. قله‌هایی در 1159 cm^{-1} و 1040 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی Sn-OH و پیوند هیدروژنی آب-آب نسبت و قله 540 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات Sn-O می‌باشد.

مقایسه‌ی طیف قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد که پس از فرآیند حرارتی، شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های اکسیژن‌دار کاهش یافته و پیک Sn-OH ناپدید شده است؛ این امر تبدیل موفقیت‌آمیز CuSn(OH)_6 به a-CuSnO_3 را تأیید می‌کند [۲۲، ۲۵، ۲۶]. بر اساس داده‌های حاصل از آنالیزهای XRD و FT-IR، پس از فرآیند حرارتی، ساختار هیدروکسید مس قلع با از دست دادن آب و هیدروکسیل، مطابق با رابطه زیر به ساختار بی‌شکل اکسید مس قلع (a-CuSnO_3) تبدیل می‌شود.



به منظور بررسی ریخت‌شناسی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. شکل ۴ تصاویر مربوط به اکسید مس قلع با بزرگ‌نمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، a-CuSnO_3 تهیه‌شده کروی شکل با سطح ناهموار است.

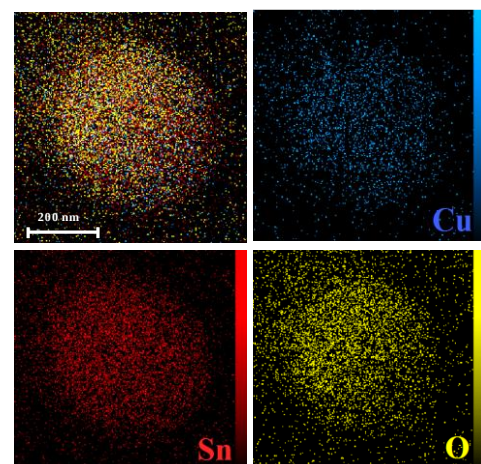
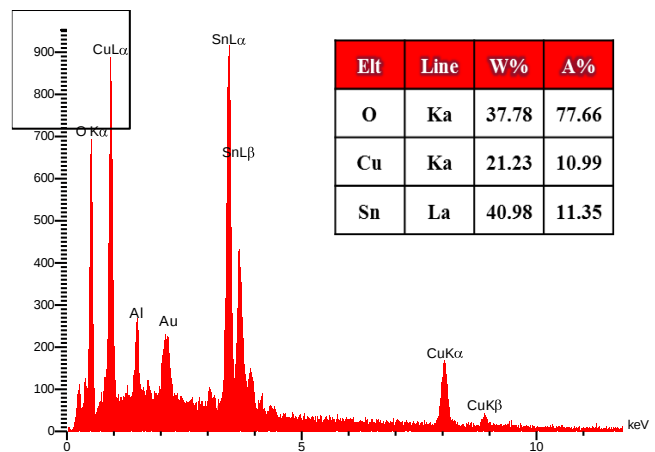
غیرمستقیم مقدار n به ترتیب ۱ و ۴ می‌باشد. با داشتن n و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^{2/n}$ بر حسب $h\nu$ می‌توان با برون‌یابی منحنی تا $= 0$ مقدار شکاف انرژی (E_g) را به‌دست آورد (شکل ۷). همان‌طور که دیده می‌شود، شکاف انرژی برای اکسید مس قلع ۲/۳۴ محاسبه شد که با گزارش‌های قبلی مطابقت خوبی دارد [۲۹، ۲۲].



شکل ۷: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای اکسید مس قلع.

به‌منظور بررسی تأثیر نوع زیرلایه بر رفتار فوتوالکتروشیمیایی، فوتوالکترودهای $a\text{-CuSnO}_3$ بر روی دو زیرلایه رسانای شفاف FTO و ITO تهیه شدند. عملکرد آن‌ها با استفاده از آزمون ولتامتری روبشی خطی (LSV) در محیط الکترولیت Na_2SO_4 با غلظت ۰.۵ مولار و تحت تابش نور شبیه‌ساز خورشیدی ارزیابی گردید. ولتاژ اعمالی با سرعت روبش mV/s ۵۰ تغییر یافت تا مقایسه دقیق میان نمونه‌ها فراهم شود.

شکل ۸ منحنی‌های جریان-ولتاژ ($J-V$) فوتوالکترودهای $F/a\text{-CuSnO}_3$ و CuSnO_3 را در شرایط تاریکی و روشنایی نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، جریان تاریکی در هر دو نمونه بسیار ناچیز است. تحت تابش نور، جفت‌های الکترون-حفره در سطح فوتوالکترود ایجاد شده و با اعمال پتانسیل، الکترون‌ها به سمت کاتد و حفره‌ها به سمت فصل مشترک فوتوالکترود/الکترولیت منتقل می‌شوند. با افزایش ولتاژ اعمالی، چگالی جریان در هر دو نمونه افزایش می‌یابد؛ با این حال، در تمام بازه پتانسیل، مقدار چگالی جریان فوتونی در نمونه $F/a\text{-CuSnO}_3$ بالاتر از $I/a\text{-CuSnO}_3$ است.



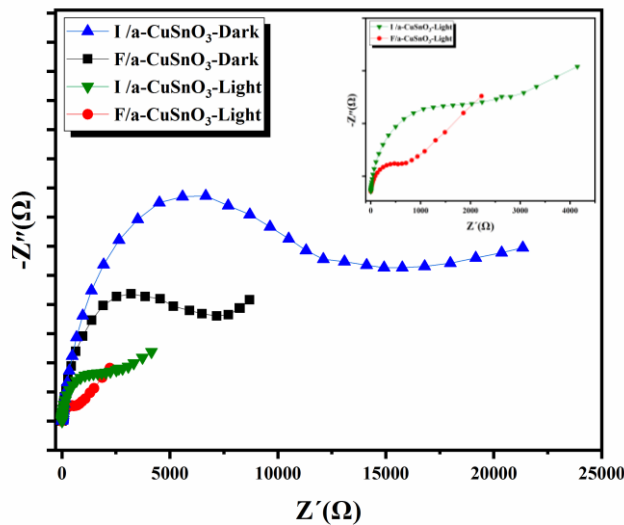
شکل ۶: نتایج حاصل از آنالیز EDX و MAP اکسید مس قلع.

قله عنصر Al به فویل آلومینیومی که به عنوان زیرلایه استفاده شده است مربوط می‌شود و قله عنصر Au (طلا) مربوط به فرآیند پوشش طلا برای افزایش رسانایی می‌باشد. شکل ۶ (ب) نقشه‌برداری عنصری یک کره تنها $a\text{-CuSnO}_3$ را نشان می‌دهد. رنگ‌های آبی، قرمز و زرد در سه تصویر نشان دهنده حضور عناصر Cu، Sn و O هستند. نتایج توزیع همگن عناصر را در کره‌های $a\text{-CuSnO}_3$ نشان می‌دهد. به‌منظور مطالعه و بررسی خواص نوری $a\text{-CuSnO}_3$ تهیه شده از دستگاه طیف‌سنج UV-vis استفاده شد.

به‌منظور تعیین شکاف انرژی از رابطه تاک (رابطه ۲) استفاده شد.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \quad (2)$$

در این رابطه α ضریب جذب نوری، $h\nu$ انرژی فوتون‌های فرودی، A ثابت و E_g مقدار شکاف انرژی است. مقدار n بستگی به نوع انتقال نوری دارد. برای نیم‌رساناها با شکاف انرژی مستقیم و

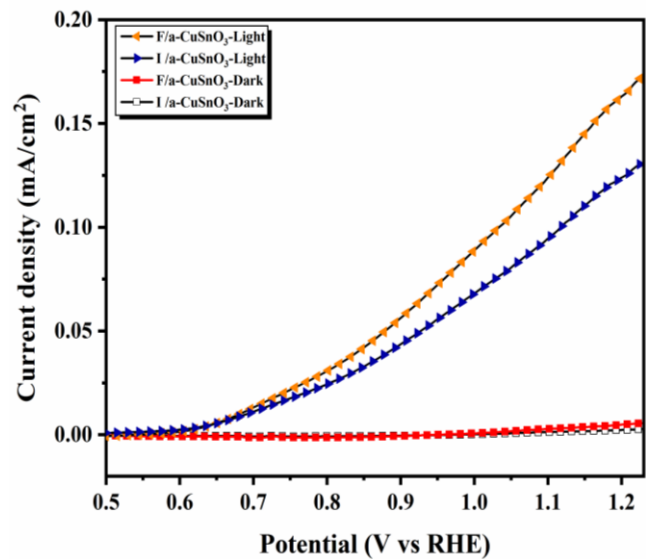


شکل ۹: نمودارهای نایکوئیست برای فوتوالکترودهای F/a-CuSnO₃ و I/a-CuSnO₃

به‌طور کلی، افزایش چگالی جریان نوری و کاهش مقاومت انتقال بار در فوتوالکترود F/a-CuSnO₃ نشان می‌دهد که زیرلایه FTO به دلیل رسانایی بالاتر و پایداری حرارتی مطلوب تا دمای حدود ۳۵۰ °C، انتقال مؤثرتری از حامل‌های بار فراهم می‌کند. در مقابل، افزایش مقاومت زیرلایه ITO در دماهای بالاتر موجب افت انتقال بار و در نتیجه کاهش چگالی جریان نوری می‌شود.

تعداد دفعات لایه‌نشانی و در نتیجه ضخامت لایه نیم‌رسانا یکی از پارامترهای کلیدی در عملکرد فوتوالکترودها محسوب می‌شود، زیرا مستقیماً بر جذب فوتون و انتقال حامل‌های بار اثر می‌گذارد. افزایش ضخامت لایه می‌تواند جذب نور را بهبود بخشد و تولید جفت‌های الکترون-حفره را افزایش دهد، اما ضخامت بیش از حد ممکن است انتقال بار را محدود و بازترکیب حامل‌ها را تشدید کند. بنابراین، تعیین ضخامت بهینه برای دستیابی به عملکرد مطلوب فوتوالکترودشیمیایی اهمیت زیادی دارد.

در این پژوهش، اثر تعداد دفعات مختلف لایه‌نشانی بر روی چگالی جریان نوری فوتوالکترودهای F/a-CuSnO₃ بررسی شد. فوتوالکترودها با تکرار فرآیند لایه‌نشانی چرخشی از یک تا شش مرتبه تهیه شدند و عملکرد فوتوالکترودشیمیایی آن‌ها اندازه‌گیری گردید. شکل ۱۰ تغییرات چگالی جریان نوری را بر حسب تعداد دفعات لایه‌نشانی نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که در نمونه‌های با یک یا دو مرتبه لایه‌نشانی، به دلیل ضخامت کم و پوشش ناکامل سطح، بخش قابل توجهی از نور جذب نشده و مسیرهایی برای تماس مستقیم الکترولیت با زیرلایه FTO ایجاد شده که منجر به کاهش شدید چگالی جریان شد.

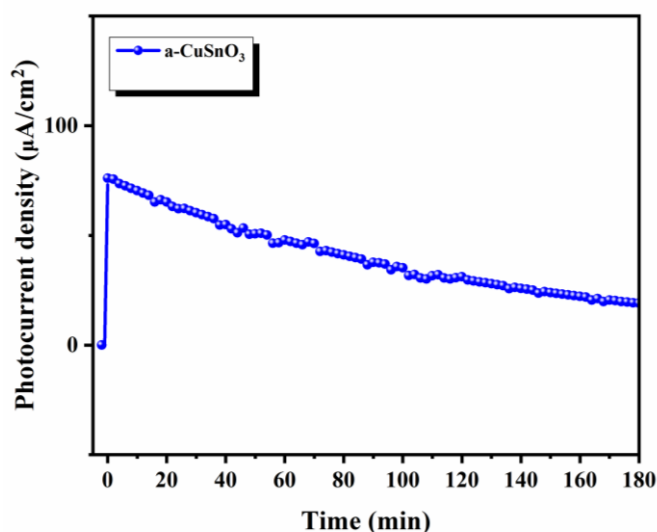


شکل ۸: منحنی های چگالی جریان-ولتاژ برای فوتوالکترودهای F/a-CuSnO₃ و I/a-CuSnO₃

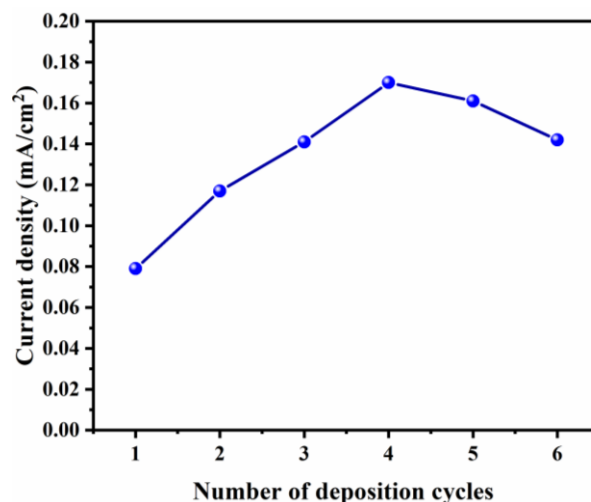
حداکثر چگالی جریان نوری برای فوتوالکترودهای F/a-CuSnO₃ و I/a-CuSnO₃ به ترتیب ۰/۱۷۰ mA/cm² و ۰/۱۳۲ mA/cm² به دست آمد که نشان‌دهنده تولید مؤثرتر حامل‌های بار و انتقال بار بهینه‌تر در زیرلایه FTO است.

به‌منظور بررسی دقیق‌تر رفتار انتقال بار، از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با دامنه‌ی ولتاژ ۰/۱ ولت و بازه فرکانسی ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز استفاده شد. نمودارهای نایکوئیست مربوط به هر دو فوتوالکترود در شکل ۹ ارائه شده است. هر دو نمودار شامل یک نیم‌دایره در ناحیه فرکانس بالا هستند که قطر آن بیانگر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در فصل مشترک فوتوالکترود/الکترولیت می‌باشد.

مشاهده می‌شود که قطر نیم‌دایره مربوط به نمونه F/a-CuSnO₃ کمتر از نمونه I/a-CuSnO₃ است، که حاکی از مقاومت انتقال بار کمتر و سینتیک سریع‌تر واکنش‌های الکتروشیمیایی در این نمونه است [۳۰، ۳۱].



شکل ۱۱: الف) نمودار پایداری نوری $a\text{-CuSnO}_3$.



شکل ۱۰: تغییرات چگالی جریان نوری فوتوالکترودهای $F/a\text{-CuSnO}_3$ بر حسب تعداد دفعات لایه‌نشانی.

با افزایش تعداد دفعات لایه‌نشانی به سه و چهار مرتبه، ضخامت لایه به حدی رسید که نور مرئی به‌طور مؤثر جذب شد و پوشش لایه‌ها یکنواخت‌تر گردید. در این میان، نمونه با چهار مرتبه لایه‌نشانی بیشترین چگالی جریان نوری را نشان داد که نشان‌دهنده تعادل مناسب بین جذب نور و انتقال سریع حامل‌های بار است.

افزایش تعداد لایه‌ها به پنج و شش مرتبه، کاهش عملکرد فوتوالکترود را در پی داشت، به طوری که چگالی جریان نوری به 0.162 و 0.142 کاهش یافت. این کاهش ناشی از محدودیت نفوذ نور، افزایش مقاومت الکتریکی لایه و تشدید بازترکیب حامل‌ها بود. لایه‌های بالایی بخش زیادی از نور را جذب کردند و مانع رسیدن فوتون‌ها به لایه‌های نزدیک زیرلایه شدند؛ علاوه بر این، ضخامت بیشتر از طول نفوذ حامل‌های اقلیت (حفره‌ها) فراتر رفت و برخی حامل‌ها پیش از شرکت در واکنش اکسایش با الکترون‌ها بازترکیب شدند. بنابراین، نتایج به‌وضوح نشان داد که چهار مرتبه لایه‌نشانی شرایط بهینه برای دستیابی به بالاترین عملکرد فوتوالکتروشیمیایی را در این پژوهش فراهم می‌کند [۳۲-۳۴].

به‌منظور ارزیابی پایداری فوتوالکترود $a\text{-CuSnO}_3$ ، نمونه تحت تابش نور مرئی برای مدت ۱۸۰ دقیقه به طور پیوسته مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که چگالی جریان نوری تقریباً ثابت باقی می‌ماند و کاهش قابل توجهی در عملکرد فوتوالکتروشیمیایی مشاهده نشد (شکل ۱۱). این رفتار نشان‌دهنده پایداری الکتروشیمیایی فوتوآند $a\text{-CuSnO}_3$ در طول زمان و تحت شرایط عملیاتی است و تأیید می‌کند که این ماده می‌تواند به عنوان فوتوآندی پایدار در سلول‌های شکافت آب برای تولید هیدروژن سبز مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۱: مقایسه بین نمونه تهیه شده در این پژوهش با برخی کارهای مشابه گزارش شده در سالهای اخیر.

فوتوآند	نوع الکترولیت	منبع نور	چگالی جریان (mA/cm ²)	مرجع
CuSnO ₃	0.1 M Na ₂ SO ₄	شبیه ساز خورشید	۰/۱۰	[۱۷]
CuWO ₄	بافر پتانسیم فسفات	شبیه ساز خورشید	۰/۱۶	[۳۵]
α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	0.5 M Na ₂ SO ₄	لامپ زنون	۰/۱۰	[۳۶]
Cu- α -Fe ₂ O ₃	1 M NaOH	نور مرئی	۰/۱۵	[۳۷]
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	لامپ زنون	۰/۱۴	[۳۸]
TiO ₂ /rGO	0.5 M H ₂ SO ₄	لامپ زنون	۰/۲۰	[۳۹]
a-CuSnO ₃	0.5 M Na ₂ SO ₄	شبیه ساز خورشید	۰/۱۷	پژوهش حاضر

به منظور ارزیابی بهتر نتایج پژوهش حاضر، مقایسه‌ای بین نمونه بهینه این تحقیق با برخی نمونه‌های مشابه گزارش شده در مطالعات پیشین انجام شد. نتایج این مقایسه در جدول ۱ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، فوتوآند a-CuSnO₃ تهیه شده، عملکردی مطلوب در فرآیند فوتوالکتروشیمیایی تجزیه آب نشان می‌دهد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، اکسید مس قلع با روش هم‌رسوبی و به دنبال آن فرآیند حرارت‌دهی تهیه شد و تشکیل موفقیت‌آمیز آن با استفاده از آنالیزهای XRD و FT-IR تأیید گردید. خواص ساختاری و نوری نمونه تهیه شده بررسی شد. فوتوالکترودهای بر پایه a-CuSnO₃ با استفاده از روش لایه‌نشانی چرخشی ساخته شدند و عملکرد فوتوالکتروشیمیایی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش‌ها نشان داد که فوتوآند F/a-CuSnO₃ بیشترین چگالی جریان نوری را تولید می‌کند و پایداری نوری مناسبی در طول زمان دارد. به طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که اکسید مس قلع تهیه شده می‌تواند به عنوان یک فوتوآند کارآمد و پایدار در سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی برای شکافت آب و تولید هیدروژن سبز مورد استفاده قرار گیرد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه شهید چمران اهواز تشکر و قدردانی می‌کنند. این اثر تحت حمایت مادی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) برگرفته شده از طرح شماره «۴۰۴۹۱۱» انجام شده است.

مراجع

۴۰۷

[8] T. Butburee, Y. Bai, H. Wang, H. Chen, Z. Wang, G. Liu, J. Zou, P. Khemthong, G.Q.M. Lu, L. Wang, "2D porous TiO₂ single-crystalline nanostructure demonstrating high photo-electrochemical water splitting performance," *Adv. Mater.* **30**(21), 1705666 (2018).

[9] Y. Chen, L. Wang, R. Gao, Y.-C. Zhang, L. Pan, C. Huang, K. Liu, X.-Y. Chang, X. Zhang, J.-J. Zou, "Polarization-enhanced direct Z-scheme ZnO-WO₃-x nanorod arrays for efficient piezoelectric photoelectrochemical Water splitting," *Appl. Catal., B: Environ* **259**, 118079 (2019).

[10] I.V. Bagal, N.R. Chodankar, M.A. Hassan, A. Waseem, M.A. Johar, D.-H. Kim, S.-W. Ryu, Cu₂O as an emerging photocathode for solar water splitting-a status review," *Int. J. Hydrogen Energy*. **44**(39), 21351-21378 (2019).

[11] I. Khan, A.A. Ibrahim, M. Sohail, A. Qurashi, "Sonochemical assisted synthesis of RGO/ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting," *Ultrason. sonochem.* **37**, 669-675 (2017).

[12] S. Jamali and A. Moshaii, "Improving photo-stability and charge transport properties of Cu₂O/CuO for photo-electrochemical water splitting using alternate layers of WO₃ or CuWO₄ produced by the same route," *Appl. Surf. Sci.* **419**, 269-276 (2017).

[13] X. Ning and G. Lu, "Photocorrosion inhibition of CdS-based catalysts for photocatalytic overall water splitting," *Nanoscale*. **12**(3), 1213-1223 (2020).

[14] Q. Zeng, J. Bai, J. Li, B. Zhou, and Y. Sun, "A low-cost photoelectrochemical tandem cell for highly-stable and efficient solar water splitting," *Nano Energy*. **41**, 225-232 (2017).

[15] Y. Ma, Q. Xie, X. Liu, Y. Zhao, D. Zeng, L. Wang, Y. Zheng, D.-L. Peng, "Synthesis of

[1] S. Shuang, L. Girardi, G. A. Rizzi, A. Sartorel, C. Marega, Z. Zhang, G. Granozzi, "Visible light driven photoanodes for water oxidation based on novel r-GO/ β Cu₂V₂O₇/TiO₂ nanorods composites," *Nanomaterials*. **8**(7), 544 (2018).

[2] D. Mosconi, T. Kosmala, M. Lunardon, A. Neyman, M. Bar-Sadan, S. Agnoli, G. Granozzi, "Onepot synthesis of MoS₂(1-x)Se_{2x} on N-doped reduced graphene oxide: tailoring chemical and structural properties for photoenhanced hydrogen evolution reaction," *Nanoscale Adv.* **2**(10), 4830-4840 (2020).

[3] S. M. Seyed-Talebi, I. Kazeminezhad, s. shahbazi, e.w.g. diau, "Efficiency and stability enhancement of fully ambient air processed perovskite solar cells using TiO₂ paste with tunable pore structure," *Adv. Mater. Interfaces*. **7**(3), 1900939 (2020).

[4] S. Abouali, M. A. Garakani, J.-K. Kim, "Ultrafine SnO₂ nanoparticles encapsulated in ordered mesoporous carbon framework for Li-ion battery anodes," *Electrochim. Acta*. **284**, 436-443 (2018).

[5] D. Sangeetha, M. Selvakumar, "Active-defective activated carbon/MoS₂ composites for supercapacitor and hydrogen evolution reactions," *Appl. Surf. Sci.* **453**, 132-140 (2018).

[6] S. Bai, K. Tian, J.C. Meng, Y. Zhao, J. Sun, K. Zhang, Y. Feng, R. Luo, D. Li, A. Chen, "Reduced graphene oxide decorated SnO₂/BiVO₄ photoanode for photoelectrochemical water splitting," *J. Alloys Compd.* **855**, 156780 (2021).

[7] J. Mu, F. Teng, H. Miao, Y. Wang, X. Hu, "In-situ oxidation fabrication of 0D/2D SnO₂/SnS₂ novel step-scheme heterojunctions with enhanced photoelectrochemical activity for water splitting," *Appl. Surf. Sci.* **501**, 143974 (2020).

ZnSnO₃ upon thermal decomposition by in-situ temperature-dependent raman spectroscopy,” J. Am. Ceram. Soc. **98**(12), 4044-4049 (2015).

[24] S.-L. Zhong, R. Xu, L. Wang, Y. Li, and L.-F. Zhang, “CuSn(OH)₆ submicrospheres: room-temperature synthesis, growth mechanism, and weak antiferromagnetic behavior,” Mater. Res. Bull. **46**(12), 2385-2391 (2011).

[25] Y. Jiao, H. Zhang, T. Dong, P. Shen, Y. Cai, H. Zhang, and S. Zhang, “Improved electrochemical performance in nanoengineered pomegranate-shaped Fe₃O₄/RGO nanohybrids anode material,” J. Mater. Sci. **52**, 3233-3243 (2017).

[26] S. Białas, M. Mucha, “Influence of nanosilver on thermal stability of chitosan,” Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives **18**(18) (2013) 85-92.

[27] J. Sun, S. Bai, Y. Tian, Y. Zhao, N. Han, R. Luo, D. Li, and A. Chen, “Hybridization of ZnSnO₃ and rGO for improvement of formaldehyde sensing properties,” Sens. actuators, B Chem. **257**, 29-36 (2018).

[28] L. Han, J. Liu, Z. Wang, K. Zhang, H. Luo, B. Xu, X. Zou, X. Zheng, B. Ye, and X. Yu, “Shape-controlled synthesis of ZnSn(OH)₆ crystallites and their HCHO-sensing properties,” CrystEngComm. **14**(10), 3380-3386 (2012).

[29] D. Mohanta, S. Raha, S.V. Gupta, and M. Ahmaruzzaman, “Bioinspired green synthesis of engineered CuSnO₃ quantum dots: an effective material for superior photocatalytic degradation of rabeprazole,” Mater. Lett. **240**, 193-196 (2019).

[30] Z. Zhang, M. Wang, W. Cui, and H. Sui, “Synthesis and characterization of a core-shell BiVO₄@gC₃N₄ photo-catalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation,” RSC Advances. **7**(14), 8167-8177 (2017).

[31] Q. Zhang, G. Liu, and T. Liu, “Controllable Synthesis Heterojunction of g-C₃N₄ and BiVO₄ to Enhance the Photocatalytic Oxygen Evolution

amorphous ZnSnO₃ double-shell hollow microcubes as advanced anode materials for lithium ion batteries,” Electrochim. Acta. **182**, 327-333 (2015).

[16] Q. Xie, Y. Ma, X. Zhang, H. Guo, A. Lu, L. Wang, G. Yue, D.-L. Peng, “Synthesis of amorphous ZnSnO₃-C hollow microcubes as advanced anode materials for lithium ion batteries,” Electrochim. Acta. **141**, 374-383 (2014).

[17] B.N. Kim, G.K. Seo, S.W. Hwang, H. Yu, B. Ahn, H. Seo, I.S. Cho, “Photophysical properties and photoelectrochemical performances of sol-gel derived copper stannate (CuSnO₃) amorphous semiconductor for solar water splitting application,” Ceram. Int. **44**(2) 1843-1849 (2018).

[18] Y. Zhang, L. Zhou, F. Xiong, H. Tang, Q. An, L. Mai, “Amorphous CuSnO₃ nanospheres anchored on interconnected carbon networks for use as novel anode materials for high-performance sodium ion batteries,” Inorg. Chem. Front. **5**(11), 2756-2762 (2018).

[19] Q. Wang, X. Wu, L. Zhang, “Designed of bifunctional Z-scheme CuSnO₃@Cu₂O heterojunctions film for photoelectrochemical catalytic reduction and ultrasensitive sensing nitrobenzene,” Chem. Eng. J. **361**, 398-407 (2019).

[20] R. Xu, B. Deng, L. Min, H. Xu, S. Zhong, “CuSn(OH)₆ submicrospheres: Room-temperature synthesis and weak antiferromagnetic behavior,” Mater. Lett. **65**(4), 733-735 (2011).

[21] Y. Cao, L. Zhang, D. Tao, D. Huo, and K. Su, “Facile synthesis of CoSnO₃/Graphene nanohybrid with superior lithium storage capability,” Electrochim. Acta. **132**, 483-489 (2014).

[22] S. Dong, L. Cui, Y. Zhao, Y. Wu, L. Xia, X. Su, C. Zhang, D. Wang, W. Guo, and J. Sun, “Crystal structure and photocatalytic properties of perovskite MSn(OH)₆ (M= Cu and Zn) composites with d10-d10 configuration,” Appl. Surf. Sci. **463**, 659-667 (2019).

[23] T. Bora, M.H. Al-Hinai, A.T. Al-Hinai, and J. Dutta, “Phase transformation of metastable

on the photoelectrochemical behaviour of hematite thin films,” *Front. energy res.* **9**, 683293 (2021).

[34] L. Korell, S. Lauterbach, J. Timm, L. Wang, M. Mellin, A. Kundmann, Q. Wu, C. Tian, R. Marschall, and J.P. Hofmann, “On the structural evolution of nanoporous optically transparent CuO photocathodes upon calcination for photoelectrochemical applications,” *Nanoscale Adv.* **6**(11), 2875-2891 (2024).

Activity,” *ACS Sustain. Chem. Eng.* **12**(14), 5675-5684 (2024).

[32] D. Kavva, Y. Sudhakar, A. Timoumi, and Y. Raviprakash, “Thickness-dependent performance of antimony sulfide thin films as a photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting,” *RSC advances.* **15**(17), 13691-13702 (2025).

[33] P.I. Kyesmen, N. Nombona, and M. Diale, “Effects of film thickness and coating techniques

[35] J.E. Yourey, B.M. Bartlett, “Electrochemical deposition and photoelectrochemistry of CuWO₄, a promising photoanode for water oxidation,” *J. Mater. Chem.* **21**(21), 7651-7660 (2011).

[36] X. Chen, Y. Fu, L. Hong, T. Kong, X. Shi, G. Wang, L. Qu, S. Shen, “Interface and surface engineering of hematite photoanode for efficient solar water oxidation,” *J. Chem. Phys.* **152**(24), (2020).

[37] C.W. Kim, A.U. Pawar, T. Hawari, N.H. Ahn, D.K. Lee, L. Yang, R.P. Sivasankaran, J. Tang, Z. Zhuo, Y.S. Kang, “Defectronics based photoelectrochemical properties of Cu²⁺ ion doped hematite thin film,” *Sci. Rep.* **12**(1), 20972 (2022).

[38] B. Pandey, S. Rani, S.C. Roy, “A scalable approach for functionalization of TiO₂ nanotube arrays with g-C₃N₄ for enhanced photoelectrochemical performance,” *J. Alloys Compd.* **846**, 155881 (2020).

[39] A. Morais, C. Longo, J.R. Araujo, M. Barroso, J.R. Durrant, A.F. Nogueira, “Nanocrystalline anatase TiO₂/reduced graphene oxide composite films as photoanodes for photoelectrochemical water splitting studies: the role of reduced graphene oxide,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**(4), 2608-2616 (2016).



Fabrication and characterization of a-CuSnO₃-based photoanode for water splitting in a photoelectrochemical cell

A. rahimi¹ and I. Kazeminezhad^{1,2,*}

¹ Department of Physics, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

² Center for Research on Laser and Plasma, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Received: 2025-10-15

Revised: 2025-11-17

Accepted: 2026-01-22

Abstract: In this study, amorphous copper stannate (a-CuSnO₃) was synthesized via a co-precipitation method followed by annealing, and its photoelectrochemical performance for water splitting under visible light irradiation was investigated. The structure, morphology, and optical properties of the samples were characterized using XRD, FE-SEM, UV-vis, LSV, and light stability analyses. The results revealed that the a-CuSnO₃ sample exhibited a spherical morphology, and its direct band gap was determined to be approximately 2.34 eV. Photoelectrochemical measurements in a three-electrode cell indicated that the a-CuSnO₃ photoanode deposited on an FTO substrate generated a photocurrent density of 0.17 mA/cm², which was significantly higher than that of the ITO-based counterpart. Moreover, the electrode retained its stability after 180 minutes of continuous illumination. These results demonstrate that the synthesized a-CuSnO₃ can serve as an efficient and stable photoanode for photoelectrochemical cells aimed at sustainable hydrogen production.

Keywords: Amorphous copper stannate (a-CuSnO₃), Photoanode, Photoelectrochemical cell, Water splitting, Green hydrogen production

Corresponding Author. Email: I.Kazeminezhad@scu.ac.ir*

How to Cite This Article:

Rahimi A, Kazeminezhad I. Fabrication and characterization of a-CuSnO₃-based photoanode for water splitting in a photoelectrochemical cell. Nanomeghyas. 2026;12(4):e732594 (In Persian).
Doi:10.22034/ns.2025.2074640.1410



This is an open access article under the CC-BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).