



## A Review of Photocatalytic Water Splitting and Heterogeneous Structures of Photocatalysts

N. Najafi<sup>1</sup>, F. Yazdani<sup>2\*</sup>

1- M. Sc. Student in Chemical Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Center of Iran (CCERCI)

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Center of Iran (CCERCI)

Email: fyazdani@ccerci.ac.ir

### Abstract

*The reduction of fossil fuel usage and the simultaneous increase in the utilization of renewable fuels contribute to mitigating environmental pollution and reducing the Earth's atmospheric temperature. Today, the escalating global population poses a challenge of increased energy consumption, necessitating the adoption of simple and cost-effective methods for energy generation. Water splitting using solar light and photocatalysts for hydrogen production is one such approach. Recent years have witnessed significant advancements in the field of photocatalytic water splitting, with progress extending from fundamental scientific research to practical and scalable applications. This review begins by examining the influential factors in the design of a photocatalyst, including sacrificial agents, nanoparticle effects, solar spectrum, and the introduction of photocatalysts operating in the UV region. Subsequently, recent advancements in two-dimensional materials and heterogeneous structures for water splitting applications are summarized from a theoretical perspective. Specifically, various two-dimensional materials and heterogeneous structures employed for water splitting are discussed. Finally, the focus shifts to recent progress in the development of new materials for light absorption in the visible region, insights, and strategies in the field. The discussion concludes with an emphasis on recent advancements in the development of new materials, absorption of light in the visible region, insights, and strategies for further exploration and development.*

Received: 11 September 2023

Accepted: 31 December 2023

Page Number: 93-117

### Keywords:

Water Splitting,  
Photocatalyst,  
Solar Energy,  
Heterogeneous Structure,  
Hydrogen Production

### Please Cite this Article Using:

Najafi, N., & Yazdani, F. (2025). A Review of Photocatalytic Water Splitting and Heterogeneous Structures of Photocatalysts. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(136), 93-117, [In Persian].



# مروری بر شکافت فتوکاتالیستی آب و انواع ساختارهای ناهمگون فتوکاتالیست‌ها

نادیا نجفی<sup>۱</sup>، فرشاد یزدانی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

پیام‌نگار: [fyazdani@ccerci.ac.ir](mailto:fyazdani@ccerci.ac.ir)

## چکیده

کاهش استفاده از سوخت‌های فسیلی و افزایش استفاده از سوخت‌های تجدیدپذیر، باعث جلوگیری از آلودگی محیط‌زیست و کاهش دمای هواکره می‌شود. امروزه، به دلیل افزایش جمعیت، افزایش مصرف انرژی چالشی در پیش رو است؛ بنابراین، استفاده از روش‌های ساده و مقرون‌به‌صرفه برای تأمین انرژی ضروری است. یکی از روش‌های این تأمین انرژی، شکافت آب با استفاده از نور خورشید و فتوکاتالیست برای تولید هیدروژن است. در سال‌های اخیر، پیشرفت‌های حاصل از تحقیقات علمی بنیادی تا کاربردهای عملی مقیاس‌پذیر در حوزه شکست آب فتوکاتالیستی تحقق یافته است. در این بررسی، ابتدا عوامل مؤثر در طراحی یک فتوکاتالیست از جمله عوامل فداشونده، اثر نانوذرات، طیف نور خورشید و معرفی فتوکاتالیست‌های در ناحیه نور<sup>۱</sup> UV بررسی شد. سپس، پیشرفت‌های اخیر مواد دوبعدی و ساختارهای ناهمگون برای کاربردهای شکست آب از دیدگاه نظری خلاصه شد که به‌طور خاص، تعدادی از مواد دوبعدی و ساختارهای ناهمگون مورد استفاده برای شکافت آب بحث و بررسی شد. در نهایت، بر پیشرفت‌های اخیر در زمینه توسعه مواد جدید جاذب نور در ناحیه مرئی، نگرش و راه‌بردها تمرکز شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۰

شماره صفحات: ۹۳ تا ۱۱۷

## کلیدواژه‌ها:

شکافت آب،

فتوکاتالیست،

انرژی خورشیدی،

ساختار ناهمگون،

تولید هیدروژن

\* تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

نجفی، نادیا، و یزدانی، فرشاد. (۱۴۰۳). مروری بر شکافت فتوکاتالیستی آب و انواع ساختارهای ناهمگون فتوکاتالیست‌ها، نشریه مهندسی شیمی ایران،

۲۳(۱۳۶)، ۹۳-۱۱۷.

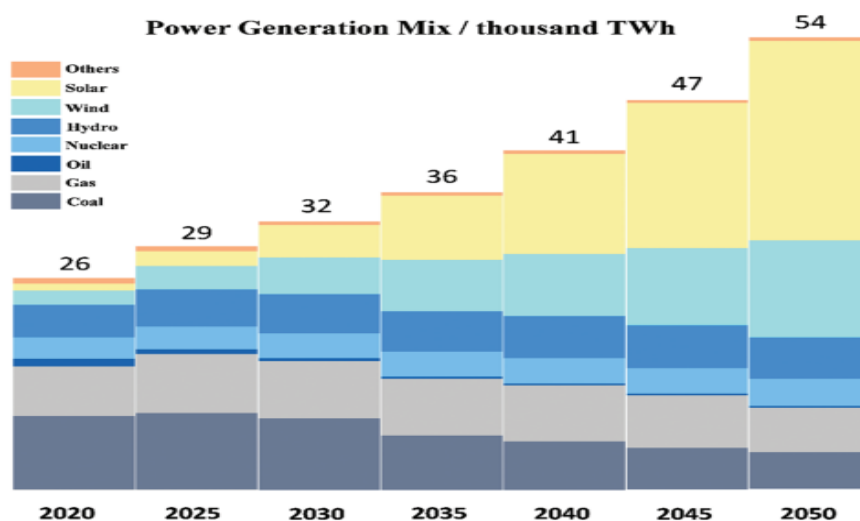
۱. مقدمه

دی‌اکسیدکربن و نیتروژن به‌وسیله فرایندهای کاتالیزوری در تولید سوخت و مواد شیمیایی ارزشمند استفاده کرد. به‌طور خاص، روش‌های فتوشیمیایی جذابیت زیادی دارد، زیرا راه‌حل‌های فناورانه ساده را که فقط به آب و فتوکاتالیست برای تسهیل شکافت آب نیاز دارد، ارائه می‌دهد [۳،۴].

یکی دیگر از کاربردهای انرژی خورشیدی، تولید توان است که اهمیت این انرژی تجدیدپذیر را بیش‌ازپیش نشان می‌دهد. اگرچه مصرف انرژی اولیه جهان در سال ۲۰۲۰ به‌علت همه‌گیری کووید-۱۹، ۴/۵ درصد کاهش یافت، لکن سهم استفاده از انرژی خورشیدی به‌میزان ۲۰ درصد افزایش یافت. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده‌است، پیش‌بینی می‌شود که بیش از ۵۰ درصد تولید جهانی توان تا سال ۲۰۳۵ از منابع تجدیدپذیر تأمین شود که بیشتر آن انرژی خورشیدی خواهد بود [۵].

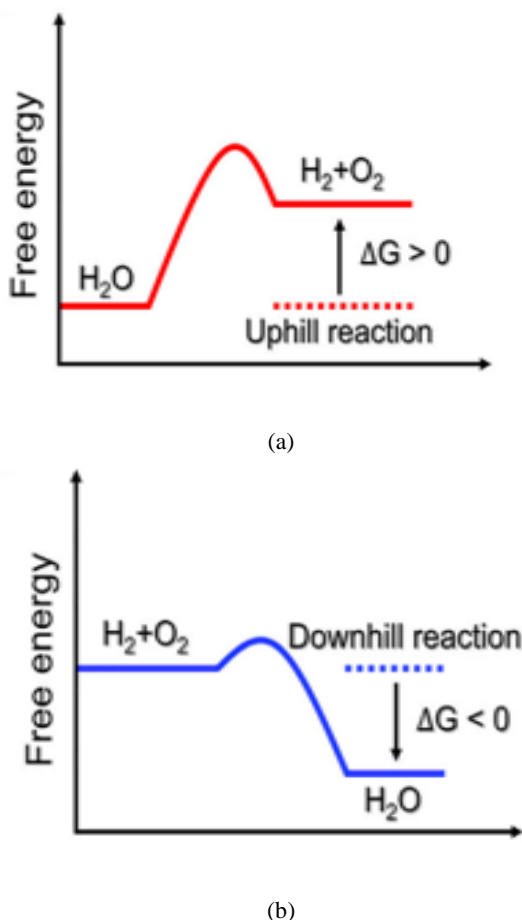
اگرچه تولید کنونی هیدروژن از انرژی‌های تجدیدپذیر سهم کمی از کل هیدروژن تولیدی را تشکیل می‌دهد و بخش عمده از سوخت‌های فسیلی تولید می‌شود؛ اما در برنامه‌ریزی آتی آژانس بین‌المللی انرژی، نسبت تولید هیدروژن از انرژی‌های تجدیدپذیر، به‌ویژه با استفاده از فناوری‌های تولید هیدروژن خورشیدی به‌تدریج افزایش خواهد یافت [۶].

افزایش جمعیت، همراه با رشد پرشتاب بسیاری از اقتصادهای درحال توسعه، نشان می‌دهد که تقاضا برای انرژی ممکن است تا نیمه‌های قرن ۲۱ به بیش از دوبرابر برسد. انرژی خورشیدی فراوان، پاک و ارزان است و خورشید هر روز بر زمین می‌تابد. میانگین سالانه انرژی خورشیدی که بر روی زمین می‌تابد بیش از ۱۷۰۰۰۰ تراوات است، اما مصرف سالانه انرژی جهان تنها ۳۰ تراوات در سال است؛ بنابراین، انرژی خورشیدی که در چند ساعت بر زمین می‌تابد، حتی می‌تواند مصرف انرژی سالانه جهان را تأمین کند [۱،۲]. استفاده از سوخت‌های فسیلی در تولید انرژی منجر به انتشار مقادیر زیادی دی‌اکسیدکربن شده‌است. این امر، افزایش دمای سطح زمین و تغییرات آب‌وهوایی را در پی داشته‌است. با پوشش اثرات تغییرات آب‌وهوایی، جامعه ما مجبور است به‌سوی منابع انرژی تجدیدپذیری متمایل شود که گازهای گلخانه‌ای کمتری منتشر می‌کند. انتظار می‌رود که نور خورشید و سایر منابع انرژی تجدیدپذیر، بیشتر انرژی الکتریکی مورد نیاز را در آینده تأمین کند. با این وجود، چالش عمده در زمینه انرژی الکتریکی، ذخیره آن است که ممکن است برای استفاده انبوه، به‌ویژه در وسایل نقلیه، مشکلاتی ایجاد کند. هیدروژن به‌عنوان سوخت قابل ذخیره شناخته شده و می‌تواند بر این محدودیت‌ها غلبه کند. هم‌چنین می‌توان از هیدروژن برای تثبیت



شکل ۱. میزان تولید جهانی توان از منابع تجدیدپذیر و تجدیدناپذیر [۵].

Figure 1. Global power generation from renewable and non-renewable sources [5].



شکل ۲. تغییر انرژی آزاد گیبس برای (a) شکافت کلی آب و (b) واکنش بین  $H_2$  و  $O_2$ .

Figure 2. Gibbs free energy change for (a) the total water splitting and (b) the reaction between  $H_2$  and  $O_2$  [7].

در مقیاس زیر میکرون) در سه مرحله انجام می‌شود. در شکل (۳) این مراحل نشان داده شده‌است: در مرحله اول، با تابش نور، فتوکاتالیست انرژی فوتون را که بیشتر از گاف انرژی ماده است، جذب می‌کند و جفت الکترون-حفره تحریک شده تولید می‌کند. مرحله دوم، مهاجرت الکترون‌ها ( $e^-$ ) و ایجاد حفره‌ها ( $h^+$ ) است. در حالی که الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانایی حرکت می‌کند، حفره‌ها در نوار ظرفیت باقی می‌ماند. در طی این مرحله، الکترون‌ها و حفره‌ها می‌تواند دوباره با هم ترکیب شود، فرایندی که معمولاً در فتوشیمی اتفاق می‌افتد و به آن سرکوب الکترون و حفره می‌گویند؛ این، یکی از عواملی است که بر عملکرد فتوکاتالیست تأثیر منفی می‌گذارد. به دلیل وجود گاف انرژی، جفت‌های الکترون-حفره تولید شده می‌تواند پیش از ترکیب مجدد به سطح یک نیمه‌رسانا مهاجرت کند. در مرحله سوم، الکترون‌ها و حفره‌های برانگیخته به

مطالعات اخیر نشان داده‌است که مواد ۲ بعدی و ساختارهای ناهمگون، برتری‌های متعددی برای فتوکاتالیست‌های شکست آب ارائه می‌کند. در این بررسی، ما پیشرفت مواد دوبعدی و ساختارهای ناهمگون را برای کاربردهای تقسیم آب از دیدگاه نظری موضوع بحث قرار داده‌ایم. موارد زیر نیز در گستره بحث، بررسی خواهد شد: (الف) اصول و سازوکار شکافت کلی آب و مشخصه‌های ارزیابی فعالیت فتوکاتالیست.

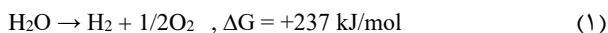
(ب) عوامل مؤثر در طراحی یک فتوکاتالیست؛ از جمله طیف تابش نور خورشید، عوامل فداشونده و اثر نانوذرات.

(ج) فتوکاتالیست‌های ساختار ناهمگون دوبعدی نوع III, III, I, S و Z.

(د) تحقیقات اخیر بر روی فتوکاتالیست‌ها در محدوده نور UV مرئی.

## ۲. اصول ترمودینامیکی شکافت آب

شکافت کلی آب (OWS) فتوکاتالیستی به دلیل پایداری بالای پیوندهای قوی O-H در  $H_2O$ ، ذاتاً یک فرایند چالش برانگیز است. این واکنش از نظر انرژی در سربالایی قرار دارد (شکل (۲-ا)) و برای شکافتن ۱ مول آب به ۲۳۷ کیلوژول انرژی نیاز است (معادله (۱)).



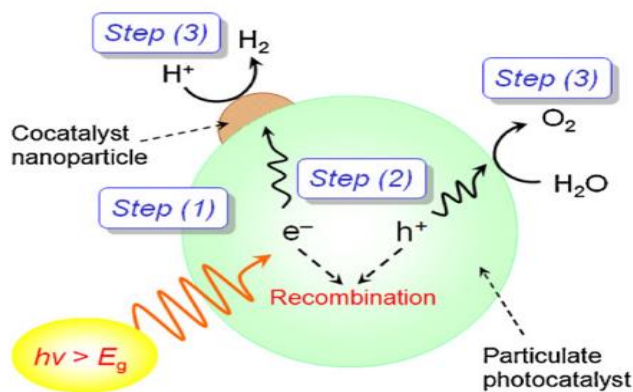
برعکس، واکنش مستقیم بین  $H_2$  و  $O_2$  بسیار گرمازا است (شکل (۲-ب)) که از نظر ترمودینامیکی بسیار محتمل‌تر از شکافت کلی آب است [۷].

به‌طور کلی، از نظر ترمودینامیکی، پتانسیل خارجی ۱/۲۳ ولت برای انجام واکنش تجزیه آب کافی است؛ ولی، به دلیل سد انرژی اضافی در فرایند واکنش، یک مازاد پتانسیل اجتناب‌ناپذیر وجود دارد و ولتاژ تجزیه واقعی آب اغلب بیش از ۱/۸ ولت است. بنابراین، به‌منظور بهبود کارایی سامانه تبدیل انرژی، کاهش مازاد پتانسیل باید به‌عنوان اولویت طراحی الکتروکاتالیست در نظر گرفته شود [۸].

## ۳. مراحل شکافت فتوکاتالیستی آب

شکافت آب بر روی سطح یک فتوکاتالیست نیمه‌هادی

### 1. Overall Water Splitting

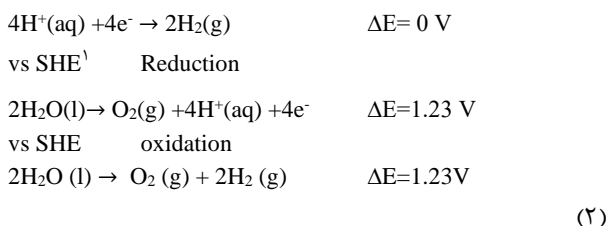


شکل ۳. فرایندهای مرتبط با شکافت فتوکاتالیستی آب بر روی یک ذره نیمه‌هادی [۹].

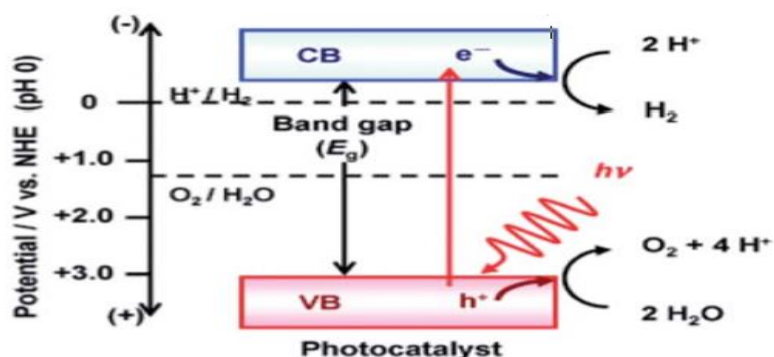
Figure 3. Processes related to photocatalytic water splitting on a semiconductor particle [9].

حامل‌های بار و بهبود کیفیت مکان‌های فعال سطح برای افزایش واکنش‌های جذب در ساخت فتوکاتالیست لحاظ می‌شود. همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده‌است، برای شکافت فتوکاتالیستی آب، باید موقعیت‌های نوار هدایت حداقل  $(CBM)^2$  فتوکاتالیست‌ها منفی‌تر از پتانسیل کاهش آب  $H^+/H_2$  باشد (۰ V در مقابل الکتروود هیدروژن طبیعی  $(NHE)^3$ ) و نیز نوار ظرفیت حداکثر  $(VBM)^4$  مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش آب  $O_2/H_2O$  باشد (+1.23 V در مقابل  $(NHE)$ ). به عبارت دیگر، در حالت مطلوب، یک ماده نیمه‌هادی منفرد باید دارای یک گاف انرژی به اندازه کافی بزرگ باشد؛ بنابراین، حداقل تئوری انرژی فوتون مورد نیاز برای هدایت واکنش شکافت آب  $1/23$  الکترون‌ولت است که مربوط به طول موج نور ۱۰۰۰ نانومتر در ناحیه فرورسرخ نزدیک است [۱۴-۱۲].

واکنش‌های ردوکس کمک می‌کند. مولکول‌های آب به هیدروژن کاهش می‌یابد (معادله (۱)) و اکسید می‌شود (معادله (۲)) تا اکسیژن را در یک مقدار استوکیومتری تشکیل دهد که به این فرایند شکافت کلی آب می‌گویند [۹-۱۱].



به منظور بهبود فعالیت فتوکاتالیستی، سه راهبرد اصلی، گسترش طول موج برانگیختگی از راه حساس کردن با نور، کاهش نوترکیبی



شکل ۴. نمودار انرژی شکافت آب فتوکاتالیستی [۱۲].

Figure 4. Photocatalytic water splitting energy diagram [12].

1. Standard Hydrogen Electrode      2. Conduction Band Minimum      3. Normal Hydrogen Electrode      4. Valence Band Maximum

تنها ۵ درصد از کل انرژی خورشیدی را تشکیل می‌دهد. از سوی دیگر، فلزهای مختلف گروه هشتم جذب عالی نور در محدوده نور مرئی و فرورسرخ را نشان می‌دهند که ۹۰ تا ۹۶ درصد کل انرژی خورشیدی را تشکیل می‌دهد. طبق مطالعه‌ای در سال ۲۰۲۰ مشخص شد که کاتالیزور  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  خواص فوتوثرمال بسیار خوبی نشان می‌دهد؛ زیرا نور فرورسرخ اثر گرمایی ایجاد می‌کند که واکنش ساباتیه (فرایندی شیمیایی است که طی آن متان و آب از واکنش هیدروژن با دی‌اکسیدکربن در دماهای بالا به شکل بهینه ۳۰۰-۴۰۰ درجه سلسیوس و فشار حدود ۳ مگاپاسکال و در حضور کاتالیزور نیکل تولید می‌شود) را هدایت می‌کند، در حالی که نور UV-vis باعث ایجاد فضای خالی اکسیژن در کاتالیزور می‌شود که واکنش برگشت تولید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن را بهبود می‌بخشد. بر این اساس، در شدت نور برابر، طیف نور فرودی با توزیع بیشتر فوتون‌هایی با انرژی بالاتر، واکنش متاناسیون (واکنش معکوس تبدیل بخار متان) را به میزان بیشتری تسریع می‌کند [۱۶، ۱۷]. در ادامه، برخی از پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه شکافت فتوکاتالیستی آب، تحت نور مرئی و پرتو UV بررسی می‌شود.

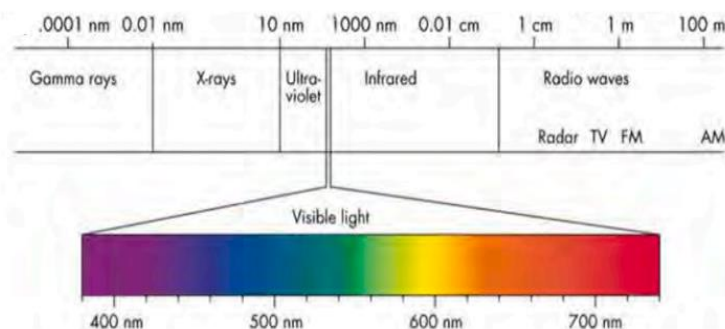
#### ۵. فتوکاتالیست‌های تحت تابش UV

ارزیابی و گزارش داده‌های فتوکاتالیست به روشی استاندارد و دقیق در زمینه فتوکاتالیز حیاتی است. ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی یک کاتالیست خاص اغلب از نظر مقدار گازهای تولیدشده ( $\text{H}_2$  یا  $\text{O}_2$ ) در قالب دوره‌های زمانی نشان داده می‌شود. در ادامه، چندین مشخصه که می‌تواند به عنوان یک معیار قابل اعتماد برای مقایسه عملکرد فتوکاتالیست‌ها باشد، معرفی می‌شود.

همچنین، اگرچه تعداد زیادی از مواد دارای گاف انرژی مناسب وجود دارد، اما تعداد بسیار کمی هست که به عنوان یک فتوکاتالیست برای شکافت کلی آب عمل می‌کند. برای استفاده از انرژی خورشیدی به عنوان منبع انرژی اولیه در تولید هیدروژن از شکافت آب، به یک فتوکاتالیست فعال نور مرئی با گاف انرژی باریک و توانایی بالا برای جداسازی و انتقال حامل‌های بار القاشده به وسیله نور نیاز است. باین وجود، باریک کردن گاف انرژی باعث کاهش نیروی محرکه برای جداسازی بار و واکنش‌های سطحی می‌شود؛ زیرا باز ترکیب بار در مقیاس زمانی بسیار سریع (پیکوثانیه- میلی ثانیه) اتفاق می‌افتد و به شدت با جداسازی بار تولیدشده به وسیله نور رقابت می‌کند [۵، ۱۵].

#### ۴. انواع تابش نور

شش نوع مختلف تابش وجود دارد که در شکل (۵) نشان داده شده است؛ شامل پرتوهای گاما، پرتو ایکس، پرتو ماورای بنفش (UV)، نور مرئی، فرورسرخ و امواج رادیویی که بر اساس طول موج‌های صعودی مرتب شده است. خورشید عمدتاً پرتوهای فرابنفش، نور مرئی و پرتو فرورسرخ ساطع می‌کند که در این میان پرتو UV حدود ۵٪ از تابش خورشیدی را تشکیل می‌دهد، در حالی که نور مرئی و پرتو فرورسرخ نزدیک ۹۰٪ از نور خورشید را شامل می‌شود. در واقع، نور خورشید از حدود ۴٪ نور فرابنفش، ۴۳٪ از نور مرئی و ۵۲٪ از نور فرورسرخ نزدیک تشکیل شده است؛ بنابراین، یک کاتالیزور مناسب به استفاده بهینه از انواع مختلف تابش انرژی خورشیدی نیاز دارد. به عنوان مثال، نیمه‌هادی‌هایی با گاف انرژی گسترده عمدتاً از تابش فرابنفش استفاده می‌کنند، در حالی که UV



شکل ۵. گستره طیف الکترومغناطیسی [۱۶].

Figure 5. Range of the electromagnetic spectrum [16].

نور فرابنفش (UV) دشوار است؛ بنابراین، شکافت آب با استفاده از فتوکاتالیست‌های فعال در ناحیه مرئی<sup>۶</sup> (Vis) ( $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ) که بیشتر نور خورشید را تشکیل می‌دهد، برای رسیدن به این هدف ضروری است [۲۰].

فتوکاتالیست‌های برانگیخته با نور UV جزو اولین مواردی هستند که از زمان اولین گزارش در مورد واکنش شکافت آب با استفاده از فتوکاتالیزور  $\text{TiO}_2$  در سال ۱۹۷۲ مطالعه شد. به منظور بهبود راندمان تولید هیدروژن و کاهش هزینه تولید هیدروژن، برخی از محققان توجه ویژه‌ای به کشف فتوکاتالیست‌های کارآمد دارند. اغلب فتوکاتالیست‌ها اکسید، سولفید و یا نیتريد کاتیون‌های فلزی با آرایش‌های  $d^0$  و  $d^{10}$  است. بیشتر این فتوکاتالیست‌ها، اکسیدهای فلزهای واسطه گروه IV-VI با پیکربندی الکترونیکی  $d^0$  ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  و  $\text{W}^{6+}$  و  $\text{MO}^{6+}$ ) و عناصر گروه III-V با پیکربندی الکترونیکی  $d^{10}$  ( $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  و  $\text{Sb}^{5+}$ ) و اکسیدهای فلزی با پیکربندی الکترونیکی  $f^0$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ) و فتوکاتالیست‌های غیراکسیدی است. فتوکاتالیست‌های وابسته به تابش UV دارای گاف انرژی بزرگ‌تر از ۳ الکترون‌ولت است.  $\text{TiO}_2$  با داشتن یک گاف انرژی بزرگ (آناناز: ۳/۲ الکترون-ولت) و به دلیل پایداری نوری، سمی نبودن و فعالیت بالا (در تابش UV  $387 \text{ nm} < \lambda$  نانومتر) متداول‌ترین فتوکاتالیست مورد استفاده است [۲۴-۲۱].

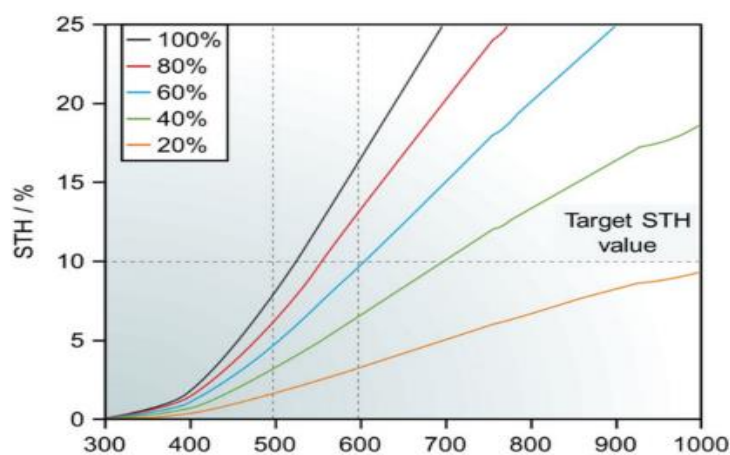
بازده کوانتومی واقعی<sup>۱</sup> (IQE): بازده کوانتومی واقعی همان بازده کوانتومی داخلی است که برحسب تعداد الکترون‌های واکنش‌دهنده تقسیم بر تعداد کل فوتون‌های جذب‌شده در یک دوره معین تعریف می‌شود. با این حال، با توجه به این که اندازه‌گیری فوتون‌های جذب‌شده واقعی به وسیله فتوکاتالیست‌ها به دلیل پراکندگی نور، انعکاس و غیره - در عمل - غیرممکن است، محاسبه راندمان کوانتومی ظاهری<sup>۲</sup> (AQE) به عنوان جای‌گزینی برای اندازه‌گیری فوتون‌های تابیده شده، انتخاب شده است که با استفاده از یک آشکارساز مانند ترموپیل یا فتودیود سیلیسیم (Si) امکان‌پذیر است.

بازده کوانتومی ظاهری<sup>۳</sup> (AQY) یا راندمان کوانتومی ظاهری (AQE) تعداد الکترون‌های واکنش‌دهنده تقسیم بر تعداد فوتون‌های تابش شده است.

نسبت نور خورشید به هیدروژن<sup>۴</sup> (STH) انرژی خروجی از تولید هیدروژن تقسیم بر انرژی نور خورشید برخوردار است.

راندمان کوانتومی خارجی<sup>۵</sup> (EQE) به طور کلی به عنوان جریان نوری جمع‌آوری شده در هر شار فوتون تابش‌شده، به عنوان تابعی از طول موج روشنایی تعریف می‌شود [۵، ۱۸، ۱۹].

برای تحقق استفاده عملی از فتوکاتالیست‌های شکافت آب، STH باید تا حدود ۱۰٪ بهبود یابد. همان‌طور که در شکل (۶) نشان داده شده است، دستیابی به  $\text{STH} = 10\%$  تنها با استفاده از



شکل ۶. بازده کوانتومی ظاهری مختلف (AQYs) که محدوده معمولی ۲۰-۱۰۰٪ را پوشش می‌دهد. خطوط بریده نشان‌دهنده راندمان STH در AQYهای مختلف با حداکثر طول موج قابل اجرا ۵۰۰ یا ۶۰۰ نانومتر و مقدار STH هدف ۱۰٪ است [۲۰].

Figure 6. Different apparent quantum efficiencies (AQYs) covering the typical range of 20–100%. Dashed lines indicate STH efficiencies at different AQYs with a maximum applicable wavelength of 500 or 600 nm and a target STH value of 10% [20].

1. Internal Quantum Efficiency  
 4. Solar-to-Hydrogen

2. Apparent Quantum Efficiency  
 5. External Quantum Efficiency

3. Apparent Quantum Yield  
 6. Visible

کاتالیزورهای اکسید فلزی  $d^0$  و  $d^{10}$  تحت تابش نور UV را نشان می‌دهد. این فتوکاتالیست‌ها بیشترین میزان فعالیت فتوکاتالیستی را بعد از  $SrTiO_3:Al$  دارد. هم‌چنین در سال ۲۰۰۳، فتوکاتالیست  $NaTaO_3:La$  (با شکاف باند ۴ الکترون‌ولت) با بارگذاری NiO مطالعه شده که AQE شگفت‌انگیز ۵۶٪ را تحت تابش نور تک‌رنگ در ۲۷۰ نانومتر نشان داد [۲۷]. از آنجایی که امکان زیادی برای برگشت الکترون به حفره وجود دارد، شکافت کلی آب با راندمان کوانتومی خارجی (EQE) بیش از ۵۰٪، حتی در هنگام استفاده از فتوکاتالیست‌های پاسخگو به پرتو فرابنفش، به‌ندرت گزارش شده‌است؛ بنابراین، تعیین این که آیا یک راندمان کوانتومی داخلی ۱۰۰٪ را می‌توان با مهار کامل انتقال الکترون به محل اولیه خود، در یک ساختار فتوکاتالیست به‌دست آورد، مهم است. در واقع، بسیاری از فتوکاتالیست‌های پیشرفته جامد معدنی، مانند  $SrTiO_3$  تقویت‌شده، فقط نور آبی، بنفش و فرابنفش را جذب می‌کنند و توسعه مواد معدنی که در سمت قرمز طیف مرئی فعال باشد نیز چالشی برای محققان است. با این حال،  $SrTiO_3$  یک ماده فتوکاتالیستی مناسب برای ارزیابی راندمان کوانتومی است. این ترکیب یک فتوکاتالیست با مشخصه خوب با گاف انرژی ۳/۲ الکترون‌ولت است و راندمان کوانتومی خارجی آن برای شکافت آب

منبع نور مطلوب برای شکافت فتوکاتالیستی آب، نور خورشید است. برای کاتالیست‌های نوری اکسید تیتانیوم سه نوع منبع نور شامل نور خورشید، نور فرابنفش (UV) و نور مرئی معرفی شده‌است. در شرایط یکسان از نظر عوامل فداشونده و کاتالیزورهای کمکی، عملکرد فتوکاتالیست‌های مبتنی بر اکسید تیتانیوم در زیر نور خورشید و نور UV بهتر از تابش نور مرئی است که یک‌راست به محدوده باند گسترده آن‌ها مرتبط است. با توجه به تنوع منابع نور، پیشنهاد منبع نور بدین صورت است که براساس خواص جذب نور فتوکاتالیست، منبع نور مناسب تطبیق داده و سعی می‌شود تا از نور خورشید به‌عنوان منبع نور برای رفع نیازهای واقعی استفاده شود [۲۵].  $Ga_2O_3$  یک اکسید بسیار فعال با پیکربندی  $d^{10}$  برای شکافت فتوکاتالیستی آب تحت نور فرابنفش هنگامی که با NiO آرایش یافته و به‌ویژه هنگامی که با Zn تقویت شده‌است، به‌عنوان یک فتوکاتالیست خوب عمل می‌کند. با این حال، تنها نور UV که فقط به مقدار کم در پرتو نور خورشید وجود دارد، برای تولید حامل بار کارایی دارد. در مورد  $Ga_2O_3$  خالص استفاده از نور UV-C ضروری است.  $Ga_2O_3:Zn$  به‌عنوان یک فتوکاتالیست اکسیدی با پیکربندی  $d^{10}$  برای شکافت آب تحت تابش UV گزارش شده‌است که فعالیت فتوکاتالیستی بالایی دارد [۲۶]. جدول (۱) فعالیت تولید هیدروژن

جدول ۱. فعالیت تولید  $H_2$  کاتالیزورهای اکسید فلزی  $d^0$  و  $d^{10}$  تحت تابش نور UV [۲۱].

Table 1.  $H_2$  production activity of metal oxide catalysts  $d^0$  and  $d^{10}$  under UV light irradiation [12].

semiconductor	Co-Catalyst	Bandgap (ev)	$H_2$ activity ( $\mu\text{mol/h}$ )	AQY(%)
$La_2Ti_2O_7:Ba$	$NiO_x$	3.26	5000	50
$SrTiO_3:Al$	$Rh_{2-y}CryO_3$	3.2	550	30 at 300 nm
$SrTiO_3:Al$ (200–500 nm)	$Rh_{2-y}CryO_3$	3.2	1372	56 at 365 nm
$SrTiO_3:Al$	$MoO_y/RhCrO_x$	3.2	1800	69 at 365 nm
$NaTaO_3$	$NiO$	4	3390	20 at 270 nm
$NaTaO_3:La$	$NiO$	4.1	19800	56 at 270 nm
$Ga_2O_3:Zn$	$NiO$	4.4	4100	20
$Ga_2O_3:Zn$	$Rh_{0.5}Cr_{1.5}O_3$	4.4	32000	71 at 254 nm

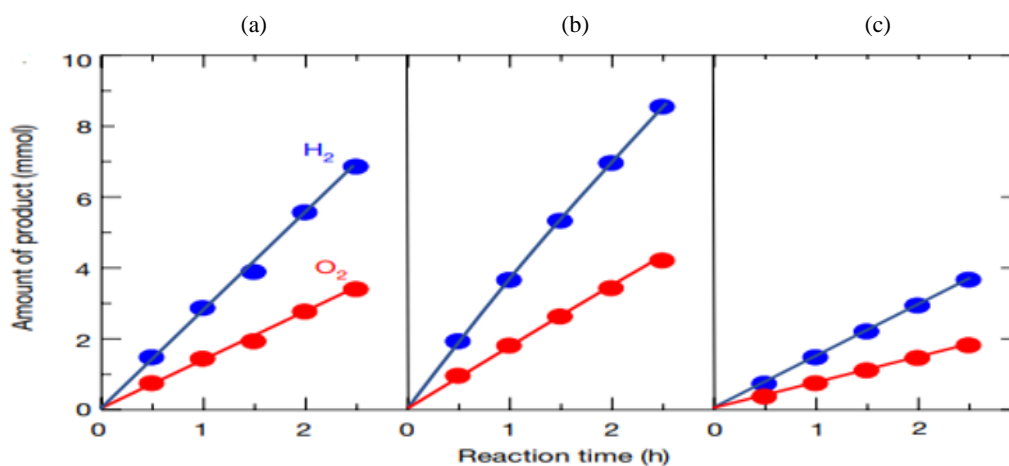
طول موج‌ها است. راندمان انرژی خورشیدی به هیدروژن تحت تابش نور خورشید شبیه‌سازی شده ۰/۶۵٪ بود؛ زیرا ماده فقط قادر به جذب نور UV است که کمتر از ۵٪ از تابش خورشید را که به سطح زمین می‌رسد، تشکیل می‌دهد. در موردی دیگر گزارش شده است که شکافت آب فتوکاتالیستی SrTiO<sub>3</sub>:Al به حداکثر STH ۰/۷۶٪ در یک آرایه ۱۰۰ مترمربعی از راکتورهای پانلی که در طول چندین ماه کار می‌کند، می‌رسد. این آرایه ایمنی، دوام، سادگی و هزینه کم را برای طراحی و نگهداری سامانه نشان داد، بنابراین، اگرچه STH ۰/۷۶٪ است؛ اما هنوز از بازدهی برای رسیدن به هدف تجاری فاصله دارد [۲۸-۳۰].

#### ۵-۱ اثر عامل فداشونده در شکافت فتوکاتالیستی آب

در بیشتر واکنش‌های فتوکاتالیستی تولید هیدروژن، حفره‌ها به وسیله عامل فداشونده (مانند تری اتیل آمین، تری اتانول آمین، اسید لاکتیک، اسید فرمیک و سولفیت سدیم) مصرف می‌شود. در برخی از موارد، اکسایش فتوکاتالیستی ترکیبات آلی با استفاده از فتوحفره‌های تولیدشده گزارش شده و ترکیب آلی نقش عامل فداشونده داشته است [۳۱].

به طور کلی طی سال‌های گذشته با استفاده از پالایش‌های مختلف تا ۶۹٪ بهبود یافته است. طبق تحقیق سال ۲۰۲۰، فعالیت شکافت آب SrTiO<sub>3</sub>:Al بارگذاری شده از راه تجزیه نوری یا روش‌های اشباع معمولی با گونه‌های Cr، Rh و Co به عنوان کاتالیست‌های کمکی حساب شد که در شکل (۷) نشان داده شده است. فتوکاتالیست بارگذاری شده با Rh (۰/۱ درصد وزنی) و متعاقباً با Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (۰/۰۵ درصد وزنی) از راه تجزیه نوری دومرحله‌ای، هیدروژن و اکسیژن را در نسبت استوکیومتری مورد انتظار در شکافت آب تولید کرد (شکل (۷) c). اضافه شدن رسوب نوری CoOOH (۰/۰۵ درصد وزنی) بر روی این نمونه، فعالیت شکافت آب را بیشتر افزایش داده است (شکل (۷) b). این فتوکاتالیست‌ها که با تجزیه متوالی نوری اصلاح شده است، آب را تقریباً ۲ و ۲/۵ برابر سریع‌تر از نمونه‌ای که به وسیله اشباع هم‌زمان با Rh-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (۰/۱ درصد وزنی هر فلز) بارگذاری شده، می‌شکند (شکل (۷) a).

مقادیر راندمان کوانتومی خارجی در ۳۵۰ نانومتر، ۳۶۰ نانومتر و ۳۶۵ نانومتر به ترتیب ۰/۹۵/۷، ۰/۹۵/۹ و ۰/۹۱/۶٪ تعیین شده است. ادعا شده که این‌ها بالاترین مقادیر یافت شده برای یک فتوکاتالیست شکافت آب است. مقادیر راندمان کوانتومی خارجی در ۳۷۰ نانومتر و ۳۸۰ نانومتر به ترتیب به ۰/۵۹/۷ و ۰/۳۳/۶٪ کاهش یافته که در نتیجه کاهش جذب نور و احتمالاً راندمان کوانتومی داخلی پایین‌تر در این



شکل ۷. شکافت آب بر روی SrTiO<sub>3</sub>:Al بارگذاری شده با کاتالیست‌های کمکی مختلف (a) با (۰/۱ درصد وزنی Rh، ۰/۱ درصد وزنی Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (b) با (۰/۱ درصد وزنی Rh، ۰/۰۵ درصد وزنی Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ۰/۰۵ درصد وزنی CoOOH) (c) با (۰/۱ درصد وزنی Rh، ۰/۰۵ درصد وزنی Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [۲۹].

Figure 7. Water splitting on SrTiO<sub>3</sub>:Al loaded with different co-catalysts (a) with (0.1 wt% Rh, 0.1 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (b) with (0.1 wt% Rh, 0.05 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.05 wt% CoOOH) (c) with (0.1 wt% Rh, 0.05 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [29].

کاهش می‌دهد، نسبت داده شده است. سهم مهم دیگر مربوط به حضور یون‌های کربنات ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) در ناحیه لایه‌ای LDH-MgAl است که به عنوان تله برای فتوحفره‌های تولید شده عمل و به تشکیل هیدروژن کمک می‌کند [۳۴].

### ۶. تقسیم‌بندی ساختارهای ناهمگون دوبعدی

تابه امروز، روش‌های زیادی برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی، از جمله تقویت به کمک ناخالصی، رسوب فلز نجیب، بهینه‌سازی ساختاری، پیوندزنی (هیبریداسیون) سطح و ایجاد پیوند ساختار ناهمگون نیمه‌رسانا انجام شده است. در میان آن‌ها، ایجاد ساختار ناهمگون یکی از امیدوارکننده‌ترین راه‌بردها برای رفع مشکل بازترکیبی حامل بار است. علاوه بر این، برای یک ماده نیمه‌رسانای خالص، جمع‌آوری فوتون‌های خورشیدی کافی و حفظ توانایی‌های ردوکس بسیار بالا به‌طور هم‌زمان، چالش‌برانگیز است. قدرت ردوکس با کاهش گاف انرژی به‌خطر می‌افتد. در نتیجه، ساختار ناهمگون متشکل از نیمه‌هادی‌های مختلف ترکیب شده در آرایش‌های منحصر به فرد به عنوان یک روش جذاب برای غلبه بر محدودیت‌های مواد خالص ظاهر می‌شود. در واقع، ترکیب دو نیمه‌هادی مختلف برای ساخت ساختارهای ناهمگون، نه تنها باعث کاهش فاصله باند می‌شود، بلکه الکترون‌ها و حفره‌ها را از هم جدا می‌کند [۳۷-۳۵].

بر اساس ترازهای لبه نواری اجزای دو نیمه‌هادی، ساختارهای ناهمگون ( $\text{HS}^{\text{I}}$ ) دوبعدی را می‌توان به سه نوع مختلف، نوع I، نوع II و نوع III طبقه‌بندی کرد. یک طرحواره از جداسازی حامل ناشی از نور در ساختارهای ناهمگون نوع I، نوع II و نوع III در شکل (۸) نشان داده شده است.

### ۶-۱ ساختار ناهمگون نوع I

وقتی  $E(\text{SCA})_{\text{VBM}} > E(\text{SCB})_{\text{CBM}} > E(\text{SCA})_{\text{CBM}}$ ، ساختار ناهمگون به عنوان نوع I نام‌گذاری می‌شود. از آنجایی که الکترون‌ها (حفره‌ها) مستعد حرکت به سمت پایین (به سمت بالا) یا انرژی‌های پایین‌تر هستند، حامل‌ها در ساختارهای ناهمگون نوع I تمایل دارند تا در جزء بافاصله نوار کوچک‌تر تجمع کنند. این ساختار باعث تسریع ترکیب مجدد حامل‌های القاشده

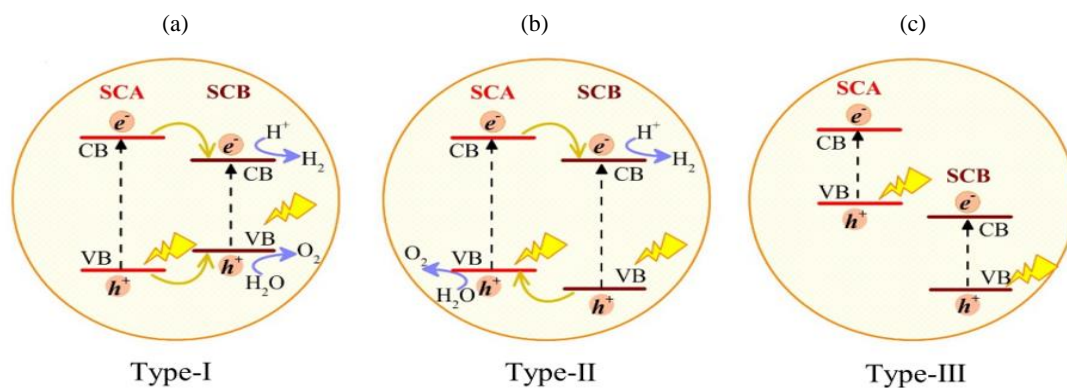
گزارش شده است که لایه‌های شفاف و نازک ZnS برای تولید هیدروژن در زیر نور UV استفاده شده است. در این تحقیق حداکثر نرخ تولید هیدروژن در فیلم‌های ZnS تیره (۶۵۵ میکرومول بر ساعت بر گرم) در مقایسه با لایه‌های ZnS شفاف (۱۸۷ میکرومول بر ساعت بر گرم) ۲۵۰٪ بیشتر بود. هم‌چنین نرخ تولید هیدروژن تا ۲۹۰۰ و ۵۲۰۰ میکرومول بر ساعت بر گرم برای فیلم‌های ZnS شفاف و ZnS تیره، به ترتیب با حضور عامل فداشونده  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  افزایش یافته است [۳۲].

### ۵-۲ اثر نانوذره در شکافت فتوکاتالیستی آب

همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد، وجود یک ماده فعال نوری یک نیاز اساسی برای تبدیل کارآمد انرژی خورشیدی به شیمیایی است. تا به امروز، انواع مختلفی از مواد نانو ساختار به عنوان فتوکاتالیست گزارش شده است. برتری کلیدی استفاده از مواد نانو ساختار اندازه کوچک ذرات است که نسبت سطح به حجم بزرگی را به دست می‌دهد؛ بنابراین، نانوذرات دارای تعداد بیشتری از مکان‌های فعال کاتالیزوری در سطح در مقایسه با ماده توده است و از این رو، نرخ انجام بالای از واکنش‌های ردوکس (اکسایش-کاهش) را فراهم می‌کند. علاوه بر این، مقدار گاف انرژی یک نانوماده (که به عنوان فتوکاتالیست عمل می‌کند) برای تعیین میزان جذب نور به وسیله آن ماده حیاتی است. آشکار است که نانومواد به دلیل کاهش اندازه خود به ناحیه نانومقیاس، اثرات محصور شدن کوانتومی نشان می‌دهد، بنابراین گاف انرژی نسبتاً بالاتری را برای جذب کارآمد نور مرئی فراهم می‌کند [۳۳]. در سال ۲۰۱۷ گزارش شده است که کامپوزیت‌های هیدروکسید دولایه‌ای ( $\text{LDH}^{\text{I}}(\text{CdS}/\text{MgAl})$ ) به روش هم‌رسوبی<sup>۲</sup> با استفاده از درصد‌های وزنی مختلف CdS (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰) با نسبت مولی ثابت Mg/Al (۱ به ۳) سنتز شده است. فتوکاتالیست LDH-CdS/MgAl ۵٪ بالاترین تولید هیدروژن را با ۱۱۴۸ میکرومول بر گرم پس از ۷ ساعت تحت تابش نور UV در حضور متانول به عنوان یک عامل فداشونده داشته است. فعالیت فتوکاتالیستی خوب این کامپوزیت به اندازه بلور و پراکندگی یک‌نواخت فاز فعال در ماده لایه‌ای که از تجمع ذرات CdS جلوگیری می‌کند و در نتیجه بازترکیب جفت الکترون-حفره را

3. Heterostructure  
4. Semiconductor A  
5. Semiconductor B

1. Layered Double Hydroxide  
2. Co Precipitation



شکل ۸. جداسازی جفت الکترون-حفره در ساختارهای ناهمگون معمولی در اثر تابش نور: نوع (a) نوع I، نوع (b) نوع II و نوع (c) نوع III [۳۸].

Figure 8. Electron-hole pair separation in typical heterogeneous structures upon light irradiation: (a) Type I, (b) Type II and (c) Type III [38].

پیشنهادی توضیح می‌دهد که اتصال ناهمگون نوع I بین نیمه‌رسانای  $Ag_2WO_4$  و  $Ag_2S$  عامل بهبود فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت FOSOAWAS است. در نهایت، آزمایش‌های قابلیت استفاده مجدد و پایداری کافی و جداسازی آسان پیوند ناهمگون FOSOAWAS را ثابت کرد که ممکن است در کاربردهای عملی استفاده شود.

## ۲-۶ ساختار ناهمگون نوع II

ساختار ناهمگون نوع II به صورت  $E(SCA)_{CBM} > E(SCB)_{CBM} > E(SCA)_{VBM} > E(SCB)_{VBM}$  عمل می‌کند. در این مورد، حامل‌های القاشده با نور را می‌توان خودبه‌خود جدا کرد و فرایندهای  $HER^+$  و  $OER^+$  هر یک در گون مختلف انجام می‌شود. این الگو ساختارهای ناهمگون نوع II را برای استفاده به‌عنوان فتوکاتالیزر مزیت می‌بخشد. منظور از جداسازی خودبه‌خود حامل‌های القاشده این است که در فصل مشترک اتصال ساختار ناهمگون، خمش به‌دلیل اختلاف پتانسیل شیمیایی رخ می‌دهد. پدیده خمش در سطح مشترک، میدانی را در داخل ایجاد می‌کند که به‌عنوان پتانسیل محرک برای جفت‌های الکترون-حفره القاشده نوری عمل می‌کند تا در جهت مخالف حرکت کنند، جدایی آن‌ها را افزایش و تولید هیدروژن را افزایش می‌دهد. برای ساخت نوآورانه یک ساختار ناهمگون قوی نوع II، جهت‌گیری نواری دو نیمه‌هادی ضروری است. علاوه بر این، تماس بین نیمه‌هادی‌های مختلف باید به‌اندازه کافی نزدیک باشد. هم‌افزایی یک جفت نیمه‌هادی، مثلاً  $TiO_2$ ، تحت تابش پرتو

به‌وسیله نور می‌شود و برای عملکرد فتوکاتالیستی نامطلوب است [۳۸]. با این حال، فتوکاتالیست‌هایی در این زمینه وجود دارد که دارای عملکرد مناسبی است.

جبار و همکارانش [۳۹]، نانوکامپوزیت‌های  $Ag_2WO_4/Ag_2S$  پوشش داده‌شده با سیلیس مغناطیسی (FOSOAWAS) را با یک روش چندمرحله‌ای برای رفع اشکالات مربوط به فتوکاتالیست‌های منفرد ( $Ag_2WO_4$  خالص و  $Ag_2S$  خالص) و برای روشن شدن تأثیر ناهمگونی نیمه‌رسانا بر بهبود قابل توجه تخریب ترکیبات آلی به‌کمک نور مرئی ارائه کردند. روش سنتز FOSOAWAS طی چهار مرحله انجام شده است. در مرحله اول نانوذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده است. در مرحله دوم نانوذرات  $Fe_3O_4$  با  $SiO_2$  به‌روش استوکیومتری پوشش داده شده است. در مرحله سوم، سیلیس مغناطیسی  $Ag_2WO_4$  به‌روش هم‌رسوبی بر روی کامپوزیت سنتز و کامپوزیت FOSOAWAS تشکیل شده است. در مرحله آخر، سیلیس مغناطیسی  $Ag_2S$  به‌کمک روش سل‌ژل سنتز شده تا فتوکاتالیست FOSOAWAS به‌دست آید. فتوکاتالیست FOSOAWAS (۱ گرم در لیتر) راندمان تخریب نوری عالی (۹۹/۵٪) را در برابر رنگ سرخ کنگو ( $CR = 20ppm$ ) پس از ۱۴۰ دقیقه تابش با نور مرئی نشان داد. این نتیجه، توانایی پیوند ناهمگون را بین گونه‌های  $Ag_2S$  و  $Ag_2WO_4$  برای بهبود کارایی جداسازی جفت فتوالکترون-حفره تولیدشده و کاهش بازترکیب آن‌ها تأیید کرد. مطالعات سینتیکی واکنش نوری CR نشان داد که نرخ تخریب نوری فتوکاتالیست FOSOAWAS به‌ترتیب ۲/۲۶ و ۲/۹۴ برابر بیشتر از  $Ag_2WO_4$  و نانوذرات  $Ag_2S$  خالص بود. سازوکار

2. Hydrogen Evolution Reaction  
3. Oxygen Evolution Reaction

1. Stober

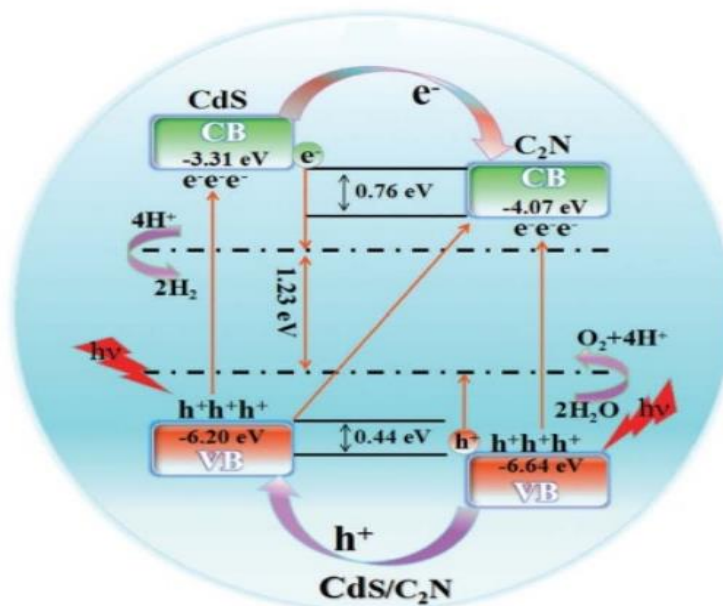
فرابنفش، با نیمه‌هادی فعال در زیر نور مرئی، مانند  $g-C_3N_4$ ، مانند راندمان جذب نور خورشید را افزایش می‌دهد [۳۸،۴۰].

#### ۶-۲-۱ فتوکاتالیست‌های ساختار ناهمگون نوع II

نانوصفحات دوبعدی CdS قادر به تولید هیدروژن فتوکاتالیستی در نور مرئی است. با این حال، عملکرد فتوکاتالیستی CdS به دلیل شکاف نسبتاً بزرگ  $2/77$  الکترون‌ولت رضایت‌بخش نیست. ایجاد ساختار ناهمگون از جمله راه‌بردها برای افزایش فعالیت CdS شامل ترکیب کاتالیست‌های کمکی و اتصال با سایر مواد نیمه‌رسانا است. مطالعه<sup>۱</sup> DFT بر روی یک ساختار ناهمگون دوبعدی CdS/C<sub>2</sub>N لایه‌ای نشان داد که هم‌ترازی نوارهای بین لایه‌ها باعث افزایش جداسازی حامل بار با فتوالکترون‌های تولیدشده- که از CdS به تک‌لایه C<sub>2</sub>N (ML<sup>۲</sup>) مهاجرت می‌کنند- می‌شود [۴۱]. لو و همکاران [۴۲] یک ساختار ناهمگون CdS/C<sub>2</sub>N را برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی پیشنهاد کردند (شکل ۹). فاصله نوار غیرمستقیم  $2/13$  الکترون‌ولت برای ساختار ناهمگون CdS/C<sub>2</sub>N کوچک‌تر از CdS یا تک‌لایه C<sub>2</sub>N است، بدین معنی که ساختار ناهمگون CdS/C<sub>2</sub>N ممکن است از نور مرئی بیشتری در مقایسه با CdS یا C<sub>2</sub>N تک‌لایه استفاده کند. تحت تابش نور خورشید، الکترون‌ها از نوارهای

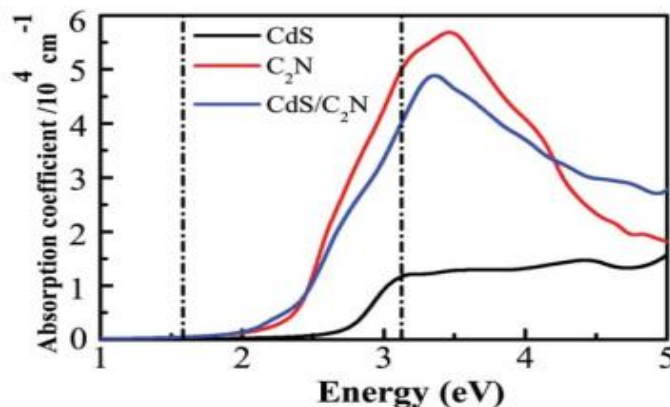
ظرفیت به نوارهای هدایت در هر تک‌لایه برانگیخته می‌شوند. سپس، الکترون‌های تولیدشده بر روی نوار هدایت CdS به دلیل انحراف باند هدایت به سمت نوار هدایت C<sub>2</sub>N حرکت می‌کنند و حفره‌های برانگیخته‌شده بر روی نوار ظرفیت C<sub>2</sub>N به دلیل انحراف نوار ظرفیت مستعد مهاجرت به نوار ظرفیت CdS هستند. در نهایت، فرایند HER در درجه اول در نوار هدایت لایه C<sub>2</sub>N و فرایند OER عمدتاً در نوار ظرفیت لایه CdS رخ می‌دهد که نشان‌دهنده تراز باند نوع II ساختار ناهمگون CdS/C<sub>2</sub>N است [۳۸].

شکل (۱۰) ضریب جذب نوری را به عنوان تابعی از انرژی فوتون نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، ساختار ناهمگون CdS/C<sub>2</sub>N دارای ناحیه جذب نور مرئی گسترده باشدت ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) است. جذب نوری ساختار ناهمگون CdS/C<sub>2</sub>N به وضوح افزایش یافته است و لبه جذب به‌طور چشم‌گیری در مقایسه با تک‌لایه مجزا CdS (که لبه جذب نوری حدود  $2/9$  الکترون‌ولت دارد) در حدود  $0/8$  الکترون‌ولت به سمت پایین جابه‌جا شده است. علاوه بر این، لبه جذب ساختار ناهمگون CdS/C<sub>2</sub>N نسبت به C<sub>2</sub>N به صورت مجزا به دلیل تفاوت اندک در مقادیر شکاف باند، تغییر مکان اندکی دارد [۳۸].



شکل ۹. موقعیت لبه نوار ساختار ناهمگون CdS/C<sub>2</sub>N با توجه به سطوح ردوکس آب [۳۸].

Figure 9. Band edge position of the CdS/C<sub>2</sub>N heterogeneous structure with respect to water redox levels [38].



شکل ۱۰. ضریب جذب نوری تک‌لایه CdS، تک‌لایه C<sub>2</sub>N و ساختار ناهمگون CdS/C<sub>2</sub>N [۳۸].

Figure 10. Optical absorption coefficient of CdS monolayer, C<sub>2</sub>N monolayer and CdS/C<sub>2</sub>N heterogeneous structure [38].

حامل‌های بار به دو تک‌لایه می‌شود. از این‌رو، از ترکیب مجدد آن‌ها جلوگیری می‌کند. انتقال بار از لایه WS<sub>2</sub> به لایه C<sub>2</sub>N انجام می‌شود و بر اساس ترازهای نواری ساختار ناهمگون، آن‌ها دریافتند که لایه C<sub>2</sub>N واکنش تولید هیدروژن (HER) و تک‌لایه تشکیل‌دهنده دیگر (WS<sub>2</sub>)، واکنش تولید اکسیژن (OER) را تسهیل می‌کند.

### ۳-۶ ساختار ناهمگون نوع III

برخلاف ساختارهای ناهمگون نوع I و نوع II، در ساختارهای ناهمگون نوع III نشانی از هم‌پوشانی شکاف نواری وجود ندارد. طبق شکل (۸) ساختار ناهمگون نوع III از رابطه تبعیت می‌کند. بدیهی است که ترازهای نواری ساختار ناهمگون نوع III برای انتقال حامل نور تحریک‌شده نامطلوب است [۳۸]. با این حال، فتوکاتالیست‌هایی که عملکرد نسبتاً مناسبی از خود نشان داده‌اند، وجود دارد.

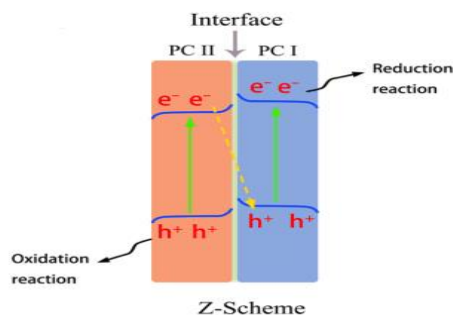
لیو و همکاران [۴۵] فتوکاتالیزور کامپوزیت H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ساختار ناهمگون نوع III مبتنی بر نور مرئی را باروش معمولی سل-ژل سنتز کردند. روش سنتز بدین گونه بود که بوتاکسید تیتانیوم در اتانول پراکنده شد و سپس هیدروکلریک اسید به‌عنوان بازدارنده هیدرولیز اضافه شد. مخلوطی از آب، اتانول، In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 4.5H<sub>2</sub>O، تیوکاربامید به محلول اضافه شد. اسید فسفوتنگستیک (HPW) پراکنده در اتانول به محلول فوق افزوده شد. پس از خشک‌شدن و تبدیل جامد به پودر، فتوکاتالیست در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس

بدیهی است که ساختار نوع II باز ترکیبی حامل نور القاشده را مهار می‌کند که برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی مطلوب است. علاوه بر این، وانگ و همکاران [۳۸] تأیید کردند که سایر ساختارهای ناهمگون مبتنی بر CdS دوبرعی، از جمله CdS/g-C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>، CdS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، CdO/CdS و CdS/ZnO نیز فتوکاتالیست‌های مطلوب برای شکافت آب هستند.

ثابت شده است که ترکیب TMD<sup>۱</sup> و C<sub>2</sub>N<sub>۲</sub> برای تشکیل ساختار ناهمگون لایه‌ای، یک روی کرد بسیار مؤثر برای بهبود خواص الکترونیکی، نوری و فتوکاتالیستی برای این دو جزء است [۴۳]. کومار و همکاران [۴۴] با استفاده از اصول محاسبات اولیه، مشخص کردند که C<sub>2</sub>N دارای تحرک حامل بار قابل مقایسه با گرافن است و همچنین نتایج آن‌ها نشان داد که خواص نوری بهتری نسبت به g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> به دلیل انرژی‌های اتصال اکسایتون<sup>۲</sup> پایین‌تر دارد. یک اکسایتون زمانی تولید می‌شود که یک فوتون به وسیله نیمه‌رسانا جذب شود. برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت رخ می‌دهد که موجب تشکیل یک حفره می‌شود. این الکترون در نوار هدایت به‌طور مؤثر جذب حفره می‌شود. انرژی جفت الکترون-حفره مقید تشکیل‌شده یا همان اکسایتون کمتر از جفت الکترون‌های غیرمقید است. آن‌ها از میان TMDها WS<sub>2</sub> را انتخاب کردند؛ زیرا دارای شکاف باندی مشابه با C<sub>2</sub>N است و تحرک حامل بار آن نیز در میان TMDها بعد از PtS<sub>2</sub> و PtSe<sub>2</sub> بسیار بالا است. C<sub>2</sub>N/WS<sub>2</sub> یک ساختار ناهمگون نوع II را تشکیل می‌دهد که منجر به جداسازی

1. Transition Metal Dichalcogenides  
 2. Exciton

PC II منتقل می‌شود، تازمانی که سطح فرمی آن‌ها به تعادل برسد؛ بنابراین، در محل اتصال سمت PC I بار مثبت دارد و سمت PC II بار منفی دارد. در نتیجه، یک میدان الکتریکی داخلی تشکیل می‌شود و خم شدن لبه نوار رخ می‌دهد. فتوالکترون‌های تولیدشده در نوار رسانایی نیمه‌هادی PC II و حفره‌های ایجادشده با نور در نوار ظرفیت نیمه‌هادی PC I از محل اتصال دو فتوکاتالیست دوباره ترکیب می‌شوند، در حالی که الکترون‌های تولیدشده با نور که به‌طور مدام تابش می‌شود، سبب تولید مجدد الکترون در PC I می‌شود و در نوار رسانایی نیمه‌هادی PC I پروتون‌ها را برای تولید هیدروژن کاهش می‌دهد و حفره‌های ایجادشده با نور در نوار ظرفیت نیمه‌هادی PC II، آب را اکسید می‌کند تا اکسیژن تولید کند؛ بنابراین، ناهمگونی‌های طرح Z می‌تواند بازده جداسازی حامل‌های نوری را بهبود بخشد و در عین حال توانایی اکسایش و کاهش کاتالیزور را حفظ کند. ساختارهای ناهمگون طرح Z، الکترون‌ها و حفره‌های مفید را حفظ می‌کند و الکترون‌ها و حفره‌های بی‌فایده را دوباره ترکیب می‌کند. از این‌رو، به‌نظر می‌رسد که طراحی ساختارهای ناهمگون طرح Z روش بهینه برای دستیابی به جداسازی مؤثر فضایی بار و ظرفیت ردوکس بالا باشد [۴۸-۴۶، ۱۱].



شکل ۱۱. طرحواره انتقال حامل بار برای اتصالات ناهمگون طرح Z [۴۶].

Figure 11. Load carrier transfer scheme for Z-design heterogeneous joints [46].

از نظر تئوری، تفاوت بین طرح Z و نوع II این است که در ناهمگونی نوع II، انتقال بار به‌وسیله اختلاف پتانسیل بین سطوح انرژی دو نوار رسانایی (CBS<sup>+</sup>) یا دو نوار ظرفیتی (VBS<sup>+</sup>) نیمه‌هادی‌ها انجام می‌شود، بنابراین قابلیت ردوکس کامپوزیت کاهش می‌یابد.

2. Fermi
3. Conduction Bands
4. Valence Bands

به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنج انتشار اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-AES) و طیف پراش انرژی (EDS) نشان داده که مهار HPW با سطح  $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$  سبب کاهش اندازه‌های بلوری به ۹/۷ نانومتر می‌شود. تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی فتوالکترون پرتو ایکس (XPS) تأیید کرده که HPW به‌عنوان پلی در انتقال الکترون از  $\text{TiO}_2$  به  $\text{In}_2\text{S}_3$  در  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$  عمل می‌کند. بررسی خواص نوری کامپوزیت‌های سنتز شده به‌وسیله طیف‌های بازتابی پراکنده UV-Vis و طیف فتولومینسانس (PL) نشان داده نقص شبکه  $\text{TiO}_2$  منجر به وجود فضای خالی اکسیژن و سطوح انرژی شده که در نتیجه  $\text{TiO}_2$  به نور مرئی پاسخ داده‌است. ناهمگونی نوع III باز ترکیب حامل‌های تولیدشده با نور را به‌طور مؤثر مهار کرده‌است. تحت تابش نور مرئی ( $\lambda \geq 400\text{nm}$ )،  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$  فعالیت تخریب فتوکاتالیستی بالاتری را در مقایسه با ایمیداکلوپیرید ( $0.82/7$ )،  $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$  ( $0.20/6$ ) و  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  ( $0.16$ ) نشان داده‌است. ثابت سرعت تخریب شبه‌مرتبه اول  $\text{HPW}/\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$  به ترتیب ۶، ۷ و ۱۳ برابر بیشتر از  $\text{HPW}/\text{TiO}_2$ ،  $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$  و  $\text{TiO}_2$  گزارش شده‌است. در این تحقیق، فتوحفره‌ها و رادیکال‌های  $\text{OH}^\cdot$  تولیدشده به‌عنوان گونه‌های فعال اصلی در فرایند تخریب معرفی شده‌است.

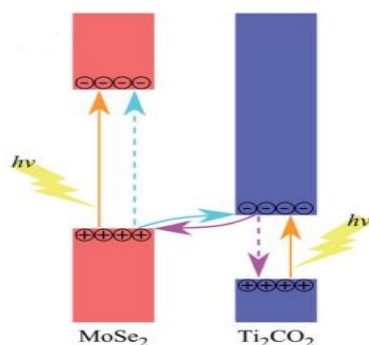
بر اساس مطالب بیان شده، پیکربندی نوار ساختار ناهمگون نوع II، به‌طور مؤثر، سازوکار انتقال بار و کارایی فتوکاتالیست را برای جداسازی فضایی حامل‌های بار ارتقا می‌دهد. علاوه بر این، بر اساس مسیرهای مهاجرت حامل، دو سازوکار فتوکاتالیستی متفاوت ظاهر می‌شود، یعنی فتوکاتالیست‌های ساختار ناهمگون را می‌توان به‌عنوان طرح نوع II و Z طبقه‌بندی کرد [۳۶، ۳۸].

#### ۴-۶ ساختار ناهمگون نوع Z

طبق طرحواره شکل (۱۱)، اندیشه شکافتن آب با فتوکاتالیست طرح Z با اتصال دو فتوسامانه را برای اولین بار بارد در سال ۱۹۷۹ ارائه کرد. دو فتوسامانه مختلف به‌وسیله واسطه ردوکس شاتل (یک جفت گیرنده/ اهداکننده، به‌عنوان واسطه‌های ردوکس رایج می‌توان از  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$ ،  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  نام برد) به هم متصل می‌شوند. هنگامی که  $\text{PC}^1$  و  $\text{PC}^2$  در تماس هستند، الکترون‌های آزاد نوار هدایت  $\text{PC}^1$  به

1. Photocatalyst

اتم‌های غیر لبه فعال، رسانایی فلزی، پایداری بالا در محدوده pH وسیع در شرایط بی‌هوازی، ویژگی‌های کاهش و اکسایش انعطاف‌پذیر و استحکام مکانیکی بالا، یک گزینه بالقوه برای شکافت آب الکتروشیمیایی در نظر گرفته می‌شود. طبق تحقیقات نظری نیز، مکسین‌ها نامزدهای ایده‌آلی برای شکافت آب هستند، اگرچه داده‌های تجربی کمی برای تأیید این موضوع وجود دارد [۵۱، ۵۲].  
 $Ti_2CO_2$  متعلق به مواد دوبعدی از کاربدهای فلزات واسطه (مکسین‌ها) است. طبق تحقیق موجود در سال ۲۰۲۱- همان‌طور که در شکل (۱۲) نشان داده شده است- ساختارهای نواری نشان می‌دهد که این پیوند ناهمگون یک فتوکاتالیست با طرح Z مستقیم برای شکافت آب با  $Ti_2CO_2$  و  $MoSe_2$  است که به ترتیب به عنوان فتوکاتالیست‌های واکنش تولید هیدروژن ( $RRPC^+$ ) و واکنش تولید اکسیژن ( $ORPC^+$ ) عمل می‌کند و برای جداسازی الکترون-حفره مفید است.



شکل ۱۲. الگوی مسیر انتقال حامل نوری برای ناهمگونی  $MoSe_2/Ti_2CO_2$  [۳۸].

Figure 12. Optical carrier transport path pattern for  $MoSe_2/Ti_2CO_2$  heterojunction [38].

چنان که در شکل (۱۳) مشاهده می‌شود، حفره‌های القاشده با نور روی نوار ظرفیت فتوکاتالیست واکنش کاهش و الکترون‌های روی نوار هدایت فتوکاتالیست واکنش اکسایش حفظ می‌شود، درحالی‌که الکترون‌های تولیدشده بر روی نوار هدایت  $ORPC$  با حفره‌های روی نوار ظرفیت  $RRPC$  دوباره ترکیب می‌شود و یک مسیر انتقال الکترون Z شکل را تشکیل می‌دهد. علاوه بر این، نوار هدایت  $Ti_2CO_2$  حدود ۰/۱۷ الکترون‌ولت بالاتر از نوار ظرفیت  $MoSe_2$  است که

درحالی‌که، در طرح Z، الکترون‌های نوار هدایت و حفره‌های نوار ظرفیت بانرژی کم با هم ترکیب می‌شوند، بنابراین حفره‌ها و الکترون‌های رسانا با ظرفیت اکسایش و کاهش نسبتاً بالا ذخیره می‌شوند [۴۹].

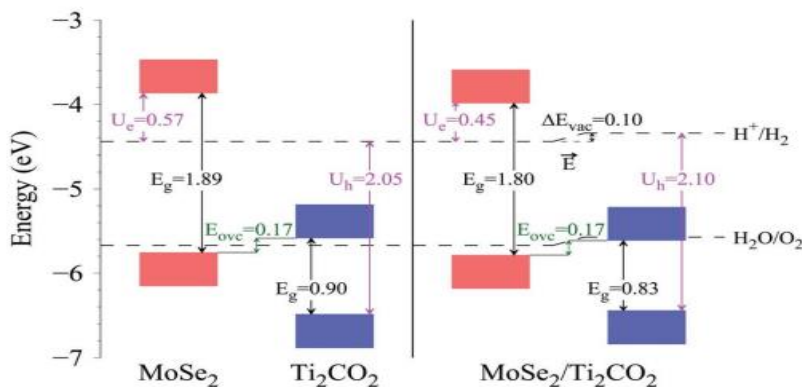
#### ۴-۶-۱ فتوکاتالیست‌های ساختار ناهمگون نوع Z

$TiO_2$  و  $g-C_3N_4$  به دلیل ماهیت ساختار گاف انرژی خود قادر به تشکیل ساختارهای ناهمگون نوع II هستند. بر طبق مطالعه‌ای در سال ۲۰۲۱ کامپوزیت‌های  $g-C_3N_4/TiO_2$ ، به عنوان فتوکاتالیست‌های قوی و کارآمد برای تخریب نوری یک نوع آنتی‌بیوتیک در زمینه تصفیه فاضلاب بهره‌برداری شده است. یک نانوکامپوزیت با طرح Z متشکل از نانومیله‌های  $TiO_2$  و  $g-C_3N_4$  برای تخریب نوری سیپروفلوکساسین (CIP)، یک آنتی‌بیوتیک فلوروکینولون مورد استفاده برای درمان عفونت باکتریایی) سنتز شده است. برای ساختارهای ناهمگون  $g-C_3N_4/TiO_2$  معمولی نوع II، فتوحفره‌های تولیدشده در نوار ظرفیت  $TiO_2$  به نوار ظرفیت  $g-C_3N_4$  منتقل می‌شود، درحالی‌که الکترون‌های تولیدشده در نوار رسانایی  $g-C_3N_4$  به نوار رسانایی  $TiO_2$  انتقال می‌یابد. ساختارهای طرح Z ناهمگون  $g-C_3N_4/TiO_2$ ، نوار ظرفیت  $g-C_3N_4$  به عنوان یک گیرنده برای به دام انداختن الکترون‌های منتقل شده از نوار رسانایی  $TiO_2$  عمل می‌کند. حفره‌ها و رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) نقش کلیدی در تخریب آنتی‌بیوتیک‌های CIP ایفا می‌کند. ادعا شده که ساختار ناهمگون طرح Z  $g-C_3N_4/TiO_2$  با ۳۰ درصد وزنی  $g-C_3N_4$  حذف ۹۳/۴٪ CIP را در ۶۰ دقیقه نشان داده و نرخ تخریب نوری CIP ساختار ناهمگون تحت تابش نور خورشید شبیه‌سازی شده به ترتیب حدود ۲/۳ و ۷/۵ برابر بیشتر از پودر  $TiO_2$  و نانوصفحات  $g-C_3N_4$  بوده است [۵۰].

کاتالیزورهای دوبعدی مبتنی بر فلزات غیر نجیب، مانند دی‌سولفید مولیبدن و نیتريد کربن خواص کاتالیزوری مؤثری نسبت به واکنش تولید هیدروژن از خود نشان می‌دهند؛ اما این مواد نیمه‌هادی انتقال بار را محدود می‌کنند. علاوه بر این، مکان‌های فعال کاتالیزوری این مواد به لبه‌ها محدود می‌شود، درحالی‌که اتم‌های درون صفحه از نظر کاتالیزوری خنثی است. در گروه کاتالیزورهای دوبعدی، مکسین‌ها<sup>۱</sup> به دلیل مکان‌های کاتالیزوری کافی، سینتیک‌های انتقال بار، یعنی

1. Mxene

2. Reduction Reaction Photocatalyst  
 3. Oxidation Reaction Photocatalyst



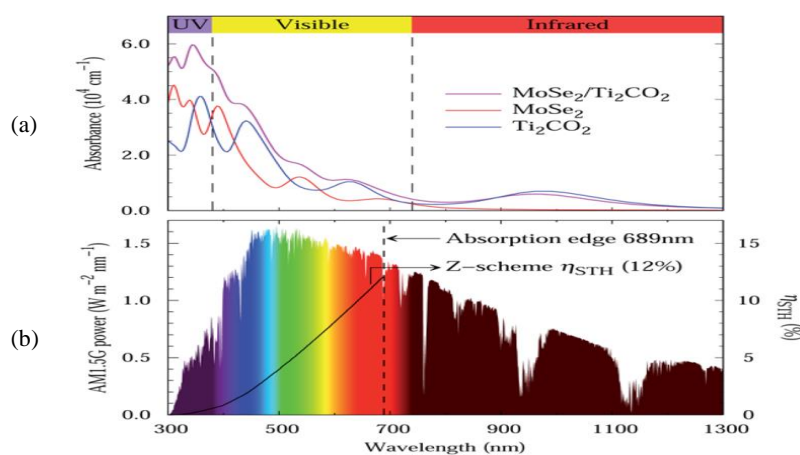
شکل ۱۳. هم‌ترازی لبه‌های نواری تک‌لایه‌های  $\text{MoSe}_2$  و  $\text{Ti}_2\text{CO}_2$  مستقل و همچنین اتصال ناهمگون  $\text{MoSe}_2/\text{Ti}_2\text{CO}_2$  [۳۸].

Figure 13. Alignment of band edges of independent  $\text{MoSe}_2$  and  $\text{Ti}_2\text{CO}_2$  monolayers as well as heterogeneous  $\text{MoSe}_2/\text{Ti}_2\text{CO}_2$  junctions [38].

است. حد بالای راندمان تبدیل انرژی خورشیدی به هیدروژن پیش‌بینی شده از نظر تئوری به ۱۲٪ می‌رسد (شکل (۱۴-ا) که بالاتر از پیش‌بینی‌های نظری ۱۰/۵٪ و ۹/۳٪ به ترتیب برای فتوکاتالیست‌های طرح  $\text{MoSe}_2/\text{SnSe}_2$  و  $\text{WSe}_2/\text{SnSe}_2$  است. این نتایج هم‌چنین قابل مقایسه با راندمان تجربی گزارش شده ۱۳٪ به دست آمده در سلول‌های خورشیدی حساس شده است. به علاوه، راندمان پیش‌بینی شده تبدیل انرژی خورشیدی به هیدروژن از معیار لازم ۱۰ درصد برای کاربردهای تجاری فراتر می‌رود که آن را به یک گزینه مطلوب فتوکاتالیست برای تولید هیدروژن تبدیل می‌کند [۳۸، ۵۳].

منجربه مهاجرت سریع حامل‌های القاشده با نور بین نوار هدایت  $\text{Ti}_2\text{CO}_2$  و نوار ظرفیت  $\text{MoSe}_2$  می‌شود.

جذب نور یک شاخص حیاتی برای ارزیابی فتوکاتالیست‌ها است. ارزیابی این شاخص برای پیوند ناهمگون  $\text{MoSe}_2/\text{Ti}_2\text{CO}_2$  در شکل (۱۴-ب) ارائه شده است. منطقه جذب نور ترجیحی برای تک‌لایه  $\text{MoSe}_2$  در محدوده نور مرئی و فرابنفش قرار دارد. با بهره‌مندی از گاف انرژی کوچک‌تر تک‌لایه  $\text{Ti}_2\text{CO}_2$ ، جذب نور آن می‌تواند به ناحیه نور فروسرخ نزدیک گسترش یابد. بر این اساس، ناهمگونی  $\text{MoSe}_2/\text{Ti}_2\text{CO}_2$  جذب نور مناسبی را در نواحی نور فروسرخ نزدیک، مرئی و فرابنفش نشان می‌دهد. این میزان جذب نور نشان‌دهنده راندمان بالای تبدیل انرژی خورشیدی به هیدروژن



شکل ۱۴. (a) محاسبه طیف جذب نوری تک‌لایه‌های آزاد  $\text{MoSe}_2$  و  $\text{Ti}_2\text{CO}_2$  و همچنین اتصال ناهمگون  $\text{MoSe}_2/\text{Ti}_2\text{CO}_2$ . (b) چگالی توان انرژی خورشیدی AM 1.5G و راندمان تئوری خورشید به هیدروژن در بازده کوانتومی ۱۰۰٪ پیش‌بینی شده است [۵۳].

Figure 14. (a) Calculation of the optical absorption spectra of free  $\text{MoSe}_2$  and  $\text{Ti}_2\text{CO}_2$  monolayers as well as the  $\text{MoSe}_2/\text{Ti}_2\text{CO}_2$  heterogeneous junction. (b) The AM 1.5G solar power density and the theoretical solar efficiency to hydrogen are predicted at 100% quantum efficiency [53].

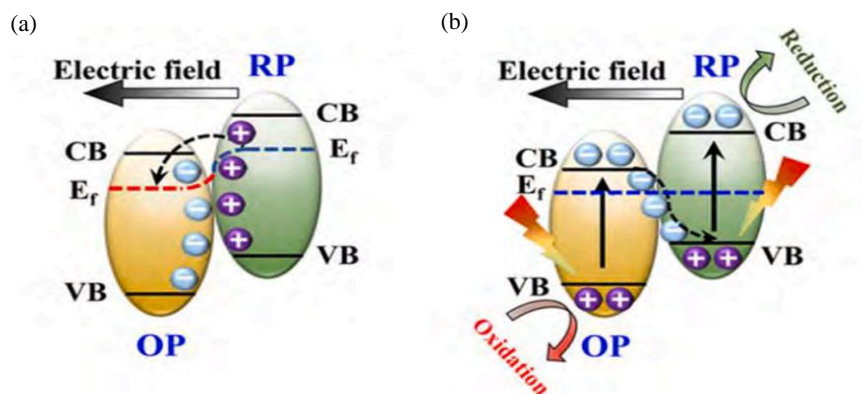
## ۵-۶ ساختار ناهمگون نوع S

در سال ۲۰۱۹ یک مفهوم کاملاً جدید از سامانه ناهمگون طرح S با ترتیب مرحله‌ای<sup>۱</sup> گزارش شده است (شکل (۱۵-a)). به طور خاص، یک سامانه فتوکاتالیستی طرح S از یک نیمه‌هادی کاهشی و یک نیمه‌هادی اکسایشی تشکیل شده است. میدان الکتریکی داخلی (IEF<sup>۲</sup>) که در رابط بین نیمه‌هادی‌های مختلف به منظور یکسان شدن سطوح فرمی ایجاد می‌شود، کلید دستیابی به مهاجرت کارآمد حامل بار تولیدشده با نور است. تحت تابش نور، این میدان الکتریکی داخلی می‌تواند انباشت فتوالکترون‌های تولیدشده را در نیمه‌رسانای کاهش و فتوحفره‌های تولیدشده در نیمه‌رسانای اکسایش هدایت کند، از ترکیب مجدد آن‌ها جلوگیری کند و موجب بهینه‌سازی قابلیت ردوکس شود. به طور هم‌زمان، حامل‌های بار تولیدشده نوری با قابلیت ضعیف اکسایش و کاهش دوباره ترکیب می‌شوند (شکل (۱۵-b)). واضح است این پیکربندی نه تنها می‌تواند توانایی ردوکس قابل توجه سامانه را افزایش دهد، بلکه مشکل بازترکیب بارها را نیز سرکوب کند. کانال انتقال بار در چنین فتوکاتالیست ناهمگونی دارای «ترتیب مرحله‌ای» در دیدگاه ماکروسکوپی است [۳۳، ۳۵].

بر اساس برتری‌ها و سازوکارهای فتوکاتالیست‌های ناهمگون، فتوکاتالیست‌های پیوند ناهمگون مبتنی بر CdS در سال‌های اخیر به طور گسترده مطالعه شده است. فتوکاتالیست‌های ناهمگون نوع II مبتنی بر CdS که به تازگی توسعه یافته، عبارت است از:

## ۷. فتوکاتالیست‌های تحت تابش نور مرئی

کارایی یک فتوکاتالیست به شدت به توانایی آن در دریافت انرژی نور بستگی دارد. برانگیختن یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت فقط می‌تواند با فاصله نوار مناسب تحت منابع نوری خاص رخ دهد. فاصله نوار مناسب برای دریافت نور مرئی باید حدود ۲ تا ۲/۲ الکترون‌ولت باشد. همان‌طور که گفته شد، از بین نواحی طول‌موج نور خورشید بخش زیادی مربوط به پرتوهای مرئی است و بنابراین، دریافت نور مرئی برای بهبود راندمان تبدیل انرژی بسیار حیاتی است [۱۱، ۵۵]. در ادامه به چند فتوکاتالیست موفق در زمینه شکافت آب با نور مرئی می‌پردازیم.



شکل ۱۵. (a) طرح S قبل از روشنایی نور و (b) طرح S در زیر نور [۵۳].

Figure 15. (a) S pattern before illumination and (b) S pattern under illumination [53].

1. Step-Scheme  
 3. Two Dimension

2. The Built-in Electric Field  
 4. Zero Dimension

جدول ۲. فعالیت‌های نوری فتوکاتالیست‌های مبتنی بر CdS [۵۴].

Table 2. Optical activities of CdS-based photocatalysts [54].

Photocatalysts	Cocatalysts	Heterojunction	Sacrificial Agent	Light Source	Photoactivity (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
CdS/MoS <sub>2</sub>	-	Type-II	Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	300 W Xe lamp (λ > 420 nm)	4.65
CdS/NiSe <sub>2</sub>	-	Type-II	Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	300 W Xe lamp (λ > 420 nm)	167.1
TiO <sub>2</sub> /Au/CdS	-	Type-II	Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	300 W Xe lamp (λ > 420 nm)	0.67
TiO <sub>2</sub> /CdS	Pt	Type-II	Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	300 W Xe lamp (λ > 420 nm)	4.474
CdS/Au/N-TiO <sub>2</sub>	-	Z-scheme	Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	750W Xe arc lamp (λ > 400 nm)	0.45
CdS/CoS <sub>x</sub>	-	Z-scheme	Lactic acid	300 W Xe lamp (λ > 420 nm)	9.47
CdS/Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	Pt	Z-scheme	Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	300 W Xe lamp (λ > 420 nm)	7.37
CdS/CuMOF	-	S-scheme	Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5 W LED lamp (λ > 420 nm)	0.402
CdS/MoO <sub>3-x</sub>	-	S-scheme	Lactic acid	350 W Xe lamp	7.44
CdS/W <sub>18</sub> O <sub>49</sub>	-	S-scheme	Lactic acid	Visible light	5.9
0D CdS/2D CdS	-	Type-I	Lactic acid	150 W Xe lamp (AM 1.5G)	87.73

بار CoP/3DOM-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au در نهایت به تولید هیدروژن فتوکاتالیستی زیاد (۱/۱۸۲۰) میکرومول در ساعت در گرم) و مقادیر بالای AQE (۲۷/۶) درصد در ۴۳۵ نانومتر و ۲۹/۹٪ در ۵۵۰ نانومتر) منجر شود.

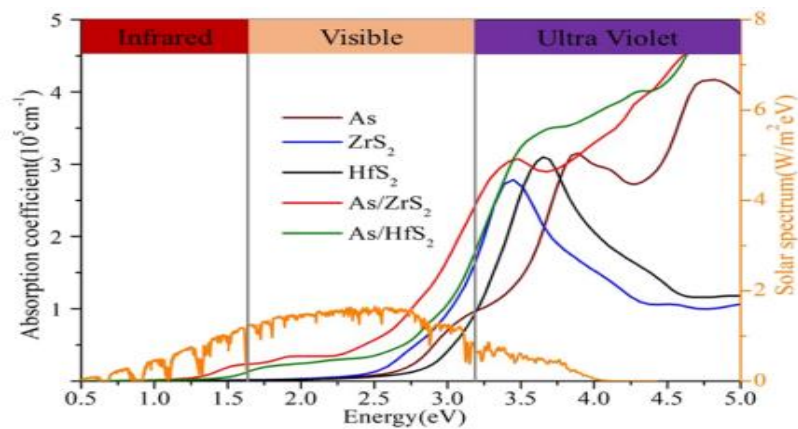
یوچی‌بای و همکارانش [۵۸] ساختارهای ناهمگون ZrS<sub>2</sub> (HfS<sub>2</sub><sup>+</sup>)/As دوبعدی را به‌عنوان فتوکاتالیست‌های مستقیم طرح Z براساس شبیه‌سازی‌های تئوری عملکرد چگالی (DFT) پیشنهاد کردند. تک‌لایه‌های As، ZrS<sub>2</sub> و HfS<sub>2</sub> دارای شکاف‌های نوار تقریباً ۲ الکترون‌ولت هستند که نشان‌دهنده جذب نور مرئی است. باین‌حال، تک‌لایه‌های As و ZrS<sub>2</sub> (HfS<sub>2</sub>) تنها می‌توانند به‌ترتیب برای واکنش تولید هیدروژن (HER) و واکنش تولید اکسیژن (OER) مناسب باشند. موقعیت VBM تک‌لایه As نزدیک به موقعیت CBM تک‌لایه‌های ZrS<sub>2</sub> (HfS<sub>2</sub>) است که امکان ساخت فتوکاتالیست‌های طرح Z را برای شکافت آب نشان می‌دهد. براساس نتایج شکل (۱۶)، ضرایب جذب ساختار ناهمگون As/ZrS<sub>2</sub>(HfS<sub>2</sub>) و CMs<sup>+</sup> (تک‌لایه‌های تشکیل‌دهنده) محاسبه شده‌است.

سو و همکاران [۵۶] پیوندهای ناهمگون طرح S (S-scheme) را با g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> تقویت‌شده با S (SCN) و MoS<sub>2</sub> تقویت‌شده با N (NMS) را به‌کمک یک روش پلیمریزاسیون تراکمی حرارتی یک‌مرحله‌ای در اتمسفر آرگون با استفاده از تیواوره و آمونیوم تتراتیومولیدات به‌عنوان مواد اولیه ساختند. NMS/SCN آماده‌شده با مقدار ۱۹/۳ درصد وزنی از NMS بالاترین فعالیت فتوکاتالیستی را نشان داد. در مدت ۴ ساعت نوردهی، نرخ تولید هیدروژن آن به ۶۵۸/۵ میکرومول در گرم در ساعت رسید که به‌ترتیب حدود ۲۳ و ۳۸ برابر بیشتر از SCN تنها (۲۸/۸ میکرومول در گرم در ساعت) و NMS تنها (۱۷/۴ میکرومول در گرم در ساعت) بود.

در تحقیقی دیگر لین و همکاران [۵۷]، یک فتوکاتالیست کارآمد را که با کاتالیست‌های کمکی دوگانه ارتقا یافته، از راه بارگذاری جداگانه نانوذرات طلا و نانوصفحات CoP بر روی سطح داخلی و خارجی چارچوب درشت متخلخل مرتب‌شده سه‌بعدی (3DOM) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> توسعه دادند تا به‌طور چشم‌گیری انتقال منظم بارها را تسهیل کند. عملکرد هم‌افزایی اثر موقعیت مکانی کاتالیست‌های کمکی دوگانه و فاصله انتقال بار بهینه، موجب شده تا تولید و انتقال

2. Hafnium Disulfide  
3. Constituent Monolayers

1. Three-Dimensional Ordered Macroporous



شکل ۱۶. محاسبه ضرایب جذب نوری  $As/ZrS_2(HfS_2)$  [۵۸].

Figure 16. Calculation of optical absorption coefficients of  $As/ZrS_2(HfS_2)$  [58].

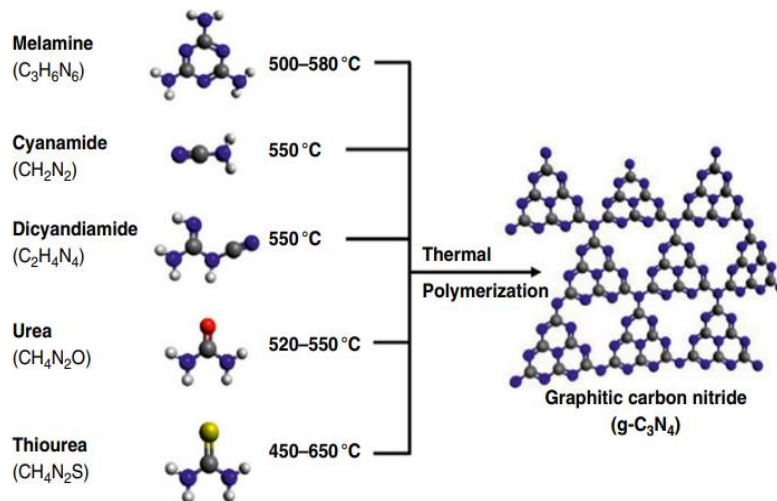
علاوه بر این، جذب نوری مناسب (حدود ۴۶۰ نانومتر) و موقعیت باند هدایت مناسب (حدود ۱/۴- ولت) را ایجاد و آن را به یک گزینه مناسب برای واکنش تولید هیدروژن فتوکاتالیستی از راه شکافت آب می‌کند.  $g-C_3N_4$  دارای خواص سطحی ویژه، پایداری حرارتی بالا تا دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و پایداری شیمیایی بالا است. این ماده با تجزیه حرارتی پیش‌سازهای آلی غنی از نیتروژن مانند تجزیه حرارتی مستقیم ملامین، اوره یا تیواوره، در یک جو خودکنترل و هم‌چنین مواد اولیه دیگری نظیر دی‌سیانامید یا سیانامید، تحت یک جو بی‌اثر در حدود ۵۵۰ درجه سلسیوس تهیه می‌شود. الگوی کلی فرایند سنتز در شکل (۱۷) نشان داده شده است. روش دقیق سنتز  $g-C_3N_4$  در مقالات مختلف بحث شده است. باین‌حال،  $g-C_3N_4$  از برخی کاستی‌های ذاتی مانند جداسازی ناکارآمد جفت بار، فعالیت واکنشی خفیف، و سطح ویژه کم (SSAs) رنج می‌برد. بنابراین، یافتن رویکردهای مناسب برای افزایش عملکرد شکافت آب

فتوکاتالیستی مواد مبتنی بر  $g-C_3N_4$  بسیار مهم است [۹، ۵۹، ۶۰]. برای غلبه بر این محدودیت‌ها و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی  $g-C_3N_4$ ، تلاش‌های زیادی از جمله تنظیم ریخت‌شناسی، تقویت با فلزات و نافلزات و اصلاح گروه‌های عاملی و غیره انجام شده است. همان‌طور که در شکل (۱۸) نشان داده شده است، فرایند کلی فتوکاتالیستی  $g-C_3N_4$  به‌طور کلی سه مرحله را دنبال می‌کند: (۱) الکترون‌های حالت پایه در فتوکاتالیست‌های  $g-C_3N_4$  با نور تابش شده برای تولید الکترون‌ها و حفره‌ها برانگیخته می‌شود، (۲) انتقال بارهای ناشی از نور از داخل  $g-C_3N_4$  به‌سطح آن رخ می‌دهد، (۳) بارهای ناشی از نور، واکنش‌های ردوکس را در

بر این اساس، ضرایب جذب ساختار ناهمگون  $As/ZrS_2(Hf)$  به‌طور متوسط  $10^5 (cm^{-1})$  است و بزرگ‌تر از ضرایب جذب تک‌لایه‌های  $As$  و  $ZrS_2$  در کل طیف خورشیدی است. علاوه بر این، لبه‌های جذب ساختارهای ناهمگون  $As/ZrS_2(HfS_2)$  به ناحیه نور فرورسرخ نزدیک گسترش می‌یابد. در میان آن‌ها، ساختار ناهمگون  $As/ZrS_2$  به دلیل کوچک‌ترین فاصله نوار، قوی‌ترین جذب نوری را در محدوده نور مرئی دارد. این یافته نشان می‌دهد که ساخت ساختارهای ناهمگون  $As/ZrS_2(HfS_2)$  می‌تواند از انرژی خورشیدی به‌طور مؤثرتری در مقایسه با CMs استفاده کند. علاوه بر این، برای سامانه‌های دارای طرح Z مستقیم، راندمان نظری تبدیل انرژی خورشیدی به هیدروژن (STH) ساختارهای ناهمگون  $As/ZrS_2$  و  $As/HfS_2$  هر دو حدود ۶٪ است. از این‌رو، ساختارهای ناهمگون  $As/ZrS_2(HfS_2)$  ممکن است به‌عنوان یک فتوکاتالیست کارآمد بالقوه برای شکافت آب در نظر گرفته شود.

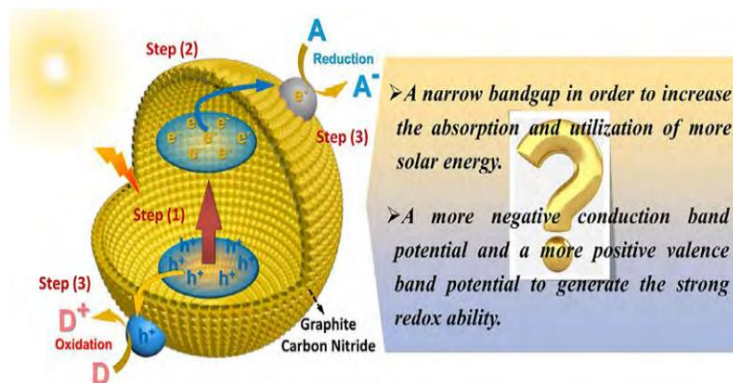
$g-C_3N_4$ ، یک نیمه‌هادی پلیمری (گاف انرژی ۲/۷ الکترون‌ولت)، دارای ساختار لایه‌ای است که یکی دیگر از مواد دوبعدی کارآمد برای جامعه علمی است. تاریخچه  $g-C_3N_4$  با ارائه شکل اولیه خربزه‌ای<sup>۱</sup> به‌دست برزیلوس<sup>۲</sup> به سال ۱۸۳۴ برمی‌گردد. باین‌حال، در سال ۲۰۰۹ وانگ و همکارانش دریافتند که کربن نیترید گرافیتی ( $g-C_3N_4$ ) می‌تواند برای شکافت آب فتوکاتالیستی با کمک تابش نور مرئی استفاده شود. در مقایسه با نیمه‌هادی‌های معدنی،  $g-C_3N_4$  دارای برتری‌های سنتز آسان، ساختار نوار سبز و انعطاف‌پذیر است.

1. Melon  
2. Berzelius



شکل ۱۷. طرحواره‌ای از فرایندهای سنتز  $g-C_3N_4$  [۶۰].

Figure 17. Schematic of the synthesis processes of  $g-C_3N_4$  [60].

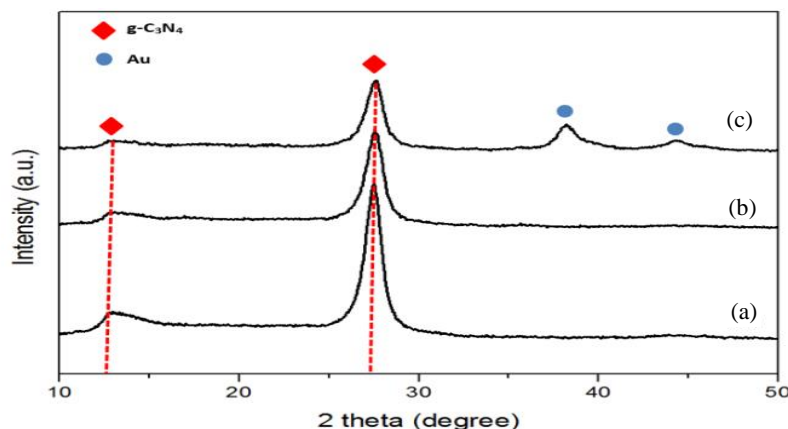


شکل ۱۸. مراحل اصلی واکنش‌های فتوکاتالیستی بر روی فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی  $g-C_3N_4$  [۶۱].

Figure 18. Main steps of photocatalytic reactions on  $g-C_3N_4$  semiconductor photocatalysts [61].

به‌طور هم‌زمان مرتفع کند [۶۱]. به‌تازگی در تحقیقی، به‌منظور صحت راندمان فتوکاتالیست‌ها از دو راه‌برد اکسایش سطحی برای افزایش سطح ویژه کربن نیتريد گرافیتی و هم‌چنین کربن نیتريد گرافیتی تقویت‌شده با ذرات پلاسمونیک طلا به‌طور هم‌زمان استفاده شده‌است. شکل (۱۹) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را نشان می‌دهد، در همه نمونه‌ها پیک‌های مربوط به کربن نیتريد گرافیتی در حوالی  $13/1$  و  $27/2$  درجه مشاهده می‌شود که تشکیل این فاز را در نمونه‌ها تأیید می‌کند. طیف ج، نمونه‌های پوشش‌شده با ذرات طلا دارای دو پیک در  $38/1$  و  $44/2$  درجه است که نشان‌دهنده فاز بلوری طلا در نمونه‌ها است و رسوب‌دهی موفق این ذرات را اثبات می‌کند [۶۲].

سطح  $g-C_3N_4$  آغاز می‌کند. براساس مرحله (۱)، یک شکاف باند باریک منجر به محدوده جذب بزرگی از نور تابش شده می‌شود. باین‌حال، مرحله (۳) نشان می‌دهد که یک پتانسیل CB منفی‌تر و یک پتانسیل VB مثبت‌تر برای هدایت واکنش‌های کاتالیزوری سطح در ترمودینامیک ضروری است؛ بنابراین، برای یک فتوکاتالیست تک‌جزئی غیر ممکن است که به‌طور هم‌زمان دارای یک باند باریک و توانایی‌های ردوکس قوی باشد. علاوه بر این، برای فتوکاتالیست‌های تک‌جزئی  $g-C_3N_4$ ، دست‌یابی به جداسازی فضایی بارهای تولیدشده با نور نیز چالش بزرگی است. راه‌بردهای اصلاحی مختلفی برای  $g-C_3N_4$  پیشنهاد شده‌است، هرچند تنها ساخت پیوندهای ناهمگون مبتنی بر  $g-C_3N_4$  با دو یا چند ماده نیمه‌رسانا می‌تواند همه نگرانی‌های ذکرشده در بالا را



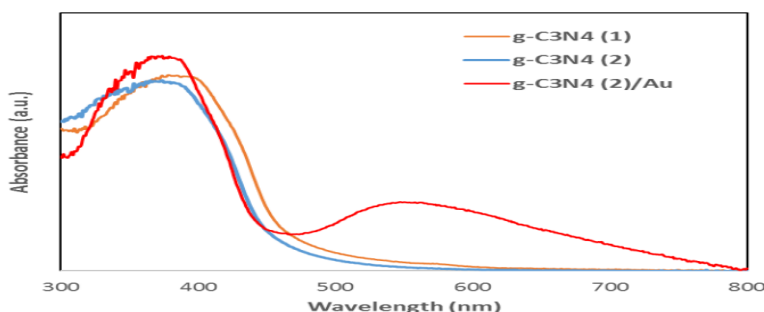
شکل ۱۹. الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای (a) کربن نیتريد گرافیتی یک مرحله عملیات حرارتی شده، (b) کربن نیتريد گرافیتی دومرحله عملیات حرارتی شده و (c) کربن نیتريد گرافیتی دومرحله عملیات حرارتی شده پوشش داده شده با نانوذرات طلا [۶۲].

Figure 19. X-ray diffraction patterns of powders of (a) one-step heat-treated graphitic carbon nitride, (b) two-step heat-treated graphitic carbon nitride, and (c) two-step heat-treated graphitic carbon nitride coated with gold nanoparticles [62].

حرارتی شده ۲۵۹ میکرومول بر ساعت بر گرم، گاز هیدروژن تولید کرده است، درحالی که میزان گاز هیدروژن تولیدی نمونه پس از دو مرحله عملیات حرارتی به ۶۲۸ میکرومول بر ساعت بر گرم افزایش یافته است. تغییر در خواص فتوکاتالیستی ممکن است به دو دلیل رخ داده باشد؛ اول این که افزایش سطح ویژه نمونه ها سبب می شود تا مکان هایی که هیدروژن کم می شود، افزایش یابد. عامل دیگر تغییرات گاف انرژی و همچنین قدرت پتانسیل کاهش و اکسایش نمونه ها است. فعالیت فتوکاتالیستی نمونه دوبار عملیات حرارتی شده، پس از ورود نانوذرات طلا بر روی سطح سبب افزایش تولید گاز هیدروژن به حدود ۱۱۲۸ میکرومول بر ساعت بر گرم شده است. براساس نتایج طیفسنجی UV-Vis، حضور نانوذرات طلا، باعث بهبود جذب نور در محدوده مرئی می شود که به معنای بهبود کارایی فتوکاتالیستی نمونه ها است [۶۲].

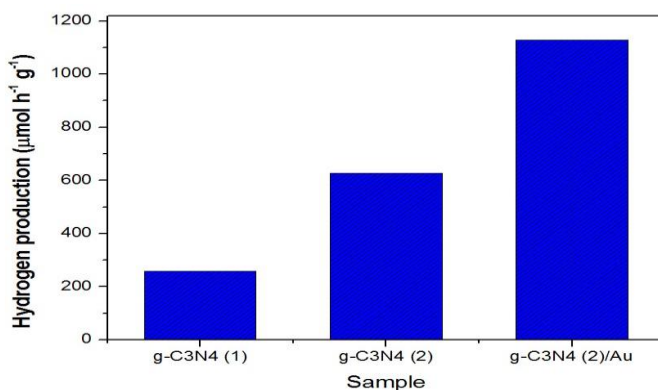
چنان که در شکل (۲۰) دیده می شود، طیفسنجی UV-Vis نشان می دهد که هر سه نمونه دارای یک لبه جذب در محدوده نور مرئی هستند. ادعا شده که افزایش اندک گاف انرژی و درمقابل، بیشتر شدن قدرت کاهش الکترون ها و کاهش بازترکیب الکترون - حفره به علت ورقه ورقه شدن کربن نیتريد رخ داده است. علاوه بر این، قدرت اکسیدکنندگی حفره نیز افزایش می یابد. همچنین لبه جذب نمونه دوبار عملیات حرارتی شده، پس از پوشش دهی با نانوذرات طلا همانند دو نمونه دیگر است؛ اما به علت پدیده رزونانس پلاسمونیک سطحی نانوذرات طلا - همان طور که مشاهده می شود - یک منطقه جذب در محدوده نور مرئی ۵۰۰ تا ۶۵۰ نانومتر ایجاد شده است [۶۲].

شکل (۲۱) کارایی فتوکاتالیستی نمونه ها را در تولید هیدروژن نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، نمونه یک بار عملیات



شکل ۲۰. طیف های UV-Vis از نمونه های تولیدی در شرایط مختلف [۶۲].

Figure 20. UV-Vis spectra of samples produced under different conditions [62].



شکل ۲۱. خاصیت فتوکاتالیستی نمونه‌های مختلف برای تولید گاز هیدروژن تحت نور خورشید شبیه‌سازی شده [۶۲].

Figure 21. The photocatalytic properties of different samples for hydrogen gas production under simulated sunlight [62].

نوار رسانایی منتقل می‌شود. فاصله بین دو نوار ظرفیت و رسانایی باید برای جذب نور خورشید مناسب باشد و توانایی جداسازی الکترون‌ها و حفره‌ها را نیز داشته‌باشد تا به تولید هیدروژن کمک کند. در این مقاله مروری، عوامل اثرگذار بر طراحی و ساخت فتوکاتالیست‌ها معرفی شد. به‌طور کلی این عوامل شامل استفاده از یک عامل فداشونده برای جلوگیری از بازترکیبی الکترون-حفره، کاهش اندازه ذرات برای کاهش فاصله الکترون-سطح و همچنین افزایش مکان‌های فعال کاتالیزوری در سطح نیمه‌هادی و ایجاد اتصال ناهمگون برای افزایش طول عمر فتوالکترون-حفره‌های تولیدشده است. همچنین، ذرات ساخته‌شده با اندازه نانو فعالیت بهتری را به‌عنوان یک فتوکاتالیست نور مرئی درمقایسه با ذرات بانداژه درشت نشان داد.

در جدول (۳)، تعدادی از فتوکاتالیست فعال تحت نور مرئی معرفی شده‌است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، کاتالیست‌های کمکی و همچنین میزان بازده کوانتومی ظاهری آن‌ها نیز مشخص شده‌است.

#### ۸. نتیجه‌گیری

تلاش‌های زیادی در زمینه شکست آب فتوکاتالیستی انجام شده و پیشرفت‌های قابل توجهی در چنددهه گذشته مشاهده شده‌است. در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در شکست فتوکاتالیستی آب از نظر مواد جاذب نور توسعه‌یافته جدید، ساختار مناسب برای جداسازی و انتقال بار نوری بررسی شده‌است. شکافت فتوکاتالیستی آب یکی از روش‌های تولید هیدروژن است. در این روش، زمانی که فتوکاتالیست تحت انرژی نور خورشید قرار می‌گیرد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به

جدول ۳. فعالیت تولید هیدروژن فتوکاتالیست‌ها تحت تابش نور مرئی [۲۱].

Table 3. Hydrogen production activity of photocatalysts under visible light irradiation [21].

semiconductor	Co-Catalyst	Bandgap (ev)	H <sub>2</sub> activity ( $\mu\text{mol/h}$ )	AQY(%)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	CoO <sub>x</sub>	2.8	8.5	0.3 at 405 nm
C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C-dots	-	2.74	46	16 at 420 nm
GaN:Mg/InGaN	Rh/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.22	38	12.3 at 400 nm
(Zn <sub>0.18</sub> Ga <sub>0.82</sub> )(N <sub>0.82</sub> O <sub>0.18</sub> )	Rh <sub>2-y</sub> Cr <sub>y</sub> O <sub>3</sub>	2.64	927	5.9 at 420 nm
Bi <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	RuO <sub>2</sub>	2.5	17	3.2 at 420 nm
Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> /KTaO <sub>3</sub>	Rh/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	$6 \times 10^{-3}$	0.25 at 400 nm
LaMg <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> O <sub>2</sub> N	RhCrO <sub>x</sub>	-	22	0.18 at 440 nm

- [7] Bie, C., Wang, L., & Yu, J. (2022). Challenges for photocatalytic overall water splitting. *Chem*, 8(7), 1567-1574.
- [8] Yan, Y., Cao, J., & Qi, J. (2022). Introduction to water splitting technologies. In J. Qi & G. Korotcenkov (Eds.), *Metal Oxides and Related Solids for Electrochemical Water Splitting* (pp. 3-24). Elsevier.
- [9] Maeda, K. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12, 237-268.
- [10] Nguyen, H. L. (2021). Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Water Splitting. *Sol. RRL*, 5(2), 2100198.
- [11] Li, Y., Li, Y.-L., Sa, B., & Ahuja, R. (2017). Review of two-dimensional materials for photocatalytic water splitting from a theoretical perspective. *Catalysis Science & Technology*, 7(3), 545-559.
- [12] He, J., Liu, P., Ran, R., Wang, W., Zhou, W., & Shao, Z. (2022). Single-atom catalysts for high-efficiency photocatalytic and photoelectrochemical water splitting: distinctive roles, unique fabrication methods and specific design strategies. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(10), 6835-6871.
- [13] Mikaeili, F., Gilmore, T., & Gouma, P.-I. (2022). Photochemical Water Splitting via Transition Metal Oxides. *Catalysts*, 12(11), 1303.
- [14] Hosseini, A., Nouri, S., Babaei, Sh. (2016). Graphene and photocatalytic applications. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 15 (87), 14-27, [In Persian].
- [15] Chen, W.-H., Lee, J. E., Jang, S.-H., Lam, S.-S., Rhee, G. H., Jeon, K.-J., & Park, Y.-K. (2022). A review on the visible light active modified photocatalysts for water splitting for hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, 46(7), 5467-5477.
- [16] Fan, W. K., & Tahir, M. (2022). Recent developments in photothermal reactors with understanding of the role of light/heat for CO<sub>2</sub> hydrogenation to fuels: A review. *Chemical Engineering Journal*, 47, 131617.
- [17] Song, T., Shang, X., & Yang, P. (2021). Bifunctional Nitrogen-Doped Carbon Dots in g C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>x</sub> Heterojunction for Enhanced Photocatalytic Water-Splitting Performance. *Langmuir*, 37(14), 4236-4247.
- [18] Cao, S., & Piao, L. (2020). Considerations for a more accurate evaluation method for photocatalytic water splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(46), 18312-18320.

از آنجایی که نیمه‌هادی‌های اکسیدهای فلزی سنتی ضعف‌های زیادی را برای فتوکاتالیست فعال نور مرئی نشان می‌دهد، فرایندهای اصلاحی مختلف و ساختارهای پیوند ناهمگون برای کاهش گاف انرژی و باز ترکیب سریع الکترون و حفره‌های تولید شده برای واکنش فتوکاتالیز آب بررسی شده‌است. در مقایسه با فتوکاتالیست‌های ناهمگون نوع II و Z، فتوکاتالیست‌های ناهمگونی طرح S فعالیت بهبود یافته‌تری را - به دلیل میدان الکتریکی داخلی و شکل خمشی لبه نوارها - نشان می‌دهد که منجر به افزایش مؤثر حامل‌های بار با ترکیب الکترون‌ها و حفره‌های غیر مفید می‌شود. فتوکاتالیست‌های دارای ساختار ناهمگون برای غلبه بر محدودیت‌های ذاتی فتوکاتالیست‌های قبلی، پیشرفت زیادی داشته‌است، تاجایی که برخی از فتوکاتالیست‌ها به نور مرئی (تا حدود ۵۰۰ نانومتر، گاف انرژی ۲/۵ الکترون‌ولت) پاسخ مناسب نشان داده‌است. پیشرفت‌های اخیر در طراحی نظری فتوکاتالیست‌های مواد دوبعدی از جمله مواد حاوی فلز، بدون فلز و مواد ناهمگون برای شکافت آب فتوکاتالیستی بسیار امیدوارکننده است. اگرچه می‌توان از راه‌بردهای خاص برای بهبود یک ویژگی خاص استفاده کرد؛ اما افزایش عملکرد کلی فتوکاتالیستی هم‌چنان یک چالش بزرگ است.

## مراجع

- [1] Osterloh, F. E., & Parkinson, B. A. (2011). Recent developments in solar water-splitting photocatalysis. *MRS Bulletin*, 36(1), 17-22.
- [2] Li, R., & Li, C. (2022). Scalable solar water splitting using particulate photocatalysts. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 33, 100577.
- [3] Bai, Y., Hippalgaonkar, K., & Sprick, R. S. (2021). Organic materials as photocatalysts for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(42), 16222-16232.
- [4] Tilley, S. D., Selloni, A., & Hisatomi, T. (2019). Preface to Special Issue of ChemSusChem—Water Splitting: From Theory to Practice. *ChemSusChem*, 12(9), 1771-1774.
- [5] Tao, X., Zhao, Y., Wang, S., Li, C., & Li, R. (2022). Recent advances and perspectives for solar-driven water splitting using particulate photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 51(6), 3561-3608.
- [6] Yan, Y., Liu, S., Jing, D., & Zhao, L. (2022). Continuous hydrogen production characteristics and environmental analysis of a pilot-scale hydrogen production system by photocatalytic water splitting. *Energy Conversion and Management*, 268, 115988.

- [19] Kampouri, S., & Stylianou, K. C. (2019). Dual-Functional Photocatalysis for Simultaneous Hydrogen Production and Oxidation of Organic Substances. *American Chemical Society*, 9(27), 4247-4270.
- [20] Kawawaki, T., Kawachi, M., Yazaki, D., Akinaga, Y., Hirayama, D., & Negishi, Y. (2022). Development and Functionalization of Visible-Light-Driven Water-Splitting Photocatalysts. *Nanomaterials*, 12(2), 344.
- [21] Nadeem, M. A., Khan, M. A., Ziani, A. A., & Idriss, H. (2021). An Overview of the Photocatalytic Water Splitting over Suspended Particles. *Catalysts*, 11(2), 2021.
- [22] Ipek, B., & Uner, D. (2020). On the Limits of Photocatalytic Water Splitting. In M. Eyvaz & E. Yüksel (Eds.), *On the Limits of Photocatalytic Water Splitting*.
- [23] Wei, Q., Yang, Y., Liu, H., Hou, J., Liu, M., Cao, F., & Zhao, L. (2018). Experimental study on direct solar photocatalytic water splitting for hydrogen production using surface uniform concentrators. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(27), 13745-13753.
- [24] Ahmadpour, T., Mehrizadeh, H., Niaiyi, A., Salari, D. (2017). An overview of the process of hydrogen production by photocatalytic splitting of water. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 15 (88), 98-111 [In Persian].
- [25] Zhang, J., Hu, W., Cao, S., & Piao, L. (2020). Recent progress for hydrogen production by photocatalytic natural or simulated seawater splitting. *Nano Research*, 13(8), 2313-2322.
- [26] Marschall, R. (2021). 50 Years of Materials Research for Photocatalytic Water Splitting. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(25), 2435-2441.
- [27] Abe, R., & Suzuki, H. (2022). Crystal and Band Engineering in Photocatalytic Materials. In *Crystalline Metal Oxide Catalysts* (pp. 273-299). Springer Nature Singapore.
- [28] Saunders, B., Wilbraham, L., Prentice, A. W., Sprick, R. S., & Zwijnenburg, M. A. (2022). The potential scarcity, or not, of polymeric overall water splitting photocatalysts. *Sustainable Energy & Fuels*, 6(9), 2233-2242.
- [29] Takata, T., Jiang, J., Sakata, Y., Nakabayashi, M., Shibata, N., Nandal, V., & Domen, K. (2020). Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity. *Nature*, 581(7807), 411-414.
- [30] Jiang, Z., Ye, Z., & Shangguan, W. (2022). Recent advances of hydrogen production through particulate semiconductor photocatalytic overall water splitting. *Front. Energy*, 16, 49-63.
- [31] Sun, L. J., Su, H. W., Liu, Q. Q., Hu, J., Wang, L. L., & Tang, H. (2022). A review on photocatalytic systems capable of synchronously utilizing photogenerated electrons and holes. *Rare Met*, 41(6), 2387-2404.
- [32] Ali, I., Imanova, G. T., Mbianda, X. Y., & Alharbi, O. M. L. (2022). Role of the radiations in water splitting for hydrogen generation. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 51, 101926.
- [33] Pratibha, Kapoor, A., & Rajput, J. K. (2022). Nanostructured materials for visible-light-driven hydrogen evolution by water splitting: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(31), 17544-17582.
- [34] Boumeriame, H., Da Silva, E. S., Cherevan, A. S., Chafik, T., Faria, J. L., & Eder, D. (2022). Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, 64, 406-431.
- [35] Wang, X., Sayed, M., Ruzimuradov, O., Zhang, J., Fan, Y., Li, X., & Low, J. (2022). A review of step-scheme photocatalysts. *Applied Materials Today*, 29, 101609.
- [36] Sharma, K., Kumar, A., Ahamad, T., Sa, B., Raizada, P., & Wang, C. (2022). Improving the redox performance of photocatalytic materials by cascade type charge transfer: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(7), 2781-2795.
- [37] Wang, G., Geng, L., Tang, W., Wang, B., Zhao, W., Zhang, W., & Zhou, T. (2020). Two dimensional CdS/ZnO type-II heterostructure used for photocatalytic water-splitting. *Nanotechnology*, 31(48), 485701.
- [38] Wang, G., Chang, J., Tang, W., Xie, W., & Ang, Y. S. (2022). 2D materials and heterostructures for photocatalytic water-splitting: A theoretical perspective. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55(29), 293002.
- [39] Jabbar, Z. H., Graimed, B. H., Issa, M. A., Ammar, S. H., Ebrahim, S. E. E., Khadim, H. J., & Okab, A. A. (2023). Photocatalytic degradation of Congo red dye using magnetic silica-coated Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>S as Type I heterojunction photocatalyst: Stability and mechanisms studies. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 153, 10751.
- [40] Kausar, F., Varghese, A., Pinheiro, D., & Sunaja Devi, K. R. (2022). Recent trends in photocatalytic water splitting using titania based ternary photocatalysts-A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(45), 22371-22402.
- [41] Insights into Photocatalysis from Computational Chemistry (2021). In J. Strunk (Ed.), *Insights into Photocatalysis from Computational Chemistry*.

- [42] Luo, X., Wang, G., Huang, Y., Wang, B., Yuan, H., & Chen, H. (2017). Two-dimensional layered CdS/C2N heterostructure for Visible-Light-Driven Photocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(41), 28216-24.
- [43] Li, Q., Pan, C., Wang, J., Wang, L. L., & Zhu, X. (2022). Rationally designed WS2/C2N layered heterostructures for enhanced photocatalytic hydrogen evolution: Interface and bandgap engineering. *Applied Surface Science*, 605, 154720.
- [44] Kumar, R., Das, D., & Singh, A. K. (2018). C2N/WS2 van der Waals type-II heterostructure as a promising water splitting photocatalyst. *Journal of Catalysis*, 359, 143-150.
- [45] Heng, H., Gan, Q., Meng, P., & Liu, X. (2017). The visible-light-driven Type III heterojunction H3PW12O40/TiO2-In2S3: a photocatalysis composite with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 51-59.
- [46] Li, J., Yuan, H., Zhang, W., Jin, B., Feng, Q., Huang, J., & Jiao, Z. (2022). Advances in Z-scheme semiconductor photocatalysts for the photoelectrochemical applications: A review. *Carbon Energy*, 4(3), 294-331.
- [47] Zhao, D., Guan, X., & Shen, S. (2022). Design of polymeric carbon nitride-based heterojunctions for photocatalytic water splitting: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(8), 3505-3523.
- [48] Lu, X. C., Lu, Y. Z., Wang, C., & Cao, Y. (2022). Efficient photoelectrodes based on two-dimensional transition metal dichalcogenides heterostructures: from design to construction. *Rare Metals*, 41(6), 1142-1159.
- [49] Zhang, H., Tian, W., Zhang, J., Duan, X., Liu, S., Sun, H., & Wang, S. (2022). Carbon nitride-based Z-scheme photocatalysts for non-sacrificial overall water splitting. *Materials Today Energy*, 23, 100915.
- [50] Zhang, X. (2022). Layered g-C3N4/TiO2 nanocomposites for efficient photocatalytic water splitting and CO2 reduction: a review. *Materials Today Energy*, 23, 100904.
- [51] Naseer S, Aamir M, Syed AS, Khan ME, Akhtar J. "Chapter19\_MXenes for energy applications". *SMART MULTIFUNCTIONAL NANO-INKS*, 475, 2023.
- [52] Tsounis, C., Kumar, P. V., Masood, H., Kulkarni, R. P., Gautam, G. S., Müller, C. R., Amal, R., & Kuznetsov, D. A. (2023). Advancing MXene electrocatalysts for energy conversion reactions: surface, stoichiometry, and stability. *Angewandte Chemie International Edition*, 62, e202210828(1-20).
- [53] Fu, C. F., Li, X., & Yang, J. (2021). A rationally designed two-dimensional MoSe2/Ti2CO2 heterojunction for photocatalytic overall water splitting: Simultaneously suppressing electron-hole recombination and photocorrosion. *Chemical Science*, 12(9), 2863-2869.
- [54] Zheng, X., Liu, Y., Yang, Y., Song, Y., Deng, P., Li, J., Liu, W., Shen, Y., & Tian, X. (2023). Recent Advances in Cadmium Sulfide-Based Photocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Renewables*, 1, 39-56.
- [55] Chen, J., Abazari, R., Adegoke, K. A., Maxakato, N. W., Bello, O. S., Tahir, M., Tasleem, S., Sanati, S., Kirillov, A. M., & Zhou, Y. (2022). Metal-organic frameworks and derived materials as photocatalysts for water splitting and carbon dioxide reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, 469, 214664.
- [56] Chen, Y., Su, F., Xie, H., Wang, R., Ding, C., Huang, J., Xu, Y., & Ye, L. (2021). One-step construction of S-scheme heterojunctions of N-doped MoS2 and S-doped g-C3N4 for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126498.
- [57] Lin, B., Li, J., Xu, B., Yan, X., Yang, B., Wei, J., & Yang, G. (2019). Spatial positioning effect of dual cocatalysts accelerating charge transfer in three dimensionally ordered macroporous g-C3N4 for photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 94-105.
- [58] Bai, Y., Zhang, H., Wu, X., Xu, N., & Zhang, Q. (2022). Two-Dimensional Arsenene/ZrS2 (HfS2) Heterostructures as Direct Z-Scheme Photocatalysts for Overall Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(8), 2587-2595.
- [59] Duarah, R., Das, P., Boruah, P. K., & Das, M. R. (2022). Chapter 5: Current Perspective on the Development of 2D Nanosheets and their Composites for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Heterogeneous Nanocatalysis for Energy and Environmental Sustainability*, 2, 95-111.
- [60] Wang, S., Zhang, J., Li, B., Sun, H., & Wang, S. (2021). Engineered graphitic carbon nitride-based photocatalysts for visible-light-driven water splitting: A review. *Energy & Fuels*, 35(9), 6504-6526.
- [61] Li, Y., Xia, Z., Yang, Q., Wang, L., & Xing, Y. (2022). Review on g-C3N4-based S-scheme heterojunction photocatalysts. *Journal of Materials Science & Technology*, 125, 128-144.
- [62] Hasanzadeh Tabrizi, A., Omid, M. (2019). Fabrication of Au/g-C3N4 nanocomposite as a photocatalyst for hydrogen gas production. *Journal of new materials*, 2(10), 67-78, [In Persian].